



F1000104256B



SUOMI-FINLAND

(FI)

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

(10) FI 104256 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 15.12.1999

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

C 08L 1/26, 3/02, 5/00,
C 08J 3/03 // D 21H 19/52

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 920200

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 16.01.1992

(24) Alkupäivä - Löpdag 16.01.1992

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 25.07.1992

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

24.01.1991 US 645549 P

(73) Haltija - Innehavare

1. **Aqualon Company**, 2711 Centerville Road, Little Falls, Centre One, Wilmington,
DE 19850-5417, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Young, Teng-Shau**, 203 Charleston Drive, Wilmington, DE 19808, USA, (US)(74) Asiamies - Ombud: **Heinänen Oy Patenttitoimisto**, Annankatu 31-33 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä nestemäisten suspensioiden valmistamiseksi polysakkaridiseoksista
Förfarande för framställning av flytande suspensioner ur polysackaridblandningar

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 3582 (C 08L 1/26), EP A 103772 (C 09J 3/02), EP A 376200 (C 08J 3/05)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Ei-ioniaktiivinen selluloosaeetteri, kuten hydroksialkyyliselluloosa, alkyyliselluloosa tai alkyylihydroksialkyyliselluloosa, joka on hydrofobisesti muunnettu C4 - C24 -alkyyli- tai aryylialkyyliyhäällä, suspendoidaan pienimolekyylipainoisen polysakkaridin avulla, joka sisältää vähemmän kuin 10 painoprosenttia suolaa, juoksevan polymeerisuspension valmistamiseksi. Valmistusmenetelmä käsittää polysakkaridin vesiliuoksen valmistamisen ja ei-ioniaktiivisen selluloosaeetterin lisäämisen samalla sekoittaen. Voidaan käyttää anioniaktiivisia, ei-ioniaktiivisia, ja kationiaktiivisia suspendoituvia polymeereja, kuten karboksimeetyliselluloosaa (CMC), karboksimeetyliuarkumia, hydroksietyyliselluloosaa (HEC) ja kationiaktiivista tärkkelystä. Natriumkarbonaatti on edullinen suola.

Icke-jonaktiv celluloosaeter, såsom hydroxyalkylcellulosa, alkylcellulosa eller alkylhydroxyalkylcellulosa, som är hydrofobiskt förändrad med C4 - C24 - alkyl- eller arylalkylgrupp, suspenderas med polysackarid med små molekyylvikt, bestående av mindre än 10 viktprocent salt för tillverkning av flytande polymersuspension. Tillverkningsmetoden består av framställning av vattenlösning av polysackarid och tilläggning av icke-jonaktiv celluloosaeter med samtidigt blandande. Man kan använda anjonaktiva, icke-jonaktiva och katjonaktiva suspenderande polymerer, såsom karboxymetylcellulosa (CMC), karboxymetylguarkum, hydroxyetylcellulosa (HEC) och kationaktiv stärkelse. Natriumkarbonat är en fördelaktig salt.

MENETELMA NESTEMAISTEN SUSPENSIOIDEN VALMISTAMISEKSI POLYSAKKARIDISEOKSISTA
FÖRFARANDE FÖR FRAMSTÄLLNING AV FLYTANDE SUSPENSIONER UR
POLYSACKARIDBLANDNINGAR

Tämä keksintö koskee polymeeristen sakeuttamisaineiden vesipitoisia nestemäisiä suspensioita. Erityisesti keksintö koskee juoksevien polysakkaridiseosten käyttöä paperinpäällystyskoostumuksissa.

US-patenteissa 4 799 962, 4 883 536 ja 4 883 537 julkaistaan vesipitoiset nestemäiset seokset ja suspensio, jotka sisältävät polyetyleenioksideja tai -suoloja. US-patentissa 4 154 899 kuvataan pigmentin, saven ja muunnetun tärkkelyseetterin käyttö päällystyskoostumuksissa, jotka levitetään valmistuksen aikana paperille. Eurooppalaisessa patenttihakemuksessa EP 307795 kuvataan paperin päällystämiseen käytettävä pigmenttidispersio, joka voi sisältää muunnettua tärkkelystä, galaktomannaania, metyyliiselloosaa (MC) tai karboksimeetyyliiselloosaa (CMC). Kvaternaarista tärkkelyseetteriä käytetään US-patentin 4 840 705 paperinvalmistusmenetelmässä.

