

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 801611 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 801611

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C09J

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 19.05.1980

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 19.05.1980

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 01.01.1981

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

23.05.1979 GB 7918031

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Tenneco Macros Ltd., TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Street, Peter Christopher Robert, TOWN UNKNOWN, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Boco IP Oy Ab, Itämerenkatu 5, 00180 Helsinki

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

Paperin liimausaineena käyttökelpoiset kemialliset yhdisteet sekä menetelmä niiden valmistamiseksi.

Kemiska sammansättningar användbara som limmedel för papper samt förfarande för framställning av dessa.

Tenneco Chemicals, Inc., New Jersey, USA

Paperin liimausaineena käyttökelpoiset,
hartsiin perustuvat kemialliset seokset
sekä menetelmä niiden valmistamiseksi
Hartsbaserade kemiska blandningar användbara som
limmedel för papper samt förfarande för fram-
ställning av dessa

Keksinnön kohteena ovat hartsiin tai hartsin ja muiden aineiden reaktiotuotteisiin perustuvat kemialliset seokset ja erikoisesti hartsista tai hartsiin perustuvien tuotteiden stabiileista dispersioista valmistetut kemialliset seokset, jotka itse esiintyvät stabiileina dispersioina. Keksinnön kohteena ovat myös keksinnön mukaisten kemiallisten seosten valmistusmenetelmät sekä menetelmät näiden kemiallisten seosten käyttämiseksi, esim. paperin liimaamiseksi.

Tunnetaan ennestään hartsien tai hartsiin perustuvien tuotteiden stabiileja dispersioita, joita on kauan käytetty varsinkin liimausaineina paperin valmistuksessa. Tässä selityksessä tarkoitetaan sanonnalla "paperi" yksinkertaisuuden vuoksi kaikenlaisia paperi-, paperikartonki- ja muita tämänkaltaisia tuotteita, joiden valmistuksessa käytetään liimausainetta selluloosa- tai muiden kuitujen yhteydessä. Paperin liimausaineita käytetään tavallisesti joko lisäämällä niitä siihen selluloosa- tai muuhun kuitumassaan, josta raina sitten muodostetaan, tai lisäämällä muodostuneen rainan pintaan. Hartsiin perustuvien liimausaineiden liimausvaikutus perustuu siihen, että muodostuu liimausaineen ja paperimassan tai -rainan selluloosa- tai muiden kuitujen välisiä sähköstaattisia sidoksia. Viime aikoina on kehitetty erittäin tehokkaita liimausaineita, joista useat eri-

tyyppiset aineet käytössä muodostavat kemiallisia sidoksia. Näitä sanotaan "reaktiivisiksi" liimausaineiksi. Paperin liimaustekniikan suuri edistyminen perustui havaintoon, että niillä reaktiotuotteilla, jotka hartsi tai tässä olevat tyydyttämättömät yhdisteet muodostavat tyydyttämättömien karboksyylihapponen tai niiden anhydridien kanssa, varsinkin maleiini- tai fumaarihapon tai maleiinihappoanhydridin kanssa on suuresti korostunut liimaustehokkuus, verrattuna sellaisiin liimausaineisiin, jotka pääasiallisesti ovat itse hartsin dispersioita. Näiden ns. "maleoitujen" hartsin reaktiotuotteiden ja muiden tämänkaltaisten liimausaineiden valmistus on suhteellisen kallista, joten niitä usein on käytetty tavanomaisten hartsidispersioiden vaikutuksen tehostamiseksi pikemminkin kuin niiden korvaamiseksi. Täten saatuja seoksia sanotaan yleisesti "tehostetuiksi liimausaineiksi".

Käytännössä kaikenlaiset paperin liimausaineet yleensä esiintyvät stabiileina dispersioina, ja ne aiheuttavat liimauksen laskeuttamalla hartsiin perustuvia tai muita materiaaleja kuitumassaan tai paperirainaan, joten liimaukseen oleellisesti liittyy stabiilin dispersion hajottaminen. Tämä voi tapahtua emulsion ja massan tai rainan välisen kosketuksen seurauksena, jolloin massa tai raina kykenee hävittämään dispersion stabiliteetin. Asianmukaista liimausta ei kuitenkaan tavallisesti saada syntymään pelkästään paperin liimausaineen ja paperimassan tai -rainan välisen kosketuksen tuloksena, vaan vaaditaan lisätyn reaktiokomponentin läsnäoloa dispersion hajottamiseksi ja liimauskomponenttien saattamiseksi halutulla tavalla laskeutumaan paperimassan tai -rainan kuiduille. Yleisin käytetty aine on alumiinisulfaatti, eli paperinvalmistajan aluna, joka vaikuttaa varsin tehokkaasti sekä happamen luonteensa takia että koska alumiini-ioni toimii tehokkaasti höytelöivänä aineena. Itse asiassa useimmat käytössä olevat liimausaineet pysyvät stabiileina selluloosakuitujen ollessa läsnä, mutta menettävät stabiilisuutensa alunan ollessa läsnä, koska aluna on paljon reaktiokykyisempi kuin selluloosa. Tämän seurauksena on paperinvalmistuksessa sovellettava huomattavan suurta ammattitaitoa massan, liimausaineen ja alunan saattamiseksi yhteen halutuun osamäärin ja sellaisissa olosuhteissa, että saavutetaan optimaalinen liimaus. Vaikeuksia voi erikoisesti esiintyä oikean alunamäärän lisäämisen yhteydessä, mikä määrä riippuu kulloinkin käsiteltävän massan luonteesta ja ominaisuuksista ja kulloinkin käytettävästä

liimausaineesta. Sen sijaan, että paperimassaan on lisättävä vähintään kahta materiaalia, nimittäin liimausainetta ja alunaa, olisi ilmeisesti huomattavan edullista voida lisätä liimausaine ja aluna, tai yleisesti kaikki massaan lisättävät materiaalit, yhdeksi ainoaksi seokseksi yhdistettyinä. Täten voitaisiin sekoitus tehdä sellaiseksi, että se sisältää sopivimmat alunamäärät käytettyjä liimausainekomponentteja varten, ja lisäksi saavutettaisiin kaikkien materiaalien tehokkain ja täten taloudellisin käyttö. Kauan on oltu sitä mieltä, että tähän varsin haluttuun tavoitteeseen ei voida päästä liimausaineiden ja alunan ominaisen sopeutumattomuuden takia lukuunottamatta mahdollisesti eräitä jonkin verran poikkeuksellisia tapauksia. Koska alunan perustehtävä on hävittää edellä mainitun stabiliteetin, ei voida olettaa, että molemmat nämä aineet voitaisiin yhdistää yhdeksi seokseksi, joka pysyisi stabiilina ja käyttökelpoisena.

Keksintö perustuu siihen yllättävään havaintoon, että monet hartsiin ja hartsin ja muiden aineiden reaktiotuotteisiin perustuvat kemialliset seokset, jotka tyypillisesti esiintyvät stabiileina vesiemulsioina, joita voidaan käyttää esim. paperin liimausaineina, läpäisevät toisen ja tähän asti odottamattoman reaktiovaiheen alunan kanssa dispersion alkuperäisen rikkoutumisen jälkeen, ja että saadun seoksen jatkuva sekoittaminen johtaa sen uuteen stabiloitumiseen uutena seoksena, joka sisältää alkuperäisen kemiallisen seoksen hartsin tai hartsien reaktiotuotteet ja alunan keskenään sopeutuvassa muodossa. Lisäksi on myös havaittu, että saatu seos on stabiili, ja että se menettää stabilisuutensa joutuessaan kosketukseen selluloosakuitujen ja muiden paperin valmistuksessa käytettyjen kuitujen kanssa. Eräs toinen merkityksellinen havainto on, että keksinnön mukaiset kemialliset seokset, joita voidaan käyttää yhdellä kertaa lisättävinä paperin liimausaineina edellä juuri selitettyjen yllätyksellisten ominaisuuksiensa ansiosta, voivat sisältää proteiinipitoisia ja muita stabiloimisaineita, jolloin keksinnön mukaisten kemiallisten seosten nämäkin esiintymismuodot voidaan saattaa menettämään stabiilisuutensa, kun ne joutuvat kosketukseen selluloosakuitujen kanssa. Näitäkin muotoja voidaan täten käyttää erittäin tehokkaina kerrallaan lisättävinä paperin liimausaineina, toisin sanoen sellaisina liimausaineina, jotka massaan tai rainaan lisättyinä toimivat ilman minkään muun materiaalin myötävaikutusta.

Keksinnön erään tunnusmerkin mukaan saadaan kemiallinen seos, joka soveltuu käytettäväksi paperin liimausaineena, joka sisältää hartsi-
komponenttia ja alunakomponenttia sekä valinnaisesti riittävän määrän stabiloimiskomponenttia seoksen pysyttämiseksi stabiilina. Hartsi-
komponentti johdetaan edullisesti tehostetusta hartsidispersiosta.

Yleisesti keksinnön mukaiset seokset ovat stabiileja ja homogeenisia seoksia, jotka on valmistettu lisäämällä alunakomponentti hartsi-
komponenttiin ja sekoittamalla näitä, jolloin hartsikomponentti tyypillisesti on dispersiona vesiväliaineessa ja alunakomponentti lisätään konsentroituna vesiliuoksena tai jopa kiinteänä jauheena, minkä jälkeen saatua seosta sekoitetaan jatkuvasti riittävän kauan sen palauttamiseksi pääasiallisesti homogeeniseen ja stabiiliin tilaan.

Keksinnön mukainen kemiallinen seos valmistetaan edullisesti yhdistämällä toisiinsa hartsikomponentti, alunakomponentti ja stabiloiva komponentti siten, että yksi tällainen komponentti lisätään kahden muun komponentin seokseen jatkuvasti sekoittaen, minkä jälkeen sekoittamista jatkaen muodostuneen kolmikomponenttisen seoksen pH säädetään lisäämällä seokseen alkalia. Edullisesti alunakomponentti lisätään hartsikomponentin ja stabiloivan komponentin seokseen. GB 1501128

Hartsikomponenttina edullisesti käytetty tehostettu hartsidispersio on sopivasti hartsiin perustuva seos, joka on valittu niiden tuotteiden joukosta, joita hakija markkinoi käyttämällä rekisteröityjä tavaramerkkejä "Bewoid", "Bumal" ja "Roscol". Keksinnön toteuttamiseksi käytetyt alkuperäiset hartsikomponentit käsittävät siis edellä mainitut tuotteet, jotka ovat osoittautuneet erittäin tyydyttäväiksi, ja joiden ominaisuudet ovat seuraavat:

- 1) "Bewoid" R40X: Tämä tuote on vapaasti valuvaa valkoista tehostetua hartsidispersiota, joka on stabiloitu kaseiinilla ja joka sisältää 40 paino-% kiinteitä aineita. Tämän tuotteen hiukkaskoko on rajoissa $0,25 \dots 1 \mu\text{m}$, Brookfield-viskositeetti on 15 ± 5 cps 20°C :ssa, happoluku on 61 ± 2 mg KOH/g ja vaahtoamisindeksi on $25 \pm 10\%$. Sen stabiliteettia osoittaa seikka, että se ei kiteydy ainakaan 100 tunnin kuluessa, kun sitä lämmitetään 55°C :ssa suljetussa putkessa.

- 2) "Bewoid" R50X: Tämä tuote on yleiseltä koostumukseltaan samanlainen kuin edellä selitetty "Bewoid" R40X, mutta se sisältää 50 paino-% kiinteitä aineita. Tämän tuotteen "Bewoid" R50X dispersiolla on sama hiukkaskokoalue, vaahtoamisindeksi ja stabiliteetti kuin tuotteella R40X, mutta tämän vastakohtana Brookfield-viskositeetti on 40 ± 10 cps 20°C :ssa ja happoluku on 77 ± 2 mg KOH/g. Molemmat nämä "Bewoid" R40X ja R50X-tuotteet valmistetaan saattamalla mäntyöljyhartsit reagoimaan paraformaldehydin kanssa käyttämällä katalysaattorina paratolueenisulfonihappoa, minkä jälkeen suoritetaan reaktio maleiinihappoanhydridin kanssa. Hartsista valmistetaan sitten dispersio kaliumlipeäliuoksen ja kaseiiniliuoksen avulla.
- 3) "Bumal" on tuote, joka esiintyy valkoisena tehostettuna hartsidisersiona, joka on tehostettu suuremmassa määrin kuin "Bewoid"-dispersio, on stabiloitu kaseiinilla ja sisältää 45 ± 5 paino-% kiinteitä aineita. "Bumal"-hartsidisersion hiukkaskoko on samoissa rajoissa, ja sillä on sama vaahtoamisindeksi ja stabiliteetti kuin tuotteilla "Bewoid" R40X ja R50X, ja sen happoluku on 69 ± 2 mg KOH/g ja Brookfield-viskositeetti on 100 ± 10 cps.
- 4) "Roscol" on kaseiinilla stabiloitu hartsidispersio, joka eroaa edellä mainituista tuotteista "Bewoid" ja "Bumal" pääasiallisesti siinä suhteessa, että sen kiinteiden aineiden pitoisuus on pienempi eli 30 ± 1 paino-%, ja että se on hartsin ja fumaarihapon reaktiουotetta.

Keksinnön mukaisten kemiallisten seosten alunakomponenttina on alumiinisulfaatti, jota käytetään sopivan muotoisena siten, että sitä voidaan helposti käsitellä seoksia valmistettaessa. Tavallisesti käytetään alunan vesiliuosta, parhaiten 20 paino-prosenttisena liuoksena, mutta jauhemaista alunaa voidaan myös menestyksellisesti lisätä hartsikomponenttiin ja saatua seosta käsitellä sekoittamalla siten, että saadaan uusi ja stabiili seos, kuten edellä on mainittu.

Keksinnön mukaisten seosten valmistamiseksi voidaan alkalina käyttää mitä tahansa emäksistä materiaalia, joka ei vaikuta haitallisesti muihin valmistuksessa käytettyihin komponentteihin, kuten jokainen ammattimies tietää, ja joka alkali on sopivassa muodossa helposti käsiteltävä.

Keksinnön mukaisiin kemiallisiin seoksiin valinnaisesti lisättävänä stabiloivana komponenttina on sopivasti mikä tahansa hakijan valmistamista seoksista. Kuten esimerkeissä ja selityksen muissa seuraavissa kohdissa yksityiskohtaisesti selitetään, valitaan mahdollisesti käytettävä sopivin stabiloiva komponentti, lisäysjärjestys, jossa se yhdistetään muihin komponentteihin, sekä muut tekijät, kuten happamuus tai emäksisyys, sopivalla tavalla, koska tällä komponentilla voi olla huomattava vaikutus tehokasta ja varastoinnissa stabiilia tuotetta valmistettaessa. Stabiloimiskomponenttina käytettävänä materiaaleina mainittakoon (1) kvaternisoidut ja muut kationiset tärkkelykset, esim. ne kaupan saatavat tuotteet, joita markkinoilla myydään tavaramerkeillään "Amisol-Q-Tac" ja "Amisol", (2) ei-ioniset tärkkelykset, esim. tuote, jota myydään nimellä "Globe"-tärkkelys, ja (3) muut stabiloimisaineet, joihin kuuluvat tärkkelykseen perustuvat tuotteet, kuten maissitärkkelysasetaatti ja muut sellaiset komponentit, joiden esimerkkinä voidaan mainita polyvinyylipyrrolidoni.

Keksintö selitetään seuraavassa lähemmin valmistusesimerkkien ja kokeilujen perusteella, jotka kohdistuvat keksinnön mukaisiin kemiallisiin seoksiin, joita käytetään liimausaineina paperin valmistuksessa. Vertailun vuoksi esitetään esimerkkejä muiden paperinliimausaineiden valmistuksesta ja kokeilusta. Vaikka paperin liimaus on keksinnön mukaisten seosten pääasiallinen käyttötapa, ja ne havainnot, joihin keksintö perustuu, on tehty yritettäessä aikaansaada entistä parempia paperin liimausjärjestelmiä, on huomattava, että keksinnön mukaisia kemiallisia seoksia voidaan käyttää muillakin aloilla, ja että keksintö ei rajoitu pelkästään paperin liimausaineiden valmistukseen ja käyttöön.

Keksintö perustuu pääasiallisesti havaintoihin, jotka on tehty kehitettäessä paperin liimausseoksia, jotka sisältävät sekä liimausainetta sellaisenaan että alunaa, jota normaalisti käytetään liimausaineen saostamiseksi paperin valmistuksessa. Vaikka stabiloimisaineita ja alkalia sisältävät hartsiemulsiot normaalisti hajoavat joutuessaan kosketukseen alunan kanssa, on tutkimuksia tehty tarkoituksella selvittää, onko olemassa olosuhteita, joissa aluna voidaan sisällyttää hartsiemulsiioihin ilman emulsion hajoamista. Tarkoituksena on täten ollut valmistaa uusi seos, joka alkuperäisen liimausaineen kaltaisena myös on stabiili hartsidispersio, ja joka silti voidaan

saattaa hajoamaan kosketuksessa kuitujen kanssa, niin että sitä voidaan käyttää paperin liimausaineena. Näiden tutkimusten aikana on nämä olosuhteet keksitty ja on lisäksi myös havaittu, että voidaan valmistaa stabiileja hartsidispersioita lisäämällä alunaa alkuaan stabiileihin hartsidispersioihin, joissa ei ole proteiinipitoisia tai muita stabiloimisaineita, ja joihin ei myöskään ole lisätty alkalia.

Esimerkki 1

Kationisia stabiloimisaineita sisältävät paperin liimausaineet

Tämä esimerkki kuvaa, miten ensimmäisestä stabiilista hartsidispersiosta valmistetaan toinen stabiili hartsidispersio, joka myös sisältää alunaa, kationista tärkkelystä olevaa stabiloimisainetta ja lisättyä alkalia, ja joka toimii kertapanoksena lisättävänä liimausaineena joutuessaan kosketukseen paperikuitumassan kanssa.

Valmistus:

45 g "Bumal"-tyyppistä lujitettua hartsidispersioliimaa sekoitettiin nopeudella 300 kierr/min, ja sekoittamista jatkaen lisättiin ensin 10 sekunnin kuluessa 200 ml alumiinisulfaatin 20-painoprosenttista vesiliuosta ja sitten 200 g kvaternoidun pienen viskositeetin omaavan tärkkelyksen 10 painoprosenttista vesiliuosta. Sekoitusnopeus alennettiin arvoon 75 kierr/min ja lisättiin 100 ml natriumhydroksidin 10 painoprosenttista vesiliuosta, minkä jälkeen sekoittamista jatkettiin 75 kierr/min nopeudella 30 minuuttia.

Tätä menetelmää soveltaen valmistettiin kahta paperinliimausainetta, toista käyttämällä kvaternoituna pienen viskositeetin omaavan tärkkelyksenä nimellä "Amisol-Q-Tac-Quaternary no 3" tunnettua tuotetta, ja toista käyttämällä kationisena tärkkelyksenä nimellä "Amisol-(low viscosity)-Quaternary no 2" tunnettua tuotetta. Molempia näitä kationisia tärkkelystuotteita markkinoi toiminimi Corn Products Ltd.

Näiden liimausaineiden valmistus havainnollistaa menetelmää, jonka mukaan ensin alunakomponentti lisätään hartsiliimakomponenttiin, ja toiseksi stabiloimisaine lisätään muodostuneeseen kaksikomponenttiseen seokseen, ennen kuin alkali lisätään viimeisessä vaiheessa kolmikomponenttiseen seokseen. Ensimmäisen vaiheen yhteydessä aluna destabiloi "Bumar" dispersion, mutta sekoittamisen jatkuminen toisen ja viimeisen vaiheen aikana ja valitun stabiloimisaineena

toimivan kationisen tärkkelyksen ja alkalien tultua lisätyksi vähitellen saadaan sileä, homogeeninen tuote stabiilina emulsiona.

Arvostelu:

Koska kummassakin tapauksessa saatiin stabiili hartsidispersio, käytettiin tätä liimausaineena käsin tehtyjen paperiarkkien valmistuksessa, jolloin käytettiin 0,34% hartsia kuitujen kuivapainosta laskettuna. Näillä käsin tehdyillä arkeilla saatiin seuraavat COB-arvot (Tappi Standard 441).

Liimaus- aineen ikä	Liimausaineen stabiloimisaineena	
	Amisol-Q-Tac	Amisol
	Cobb	Cobb
24 h	19	17
2 kk	-	17
3 kk	16	-

Esimerkki 2

Paperin liimausaine, jossa käytettiin ei-ionista stabiloimisainetta

Valmistus:

Sovellettiin jälleen esimerkin 1 mukaista menetelmää samoja komponentteja käyttäen, paitsi, että kationisten tärkkelysten asemesta käytettiin ei-ionista tärkkelystä (Clobe). Nytkin jatkuvan sekoittamisen tuloksena saatiin stabiili tuote dispersiona sen jälkeen, kun alunakomponentti ensin oli destabiloitunut "Bumar"-dispersion.

Arvostelu:

Käytettäessä paperin liimausainetta käsin tehtyjen paperiarkkien valmistuksessa saatiin 24 tunnin jälkeen hartsidispersiolla, jossa stabiloimisaineena oli ei-ionista tärkkelystä, COB-arvo 50 ja 3 kuukauden jälkeen COB-arvo 56.

Esimerkki 3

Paperin liimausaineet ilman lisättyjä stabiloimisaineita

Tämä esimerkki näyttää, että alkuperäisessä hartsiemulsiossa läsnä olevalla kvaternäärisellä tärkkelyksellä tai muulla stabiloimisaineella ei ole kriittistä vaikutusta keksinnön mukaisten tuotteiden valmis-

tuksessa, koska tyydyttäviä paperin liimausaineita voidaan valmistaa täysin samanlaisina kuin esimerkissä 1, paitsi, että tärkkelystä ei käytetä.

Valmistus:

Seuraavat komponentit yhdistettiin esitetyssä järjestyksessä

	Määrä	Kuivapaino
Tehostettua hartsiliimausainetta (BUMAL)	45 g	20,25 g
Alunaa - 20-painoprosenttista	200 ml	40 g
NaOH 1 M liuosta	100 ml	4 g

NaOH:n lisäys antoi lopulliseksi pH-arvoksi 5,0.

Arvostelu:

Seuraavat COB-arvot saavutettiin, kun käsin tehdyt testipaperiarkit liimattiin eri määrillä saatua tuotetta, jolloin arvot on esitetty äsken liimatuilla papereilla ja 40 tunnin kuluttua.

Hartsin kuivapaino kuitujen kuivapainosta %	Cobb-arvo	
	0 h kulutt.	40 h kulutt.
0,32	-	121
0,42	34	1
0,64	29	52
0,96	26	35
1,6	-	32

Esimerkki 4

Paperin liimausaineet, joihin ei lisätty stabiloimisaineita ja joissa oli vähemmän alkalia

Tämä esimerkki näyttää, että keksinnön mukaisten tuotteiden liimaus-
tehokkuus on suhteessa lopulliseen pH-arvoon. Todettiin, että tuote,
jonka pH-arvo oli yli 4,7, kuten esimerkin 3 paperinliimausaine 1,
jonka lopullinen pH-arvo = 5, voitiin muuntaa siten, että sen tehok-
kuus suureni sängen huomattavasti pienentämällä pH alle arvon 4,7.

Valmistus:

Toistettiin esimerkki 3, mutta käytettiin vähemmän alkalia siten,

että lopullisen tuotteen pH-arvo = 3,9.

Arvostelu:

Valmistamalla käsin testiarkkeja tätä liimausainetta käyttäen ja massan pH-arvon ollessa 6,55, saavutettiin seuraavat COB-arvot: 2

Cobb-arvo (?)	
Liimausaineen ikä	Hartsin kuivapainon suhde kuitujen kuivapainoon
0 h	17
24 h	19
48 h	19
72 h	24
100 h	24
1 kk	20

Nähdään, että liimausaineen pH-arvon pienentäminen vaikuttaa huomattavasti, ja että tätä seikkaa voidaan soveltaa myös kationisen tärkkelyksen avulla stabiloituihin keksinnön mukaisiin paperin liimausaineisiin.

Esimerkki 5

Kationisia stabiloimisaineita sisältävät liimausaineet, komponenttien sekoittamisjärjestys

Tämä esimerkki näyttää, että keksinnön mukaisen liimausaineen komponenttien sekoittamisjärjestys voi olla tärkeä. Valmistettiin sarja liimausaineita, jotka olennaisesti perustuivat esimerkissä 1 selitetyjen komponenttien käyttöön. Tässä esimerkissä alunakomponentti lisättiin hartsidispersioon, minkä jälkeen stabiloimisaine (esim. kationinen tärkkelys) lisättiin ja viimeisenä vaiheena lisättiin alkali.

Valmistus:

Käytettiin seuraavia materiaaleja

45 g	Bumal-hartsidispersiota
200 ml	Alunan 20-prosenttista vesiliuosta
200 g	10 painoprosenttista tärkkelystä, esim. tuotetta Amisol-Q-Tac
40 ml	Natriumhydroksidin 10 painoprosenttista vesiliuosta

Kaikissa tapauksissa alkali lisättiin viimeisenä kuten esimerkissä 1, mikä antaa muiden komponenttien kaksitoista mahdollista yhdistelmää. Nämä käsittävät kaksi sarjaa mahdollisuuksia: 1) sarja I - sekoitetaan mitkä tahansa kahdet komponentit yhteen ja lisätään sitten kolmas, sarja II - sekoitetaan mitkä tahansa kahdet komponentit yhteen ja lisätään tämä seos kolmanteen komponenttiin. Sekoittaminen tehtiin lasisauvalla tai hitaasti pyörivällä sekoittimella. Seosten ulkonäkö ja pH-arvot merkittiin muistiin sekoittamisen eri vaiheissa. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa:

Sarja I

Kolmas komponentti lisättiin ensimmäisen ja toisen komponentin seokseen

Komponentit, jotka sekoitettiin mittalasissa	Tämän jälkeen lisätty komponentti	Huom.
(I) Aluna lisättiin Bumaliin	Tärkkelys	Tämä on esimerkissä 1 käytetty valmistus. Bumal höytälöityi alunaa lisättäessä, mutta dispergoitui uudelleen, tärkkelys sekoitui helposti, samoin alkali.
pH = 3,4	pH = 3,3	Lopullinen pH = 3,9
II Tärkkelys lisättiin Bumaliin	Aluna	Bumal sekoittui helposti tärkkelyksen kanssa, esiintyi vähäistä höytelöitymistä alunaa lisättäessä. Alkali sekoittui helposti, lopullinen seos viskoosimpaa kuin (1), mutta myös tyydyttävää.
pH = 6,7	pH = 3,1	Lopullinen pH = 3,7
III Bumalia lisättiin alunaan	Tärkkelys	Höytäleitä muodostui heti kun Bumal joutui kosketukseen alunan kanssa, ja höytäleet olivat karkeampia kuin edellisessä kohdassa (1).
pH 3,3	pH = 3,2	Lopullinen pH = 3,4
IV Tärkkelys lisättiin alunaan	Bumal	Aluna ja tärkkelys muodostivat valuvan nesteen. Bumal-tuotetta lisättäessä muodostui karkea sakka, joka muuttui vieläkin karkeammaksi alkalia lisättäessä.
pH = 3,0	pH = 3,2	Lopullinen pH 3,5

V Aluna lisättiin tärkkelykseen pH = 3,0	Bumal pH = 3,2	Identtinen IV:n kanssa Lopullinen pH 3,5
VI Bumal lisättiin tärkkelykseen pH = 6,7	Aluna pH = 3,1	Identtinen II:n kanssa Lopullinen pH 3,7

Sarja II

Ensimmäisen ja toisen komponentin seos
lisättiin kolmanteen komponenttiin

Esisekoitetut komponentit	Mittalasissa oleva kompo- nentti	Huom.
VII		
Aluna sekoitettiin Bumaliin	Tärkkelys pH = 3,3	Tuote samanlainen kuin I Lopullinen pH = 3,7
VIII		
Tärkkelys sekoitettiin Bumaliin	Aluna	Hieno sakka, kun tärkke- lyksen ja Bumal-tuotteen seos lisättiin alunaan. Tuote muuttui paksummaksi alkalia lisättäessä, mutta oli silti tyydyttävä.
IX		
Bumal sekoitettiin alunaan	Tärkkelys pH = 3,1	Tuote samanlainen kuin (III). Lopullinen pH = 3,3
X		
Tärkkelys sekoitettiin alunaan	Bumal pH 3,1	Samanlainen kuin XI Lopullinen pH = 3,5
XI		
Aluna sekoitettiin tärkkelykseen	Bumal pH 3,1	Hieno sakka muodostui esiseosta Bumal-tuottee- seen lisättäessä Lopullinen pH 3,5
XII		
Bumal sekoitettiin tärkkelykseen	Aluna pH = 3,1	Samanlainen kuin VIII Lopullinen pH = 3,7

Edellä esitetyissä taulukoissa esitetyt pH-arvot (oikeat $\pm$ 0,1 tarkkuu-
della) pätevät seuraavasti:

Sarja I - jokainen pH-arvo pätee vastaavalle kaksiosaiselle, kolmi-
osaiselle tai neliosaiselle seokselle.

Sarja II - jokainen pH-arvo pätee täten saadulle vastaavalle kolmi-
osaiselle tai neliosaiselle seokselle.

12. Sopivimmat tuotteet olivat sarjan I (I) ja (IV) ja sarjan II (VIII)
ja (XII) tuotteet, joten komponenttien edullisin sekoitusjärjestys täten
on, että tärkkelyskomponentti sekoitetaan hartsiliimakomponenttiin ja
tämä seos yhdistetään alunaan joko lisäämällä edellinen viimeiseen
tai päinvastoin, ennen kuin alkali lisätään saatuun kolmiosaiseen
seokseen. Tämä näyttää, että komponenttien paras sekoittamisjärjes-
tys stabiilin emulsion saamiseksi, jota voidaan käyttää kertapanoksi-
sena liimausaineena, joka toimii joutuessaan kosketukseen kuitujen
kanssa, on yhdistää tärkkelys alkuperäiseen hartsidispersioon.

Esimerkki 6

Muita stabiloimisaineita sisältävät liimausaineet

Tämä esimerkki näyttää, että keksinnön mukaisia paperin liimausaineita
voidaan valmistaa lisäämällä valittu stabiloimisaine hartsiliimadisper-
sioon, ja sitten lisäämällä tämä dispersio alunaan tai aluna siihen,
ja lopuksi lisäämällä alkali halutun tuotteen saamiseksi, toisin
sanoen käyttämällä esimerkissä 5 esitettyjä sekoittamisjärjestyksiä
(II), (VI), (VIII) ja (XII), mutta käyttämällä eri stabiloimisaineita.
Saatiin seuraavat tulokset: Kaikkia ryhmän A tuotteita, joissa ei
ollut tärkkelystä, valmistettiin, varstoitiin ja käytettiin huoneen-
lämmössä.

A. Stabiloimisaineet, jotka eivät olleet tärkkelystä

- (1) Hydroksiselluloosaa (selluloosaeetteriä) oleva stabiloimisaine
"Cellacol" HE 450DS: 2,5 painoprosenttisena liuoksena

Valmistus	Bumal	45 g
+	HE 450DS	200 g - sileä seos, pH 6,5
+	Aluna	200 ml - sileä seos, pH 3,7
+	alkali	40 ml - esiintyi hiukan ohimenevää koaguloitumista, mutta nopeasti muodostui sileä seos, lopullinen pH = 4,2

Tämä seos pysyi täysin stabiilina, eikä 12 vuorokauden kuluttua ollut
mitään merkkiä erottumisesta.

- 2) Metyylliselluloosaa (selluloosaeetteriä) oleva stabiloimisaine
"Cellacol" M 5000 DS, 1,5-painoprosenttisena liuoksena

Valmistus	Bumal	45 g	
+	M 5000 Ds	200 g	- sileä seos, pH 6,5
+	Aluna	200 ml	- viskositeetti pieneni välittömästi, ei näkynyt mitään välittömiä merkkejä koaguloitumisesta pH 3,5
+	alkali	40 ml	esiintyi hiukan ohimenevää koaguloitumista, mutta nopeasti muodostui sileä seos.

Esiintyi jonkin verran laskeutumista 3 tunnin kuluttua ja täydellinen erottuminen tapahtui kahden päivän kuluttua. Samoissa olosuhteissa tehtiin toinen koe ja saatiin sama tyydyttämätön tulos toisella selluloosaeetterillä, nimittäin hydroksipropyylimetyylliselluloosaa olevalla stabiloimisaineella, joka tunnetaan nimellä

"Cellacol" HPM 5000 DS, 1,5 painoprosenttisena liuoksena

- 3) Polyvinyylipyrrolidonia/stabiloimisaine P.V.P. ex BDH
(Molekyylipaino 700,000), 10-painoprosenttisena liuoksena

Valmistus	Bumal	45 g	
+	P.V.P.	200 g	- sileä seos, pH-arvo 3,5; ei koaguloitumista.
+	alkali	40 ml	- huomattavasti koaguloitumista, lopullinen pH = 4,0

ei laskeutumista 24 tunnin kuluessa, stabiilia 12 päivän kuluttua.

- 4) Polyvinyylialkoholia oleva stabiloimisaine - PVA ex BDH
(molekyylipaino 125,000), 7-painoprosenttisena liuoksena

Valmistus	Bumal	45 g	
+	P.V.A.	200 g	- sileä seos, pH 6,4
+	aluna	200 ml	- hiukan koaguloitumista, kuten no 2 pH 3,5.
+	alkali	40 ml	- koaguloituminen säilyi, lopullinen pH 4,0

Paljon laskeutumista 3 tunnin kuluessa.

Täydellinen saostuminen 2 päivän kuluttua.

Edellä yhteenvedona esitetyt tulokset, jotka koskevat stabiloimisaineita ilman tärkkelystä näyttävät, että monet lähellä toisiaan olevat yhdisteet usein käyttäytyvät huomattavasti eri tavoin, kun niitä kokeillaan tämän keksinnön mukaisten hartsikomponentin ja alunakomponentin seosten stabiloimisaineina. Esimerkki 6 (1) näyttää, että hydroksietyyli-selluloosa on sopiva stabiloimisaine, mutta esimerkki 6 (2) näyttää, että metyyli-selluloosa ja hydroksipropyylimetyyli-selluloosa eivät sovellu stabiloimisaineiksi. Esimerkki 6(3) ja esimerkki 6 (4) näyttävät, että polyvinyyli-pyrrolidoni on sopiva stabiloimisaine, mutta polyvinyyli-alkoholi ei ole. On kokeiltu muitakin yhdisteitä, jotka on todettu epätydyttäväksi, joko syystä, että Bumal-tuotteeseen lisättyinä ei saada sileää seosta, tai että ensin saatu sileä seos tulee epästabiiliksi, kun aluna tai alkali lisätään. Nämä yhdisteet ovat seuraavat:

Yhdiste	Näyte	Tulos
(5) natriumalgi-naatti	"Manutex" KPF ex Alginate Industries, 1 paino-%	Muodostui runsaasti sakkaa, kun lisättiin alunaa Bumal-tuotteen ja natriumalgi-naatin seokseen
(6) polyetyleeni-miini	"Flocbel" FC21 (MP 300.000) 23,5 paino-%	Seos koaguloitui välittömästi, kun lisättiin tuotetta "Flocbel" FC 21 Bumal-tuotteeseen
(7) natriumkarboksi-metyyli-selluloosa	"Cellufix 1000" ex T.R. Inter-national, 1 paino-%	Runsasta koaguloitumista, kun lisättiin tuotetta "Cellufix 1000" Bumal-tuotteeseen
(8) polyakryyli-happo	P.A.A ex BDH (MP 230.000) 12,5 paino-%	Koaguloitui runsaasti heti, kun lisättiin alunaa seokseen, jossa on Bumal-tuotetta ja polyakryyli-happoa
(9) Metakryyli-happo	-	Tätä ei kokeiltu, kun otettiin huomioon esimerkin 6 (8) kohdassa saadut tulokset, ja se seikka, että metakryyli-happo on valuvaa nestettä.

B. Tärkkelystä olevat stabiloimisaineet

Jokaisessa kokeessa valittua tärkkelystä käsiteltiin 90 °C:ssa 20 minuuttia ja varastoitiin se sitten 50 °C:ssa, kunnes sitä tarvittiin. Jokaista tärkkelystä käytettiin, kuten yksityiskohtaisesti on selitetty maissitärkkelyksen yhteydessä esimerkissä 6 (10).

(10) Maissitärkkely-stabiloimisaine; 10 painoprosenttinen liuos

Valmistus	Bumal	45 g	
+	maissitärkke-	200 g	- pH = 6,4; muodostui sileä tahna
	lys		
+	aluna	200 ml	- pH 3,0; esiintyi ohimenevää koaguloitumista, mutta seos muuttui sileäksi.
+	alkali	40 ml	pH 3,5; huomattavaa koaguloitumista ja viskositeetin suurenmista, seos hyvin paksua 24 tunnin kuluttua, erottui 12 vuorokauden jälkeen.

(11) Riisitärkkelys - Sekoitusvaiheissa muodostui seoksia, joiden pH-arvot olivat 6,2; 2,9 ja 3,5, samat tulokset kuin esimerkissä 6 (10), tuote erottui 12 vuorokauden kuluttua.

(12) Hapettunut maissitärkkelys (Viscosol 240), 10 paino-%
Tärkkelys sekoittui helposti tuotteeseen Bumal (pH-arvo = 6,2), alunaa lisättäessä ei esiintynyt mitään näkyvää koaguloitumista, pH-arvo = 3,0, alkalia lisättäessä esiintyi lievää koaguloitumista, seos oli täysin stabiilia 24 tunnin kuluttua, mutta erottui 12 vuorokauden kuluttua.

(13) Perunajauhotärkkelys, 10-paino-% - Tärkkelys sekoittui helposti tuotteeseen Bumal, pH-arvo = 6,4, mutta alunaa lisättäessä esiintyi huomattavaa koaguloitumista, seos ei muuttunut sileäksi.

(14) Hapettunut jauhotärkkelys, 10 paino-% - Tärkkelys sekoittui jälleen helposti tuotteeseen Bumal, ja aluna sekoittui helposti muodostuneeseen seokseen, alkalia lisättäessä ei esiintynyt mitään näkyvää koaguloitumista, vastaavat pH-arvot olivat 6,1; 3,2 ja 3,7, seos oli aivan stabiilia 24 tunnin kuluttua, mutta erottui 12 vuorokauden kuluttua.

- (15) Maissitärkkelysasetaatti, 10 paino-% - Jokainen komponentti sekoittui helposti, pH-arvot olivat 5,9; 3,1 ja 3,6; tuote oli täysin stabiilia ja sileää 24 tunnin kuluttua ja yhä stabiilia 12 vuorokauden kuluttua.

Edellä esitetyistä tuloksista nähdään, että sopivia tuotteita voidaan valmistaa käyttämällä stabiloimisaineena tuotetta "Cellacol" HE 450DS, tai hydroksimetyyliselluloosan, polyvinyylipyrrolidonin ja maissitärkkelysasetaatin muita muotoja, mutta samanlaisia tuloksia ei voida saavuttaa käyttämällä muita materiaaleja, vaikka ne usein ovat läheisesti samanlaisia kuin valitut tuotteet ja niiden tunnetut ominaisuudet osoittavat, että niillä todennäköisesti saavutetaan hyviä tuloksia.

Esimerkki 7

Paperin liimausaineet, joissa alkuaan käytetyt hartsi-dispersiot tehostetaan tai jätetään tehostamatta

Tämä esimerkki näyttää, että suuret määrät alunaa voidaan jopa kiinteässä muodossa olevana lisätä monenlaisiin eri hartsidispersioihin, riippumatta siitä, onko ne tehostettu maleoiduilla tai muilla hartsin reaktiotuotteilla tai ei.

Valmistus:

Soveltamalla esimerkissä 1 selitettyä menetelmää sekoitettiin erilaisiin hartsiemulsioihin jauhemaista alunaa ja natriumhydroksidia kuivapainosuhteissa 1:2...0,2, mikä vastaa kokonaispainosuhdetta 45:40:4 Bumal:aluna:50 paino-% NaOH. Tehtiin monenlaisia seoksia, joilla kaikilla oli hyvä stabiliteetti. Sovellettiin erilaisia sekoitusmenetelmiä, joissa esiintyi suuria leikkausvoimia (Bewoid), pieniä leikkausvoimia ja erittäin suuria leikkausvoimia (Braun), minkä jälkeen sekoitettu seos saatettiin menemään pienessä, esim. noin 2,8 kPa paineessa Ormerod-tyyppisen homogeenointilaitteen läpi. Tämän seoksen kiinteiden aineiden kokonaispituus oli 52% kuivapainosta lasketuna. Homogeenointivaihe oli tarpeen, jotta tuote laimentamattomana voisi läpäistä 40-meshin seulan, jopa kohtuullisen paineen alaisena. Kun homogeenointi tuote laimennettiin vedellä, esim. suhteessa 50:50, läpäisi tuote seulan, mutta seulalle jäi huomattavan paljon karkeitä jätteitä. Saattamalla seos menemään Ormerod-tyyppisen homogeenointilaitteen läpi läpäisi liimausaine 40 meshin seulan siten, että seulalle jäi hyvin vähän tai ei ollenkaan jätteitä riippumatta siitä, oliko seos laimennettu tai konsentroitu.

Tätä menetelmää sovellettiin paperin stabiilien liimausaineiden valmistamiseksi alkuperäisistä stabiloiduista ja stabiloimattomista hartsidispersioista, kiinteästä jauhemaisesta alunasta ja natriumhydroksidista käyttämällä seuraavia dispersioita:

- (1) Tehostamatonta, proteiinilla stabiloitua dispersioliimaa
- (2) Tehostettua kaseiinilla stabiloitua hartsidispersioliimaa, esim. tuotteita Bumal ja Roscol
- (3) Tehostettua hartsidispersioliimaa, jossa ei ole mitään proteiinipitoista stabiloimisainetta.

Kaikista näistä valmisteista saatiin varastoimiskelpoisia stabiileja tuotteita, jotka pysyttivät liimaustehokkuutensa pitkiä aikoja, esim. vähintään 12 viikkoa. Nämä tuotteet esiintyivät tiksotrooppisina tahnoina, jotka sekoitettaessa erittäin helposti nesteytyivät ja täten olivat pumputtavissa, mutta jälleen muuttuivat tiksotrooppisiksi tahnoiksi, oltuaan levossa esim. 24...48 tuntia.

Nämä kokeet osoittivat, että alkuperäisen hartsidispersio-
nen ei ole keksinnön edellytys, koska sekä tehostettuja että tehostamattomia hartsiliimoja voidaan yhdistää suuriin alunamääriin ilman stabiloimisaineita kaupallisesti hyväksyttävien tuotteiden saamiseksi.

Esimerkki 8

Paperinliimausaineet ilman lisättyä stabiloimisainetta

Tämä esimerkki liittyy siihen yllätykselliseen havaintoon, että paperin tehokkaita liimausaineita, minkä osoituksena ovat hyväksyttävät COB-arvot, voidaan valmistaa hartsin ja alunan seoksista, joissa ei ole lisättyä stabiloimisainetta.

Useissa paperinvalmistuskokeissa käytettiin standardityyppistä Bewoid R50X liimausainetta, ja tuloksia verrattiin näytteeseen, jossa käytettiin keksinnön mukaista seosta, jossa oli 45 g tuotetta Bumal, 200ml 20 paino-% alunaliuosta ja 40 ml 10 prosenttista natriumhydroksidiliuosta. Seuraavassa taulukossa on esitetty COB-arvot, jotka saatiin käyttämällä liimausaineita eri määrien ja vaihtelevilla massan pH-arvoilla.

Massan pH	Liimaus- aine	Hartsien ja kuitujen suhde		
		1%	0,5%	0,25%
7,5	R50	23,5	36,5	-
	Näyte	55,7	122,0	Kyllästynyt
6,5	R.50	18,7	22,6	47,3
	Näyte	32,5	100,0	Kyllästynyt
4,0	R.50	20	30	50
	Tuore			
	Näyte	19,3	31,5	97,2
	Näyte 11 päivän kuluttua	18	30	-

Taulukosta nähdään, että hyväksyttäviä tuloksia saavutettiin pH-arvolla 4,0 jopa 11 vuorokautta sen jälkeen, kun liimausaine oli valmistettu (1% hartsia kuitujen painosta), ja että liimausaineella R50 saavutettuun tulokseen verrattava tulos saavutettiin jopa käyttämällä 0,5% hartsia kuitujen painosta. Täysin yllätyksellisesti "stabiloimaton" hartsi-alunaseos pysyi stabiilina ja vaikutti tehokkaasti joutuessaan kosketukseen paperimassan kanssa.

Esimerkki 9

Paperin kationiset liimausaineet, alkalinen vaikutus

Tämä esimerkki näyttää, että stabiilien, liimausominaisuuksia omaavien hartsi-liimaseosten muodostuminen on riippumaton läsnäolevasta alkali-määrästä.

Osa A. Valmistettiin kaksi kationista emulsionäytettä, toinen ilman alkalia, kun taas toisessa oli 8% 10-prosenttista NaOH-liuosta. Valmistettiin käsin testiarkkeja, joihin lisättiin hartsia 0,42% kuitujen kuivapainosta. Tulokset olivat seuraavat:

	pH	Yhden min. Cobb-arvot	
		24 h kuluttua	3 kk kuluttua
Ilman alkalia	3,45	26	26
NaOH sisältävä näyte	4,10	19	16

Cobb-arvot, jotka saatiin pH-arvolla = 3,45, olivat tyydyttäviä ja osoittivat, että natriumhydroksidin lisääminen ei ole oleellista tuotteen pitkäikäisyyden kannalta. Tämä tulos todistaa, että liimaus-

tehokkuus riippuu itse kationisen dispersion pH-arvosta, joten valmisteeseen lisätyn lipeän tarkoituksena ainoastaan on suurentaa pH-arvoa dispersion tehokkuuden parantamiseksi. Liimausvaikutus saadaan tuotteilla, joiden pH-arvot ovat rajoissa 3,2...4,7, optimaalisesti rajoissa 3,7...4,3.

Osa B. Valmistettiin seoksia, joissa oli 45 g Bumal-tyyppistä tehostettua hartsiliimaa ja eri määrät kiinteää alunaa ja 50 painoprosenttista NaOH-liuosta. Valmistettiin kolme seosta, joissa oli 40 g kiinteää alunaa ja a) 3 g, b) 2 g ja c) 1 g NaOH-liuosta, ja kolmessa muussa seoksessa oli d) 30 g alunaa, e) 20 g alunaa ja f) 10 g alunaa ja tämän määrän kymmenesosa NaOH-liuosta. Kaikilla seoksilla oli tyydyttävä stabiliteetti ja kaikkien liimaustulos oli tyydyttävä.

Esimerkki 10

Vahaa sisältävät paperin liimausaineet

Tyydyttäviä liimaustuloksia ja pitkäaikainen stabiliteetti todettiin olevan hartsidispersion ja alunan seoksilla suhteessa 1:2:0,2 kun käytettiin hartsidispersiota, joissa oli vahaa 20...80% hartsipitoisuudesta. Tämä näyttää, että keksinnön mukaiset seokset voivat haluttaessa sisältää osan vahaa.

Esimerkki 11

Kationiset liimausaineet paperikonekokeissa

Valmistettiin keksinnön mukaisia kationisia liimausaineita, joita käytettiin paperin valmistamiseksi testikoneessa ilman alumiinisulfaatin erillistä lisäystä. Tehokas liimausvaikutus saavutettiin pH-arvoilla 4,5...8,5.

Tässä esimerkissä käytetty paperikone oli pienoistyyppinen standardimallinen tasoviira, jossa oli tavanomainen kuivurijono ja välillä kalteva liimapuristin.

Esimerkissä 1 selitetyllä tavalla valmistettiin kationista liimausainetta, jossa stabiloimisaineena käytettiin tuotetta Amisol-Q-TAC. Koneeseen syötettiin valkaistua sulfaattimassaa, 40° Schopper-Riegler, käsittelemättömän massan pH-arvo oli 4,9 ja valmistusveden pH-arvo = 7,9. Koneessa tehdyn paperin peruspaino oli 70 g, ja liimausainetta

lisättiin 0,34% hartsia kuitujen painosta. Kone toimi palautusvesipiirin ollessa avattuna ja suljettuna, jolloin tuote osoittautui tyydyttäväksi molempia näitä vesijärjestelmiä käytettäessä. Saadut Cobb-arvot olivat rajoissa 20...30.

Kun järjestelmän pH nostettiin arvoon 7,4 lisäämällä natriumalginaattia, saatiin yhä hyvä liimausvaikutus, jolloin Cobb-luvut olivat rajoissa 25...28.

Keksinnön mukaisia kationisia liimausaineita käyttämällä saatiin paperiin kova liimaus lisäämättä alunaa myöhemmässä vaiheessa, joten keksinnön mukaiset tuotteet muodostavat tyydyttävän kertapanoksittain toimivan liimausjärjestelmän perustan. Liimaus on mahdollista pH-alueella 4,5...7,4.

Tuotteiden varastokestoisuus on erittäin hyvä ja minimikestoikä on vähintään 10 viikkoa. Hyväksyttäviä sekoksia voidaan valmistaa siten, että kiinteiden aineiden pitoisuus on edullisesti 27%, ja tulokset ovat hyviä sekä stabiliteetin että menetelmän käyttökelpoisuuden kannalta. Hyvä tehokas liimaus on mahdollista pH-arvolla 7,0 ja tätä suuremmallakin siinä tapauksessa, että natriumaluminaattia käytetään pH-arvon säätöväliaineena. Pidättymistä edistävien aineiden käyttäminen paperimassassa parantaa tuotteen tehokkuutta. Hyvän liimautumisen puitteissa voidaan myös käyttää liitua jopa 17,5%, ja suurempia liitumääriä voidaan käyttää siten, että samanaikaisesti käytetään pidättymistä edistäviä aineita.

Nämä tulokset saavutettiin käyttämällä edellä selitettyä liimausainejärjestelmää, jossa kiinteiden aineiden pitoisuus oli 27%, jolloin Cobb-arvot olivat 23,3. Tämän jälkeen kationinen emulsio vaihdettiin tuotteeseen, jossa oli esim. tuotetta "Roscol", siis esimerkin 7 (3) mukaista paperin liimausainetta, tämän tehokkuuden vertaamiseksi tuotteisiin, jotka perustuivat tavanomaisiin emulsioihin. 30 minuuttia kestäneen jakson jälkeen emulsio jälleen vaihdettiin alkuperäiseen seokseen, joka perustui tuotteeseen "Bumal". Liitua lisättiin 5,0...17,5%. Koska 17,5% suuruista määrää käytettäessä tavanomaista pidättymistä lisäävää ainetta ei ollut läsnä, todettiin pidättyminen huonoksi, kun myöhemmin määritettiin valmiin arkin liitupitoisuus.

Edellä esitetyt esimerkit näyttävät, että keksinnön mukaiset paperin liimausaineet toimivat erittäin tyydyttävästi, ja että paperia voidaan valmistaa käyttämällä kertapanoksittaista liimausjärjestelmää.

Keksinnön ansiosta saadaan täten uusia kemiallisia seoksia stabiileina alunapitoisina hartsidispersioina, jotka valinnaisesti voivat sisältää yhtä tai useampaa kationista tai ei-ionista stabiloimisainetta, vahoja ja muita lisättyjä komponentteja, ja jotka voidaan valmistaa monenlaisista tehostetuista ja tehostamattomista hartsidispersioista, jotka on joko stabiloitu proteiinipitoisilla tuotteilla tai eivät sisällä tällaisia tuotteita. Keksinnön mukaiset seokset pysyvät stabiileina suuresta alunapitoisuudesta huolimatta, ja silti ne destabiloituvat ja saostuvat joutuessaan kosketukseen paperimassan kanssa, joten niitä voidaan käyttää ainoana lisäaineena liimauksen suorittamiseksi paperin valmistuksessa. Lisäksi keksinnön mukaiset seokset sopeutuvat huomattavan hyvin tavanomaisiin hartsiliimausaineisiin eivätkä aiheuta ongelmia siinä tapauksessa, että niitä käytetään paperinvalmistusjärjestelmissä, joissa aikaisemmin on käytetty tavanomaisia hartsiliimausmateriaaleja joko dispersioina tai saippuoina. Keksinnön mukaiset seokset ovat tyypillisesti erittäin stabiileja tiksotrooppisia tahnoja, jotka sekoitettaessa hyvin helposti muuttuvat valuviksi ja täten pumputtaviksi.

Yhteenvetona todettakoon, että keksinnön ansiosta voidaan valmistaa stabiili hartsidispersio, jota voidaan käyttää paperin liimausaineena, yhdistämällä oleva stabiili dispersio, esim. kaupan saatava paperin liimausaine alunaan, jota tavanomaisesti lisätään erillisenä komponenttina paperinvalmistusjärjestelmään. Tätä uutta alunapitoista, keksinnön mukaista hartsidispersiota voidaan valmistaa määrätyissä olosuhteissa, jotka yhteenvetona ovat seuraavat:

- on oleellisen tärkeää soveltaa suurella nopeudella tapahtuvaa sekoittamista, jonka nopeus on 150...500 kierr/min, edullisesti 250...350 kierr/min, minkä jälkeen sekoitetaan vähemmän voimakkaasti pienemmällä nopeudella, kun viimeisenä vaiheena pH-arvo säädetään alkalia lisäämällä, ja tällöin sekoittamisnopeus voi olla 50...150 kierr/min, edullisesti 60...100 kierr/min, esim. 75 kierr/min, kuten esimerkissä 1,
- komponenttien lisäysjärjestys on sellainen, että alkali lisätään viimeisenä komponenttina,

- alkalin sekoittamiseksi käytetyn hitaan sekoittamisen jälkeen suoritetaan edullisesti homogenointi siten, että tuote melkein kokonaisuudessaan läpäisee 40 meshin seulan
- lopullinen pH-arvo on rajoissa 3,0...5,0, edullisesti pienempi kuin 4,7 ja varsinkin tämän alueen alapäässä, esim. rajoissa 3,5...4,2
- voidaan lisätä tärkkelykseen perustuvia ja muita stabiloimisaineita, jotka eivät kuitenkaan ole oleellisia. Tällaisia stabiloimisaineita käytettäessä, jolloin hartsikomponenttia ei sopivasti sekoiteta molempien muiden komponenttien seokseen, vaan paras järjestys on sekoittaa stabiloimisaine ja hartsikomponentti, minkä jälkeen saatu seos lisätään alunaan tai päinvastoin
- käytettäessä kemiallisessa seoksessa tärkkelykseen perustuvaa tai muuta stabiloimisainetta on stabiloimisaineen määrän edullisesti oltava enintään yhtä suuri kuin hartsidisersion kuiva-ainepitoisuus.

Keksinnön mukaisilla kemiallisilla seoksilla aikaansaadaan tehokas liimausvaikutus pH-arvolla, joka on rajoissa 4,5...7,4.

Keksinnön mukaisen seoksen eräässä edullisessa suoritussuorituksessa, joka saadaan sekoittamalla hartsikomponentti, jauhemainen aluna ja kiinteä alkali kuivapainosuhteessa 1:2:0,2, on seoksessa olevan hartsikomponentin, alunakomponentin ja alkalin koko painosuhte 45:40:4. Tällaisen keksinnön mukaisen seoksen valmistusmenetelmä perustuu siihen, että jatkuvasti sekoittaen lisätään alunakomponentti alunan vesiliuoksena tai kiinteänä jauhemaisena alunana hartsidisersion, joka on valittu stabiilien tehostettujen tai tehostamattomien vapaiden hartsidisersion joukosta, säädetään saadun seoksen pH-arvo rajoihin 3,0...5,0 ja jatketaan sekoittamista riittävän kauan mahdollisten höytlöiden hävittämiseksi ja yhdistettyjen komponenttien stabiloimiseksi uudelleen stabiiliksi alunapitoiseksi hartsidisersion.

Patenttivaatimukset

1. Stabiili kemiallinen vesiseos, joka soveltuu käytettäväksi paperin kertapanoksena lisättävänä liimausaineena, t u n n e t t u siitä, että ^{koostuu} tämä liimausaine sisältää hartsidispersiokomponenttia, alumiinisulfaattia ja valinnaisesti alkalia, ja että tämän seoksen pH-arvo on rajoissa noin 3,0...noin 5,0.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että pH-arvo on pienempi kuin 4,7.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että pH-arvo on rajoissa noin 3,5...noin 4,2.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että alkalina on natriumhydroksidi.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että hartsikomponenttina on tehostamatonta, vapaata hartsia sisältävä vesidispersio.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että hartsikomponenttina on tehostettua vapaata hartsia sisältävä vesidispersio.

~~7.~~ Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että se myös sisältää vähintään yhtä stabiloivaa komponenttia, joka on valittu kationisten tärkkelysten, ei-ionisten tärkkelysten, hydroksietyyliselluloosan, polyvinyylipyrrolidonin ja maissitärkkelysasettiin joukosta.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että hartsikomponentin, alumiinisulfaatin ja alkalin kuivapainosuhte on noin 1:2:0,2.

9. Menetelmä kemiallisen vesiseoksen valmistamiseksi, joka soveltuu käytettäväksi paperin kertapanoksena lisättävänä liimausaineena, t u n n e t t u siitä, että menetelmän vaiheet ovat:

a) yhdistetään hartsidispersiokomponentti ja alumiinisulfaatti jatkuvasti sekoittaen suurella nopeudella,

- b) säädetään valinnaisesti saadun seoksen pH-arvo rajoihin noin 3,0...noin 5,0 alkalien avulla pienellä nopeudella sekoittaen,
 - c) jatketaan sekoittamista pienellä nopeudella riittävän kauan mahdollisesti muodostuneiden höyhtäleiden hävittämiseksi, ja
 - d) homogenoidaan seos siten, että se pääasiallisesti kokonaisuudessaan läpäisee 40 meshin seulan,
- niin, että saadaan stabiili dispersio.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pH-arvo säädetään rajoihin noin 3,5...4,2.

11. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalina on natriumhydroksidi.

12. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alumiinisulfaatti lisätään vesiliuoksena.

13. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alumiinisulfaatti lisätään kiinteänä jauhemaisena alumiinisulfaattina.

14. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hartsikomponenttina on tehostamatonta, vapaata hartsia sisältävä vesidispersio.

15. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hartsikomponenttina on tehostettua, vapaata hartsia sisältävä vesidispersio.

16. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hartsikomponentin, alumiinisulfaatin ja alkalien kuivapainosuhte on noin 1:2:0,2.

17. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sen lisävaiheena on hartsidispersiokomponentin yhdistäminen vähintään yhteen stabiloivaan komponenttiin, joka on valittu kationisten tärkkelysten, ei-ionisten tärkkelysten, hydroksietyyliselluloosan, polyvinyylipyrrolidonin ja maissitärkkelysasetaatin joukosta, ennen kuin muodostunut seos sekoitetaan alumiinisulfaattiin.

18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hartsidispersiokomponentin ja stabiloivan komponentin seos lisätään alumiinisulfaattiin.
19. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alumiinisulfaatti lisätään hartsidispersiokomponentin js stabiloivan komponentin seokseen.
20. Menetelmä paperin valmistamiseksi kertapanosmenetelmän avulla, t u n n e t t u siitä, että patenttivaatimuksen 1 mukainen seos lisätään selluloosaa tai muita kuituja sisältävään massaan, josta tämän jälkeen valmistetaan raina.
21. Menetelmä paperin liimaamiseksi kertapanosmenetelmän avulla, t u n n e t t u siitä, että patenttivaatimuksen 7 mukainen seos lisätään selluloosa- tai muita kuituja sisältävään massaan, josta raina tämän jälkeen valmistetaan.
22. Menetelmä paperin liimaamiseksi kertapanosmenetelmän avulla, t u n n e t t u siitä, että patenttivaatimuksen 1 mukainen seos lisätään selluloosa- tai muita kuituja olevaan ennalta muotoiltuun rainaan.
23. Menetelmä paperin liimaamiseksi kertapanosmenetelmän avulla, t u n n e t t u siitä, että patenttivaatimuksen 7 mukainen seos lisätään selluloosa- tai muita kuituja olevaan esimuotoiltuun rainaan.

Patentkrav

1. Stabil kemisk vattenblandning som lämpar sig för användning som ett engångstillsett limningsämne för papper, k ä n n e t e c k n a d därav, att den består av en hartsdispersionkomponent, aluminiumsulfat och valfritt ett alkali, varvid blandningens pH-värde är mellan ca 3,0 och 5,0.
2. Blandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att pH-värdet är under 4,7.
3. Blandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att pH-värdet är ca 3,5 till ca 4,2.

4. Blandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att alkalit är natriumhydroxid.

5. Blandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att hartskomponenten är en vattendispersion innehållande ett inte härdat fritt harts.

6. Blandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att hartskomponenten är en vattendispersion innehållande ett härdat fritt harts.

7. Blandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den även innehåller minst en stabiliserande komponent, vald bland katjoniska stärkelser, inte-joniska stärkelser, hydroxietylcellulosa, polyvinylpyrrolidon och majsstärkelseacetat.

8. Blandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att torrviktsförhållandet mellan hartskomponenten, aluminiumsulfatet och alkalit är ca 1:2:0,2.

9. Förfarande för framställning av en kemisk vattenblandning som lämpar sig för användning som på en gång tillsatt limningsämne för papper, k ä n n e t e c k n a t därav, att dess fasor är att man:

- a) kombinerar en hartsdispersionkomponent och aluminiumsulfat under kontinuerlig blandning med högst hastighet,
- b) valfritt reglerar pH-värdet hos den erhållna blandningen till mellan ca 3,0 och ca 5,0 med ett alkali under blandning med lägre hastighet,
- c) fortsätter blandningen med lägre hastighet tillräckligt länge för att upplösa eventuellt flockbildning och
- d) homogeniserar blandningen så att den väsentligen i sin helhet passerar ett 40 mesh såll

varigenom en stabil dispersion erhålles.

10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att pH-värdet regleras till mellan ca 3,5 och 4,2.

11. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att alkalit är natriumhydroxid.

12. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att aluminiumsulfatet tillsättes i form av en vattenlösning.
13. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att aluminiumsulfatet tillsättes som pulverformat aluminiumsulfat i fast form.
14. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att hartskomponenten är en vattendispersion som innehåller ett ohärdat fritt harts.
15. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att hartskomponenten är en vattendispersion som innehåller ett härdat fritt harts.
16. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att torrviktsförhållandet mellan hartskomponenten, aluminiumsulfatet och alkalit är ca 1:2:0,2.
17. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att det dessutom omfattar fasen att man kombinerar hartsdispersion-komponenten med minst en stabiliserande komponent, vald bland katjoniska stärkelser, inte-joniska stärkelser, hydroxietylcellulosa, polyvinylpyrrolidon och majsstärkelseacetat, innan den erhållna blandningen kombineras med aluminiumsulfatet.
18. Förfarande enligt patentkravet 17, k ä n n e t e c k n a t därav, att blandningen av hartsdispersionkomponenten och den stabiliserande komponenten tillsättes aluminiumsulfatet.
19. Förfarande enligt patentkravet 17, k ä n n e t e c k n a t därav, att aluminiumsulfatet tillsättes blandningen av hartsdispersionkomponenten och den stabiliserande komponenten.
20. Förfarande för limning av papper med ett förfarande med tillsättning på en gång, k ä n n e t e c k n a t därav, att man tillsätter blandningen enligt patentkravet 1 till en massa av cellulosa- eller andra fibrer, av vilken massa man sedan tillverkar en bana.

21. Förfarande för limning av papper med ett förfarande vid tillsättning på en gång, k ä n n e t e c k n a t därav, att man tillsätter blandningen enligt patentkravet 7 till en massa av cellulosa- eller andra fibrer, ur vilken massa man sedan tillverkar en bana.

22. Förfarande för limning av papper med ett förfarande vid tillsättning på en gång, k ä n n e t e c k n a t därav, att man tillsätter blandningen enligt patentkravet 1 till en på förhand formad bana av cellulosa- eller andra fibrer.

23. Förfarande för limning av papper medelst ett förfarande vid tillsättning på en gång, k ä n n e t e c k n a t därav, att man tillsätter blandningen enligt patentkravet 1 till en på förhand formad bana av cellulosa- eller andra fibrer.



Missing part

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

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

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB _____

NO _____

SE K 377950 (D21H3/34), 367667 (D21H3/34)

US _____

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

SP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Piitta Järvelin

Allekirjoitus