Lisäksi tiedetään Aqualon^R-julkaisusta 250-11C, Natrosol^R - Hydroxyethylcellulose - A Nonionic Water-Soluble Polymer - Physical and Chemical Properties, että tätä selluloosaa voidaan käyttää päällysteväreissä ja liimapuristinliuoksissa veden sitoutumisen, kiinteiden aineiden pysymisen ja reologian kontrolloimiseksi. Yhtiön Hercules Incorporated tuotetietojulkaisu 456 - 2, Natrosol^R in Pigmented Coatings for Paper and Paperboard sisältää viskositeettitiedot, jotka ovat käyttökelpoisia tuotteen laatuluokan valitsemiseksi paperivalmistuksessa.

US-patenteissa 4 228 277 ja 4 243 802 kuvataan hydrofobisesti muunnettu hydroksietyyliiselloosa (HMHEC), joka on tarkoitettu käytettäväksi lateksimaaleissa ja shampoissa. Ketjun pituus C4 - C24 voi tuottaa hydrofo-

bisen muunnelman.

Tämän keksinnön osalle on vielä jäänyt tehtäväksi opettaa, kuinka kaksi tai useammat anioniaktiiviset ja ei-ioniaktiiviset polysakkaridit tuottavat nestemäisen suspension, joka on käyttökelpoinen paperinvalmistuksessa.

Tämän keksinnön kohde on tuottaa vesipitoinen juoksevaksi tehty polymeerisuspensio, joka sisältää vähintään yhden pienimolekyylipainoisen polysakkaridin ja vähintään yhden ei-ioniaktiivisen selluloosaeetteripolymeerin suolapitoisuuden ollessa alle 10 % painon mukaan, jolloin suspensio pysyy nestemäisenä ja kaadettavana.

Paperinpäällysteiden osalta on edullista, että ei-ioniaktiivinen selluloosaeetteripolymeeri on vesiliuokoinen hydrofobisesti muunnettu alkyyliselluloosa, alkyylihydroksialkyyliselluloosa tai hydroksialkyyliselluloosa.

Menetelmä juoksevan polymeerisuspension valmistamiseksi käsittää seuraavat vaiheet:

(1) Valmistetaan pienimolekyylipainoisen polysakkaridin vesipitoinen liuos, joka sisältää korkeintaan 10 % painon mukaan ammonium- tai alkalisuolaa, joka on valittu ryhmästä, joka käsittää karbonaatin, sulfaatin, fosfaatin tai formaatin; ja

(2) sekoitetaan liuosta samalla lisäten ei-ioniaktiivinen selluloosaeetteri juoksevan polymeerisuspension valmistamiseksi.

Anioniaktiivisen selluloosan ja hydrofobisesti muunnetun selluloosaeetterin seos voidaan lisätä ainoana sakeuttamisaineena tai sitä voidaan käyttää yhdessä muiden sakeuttamisaineiden kanssa paperinpäällystyskoostumuksiin. Natriumkarboksimeetyyliselluloosa on edullinen anioniaktiivinen polymeeri ja hydrofobisesti muunnettu hydroksietyyliselluloosa on edullinen ei-ioniaktiivinen selluloosaeetteripolymeeri.

Tämä keksintö koskee juoksevia vesipitoisia suspensioita, jotka sisältävät vähintään kaksi vesiliuokoista

polysakkaridia, joilla on selvästi erotettavat ominaisuudet. Toinen polysakkarideista multipolysakkaridisuspensiossa (MPS) on suhteellisen pienimolekyylipainoinen ja liuotetaan jatkuvaan vesipitoiseen faasiin. Yksi tai useampi ei-ioniaktiivinen selluloosapolymeeri on läsnä dispergoitujen hiukkasten muodossa suspensiossa. Suspensio joko ei sisällä lisättyä suolaa tai se sisältää suhteellisen vähän epäorgaanista suolaa tai epäorgaanisten suolojen seosta (vähemmän kuin 10 paino-%). Suspensioiden kokonaispolysakkaridikonsentraatio on tyypillisesti 20 paino-% tai enemmän ja ne ovat juoksevia ja kaadettavia. Kaikki tässä kuvatut multipolysakkaridisuspensiot (MPS) voidaan helposti dispergoida ja liuottaa vesipitoiseen liuottimeen.

Multipolysakkaridisuspension jatkuva vesipitoinen faasi sisältää liunneen pienimolekyylipainoisen polysakkaridin, epäorgaanisen suolan, jonka konsentraatio on 0 (suolaton) - 8 paino-% (matalasuolainen), ja pieniä määriä lisäaineita (vähemmän kuin 1 paino-%), jotka voivat sisältää vaahdonestoaineen, dispergointiaineen, säilöntäaineen ja/tai suspension stabiloimisaineen, kuten ksantaanikumin. Tämä liennut pienimolekyylipainoinen polysakkaridi voi olla karboksimeetyyliselluloosa (CMC) (anioniaktiivinen, esimerkiksi Ambergum^R 1570 tai Ambergum^R 3021), hydroksietyyliselluloosa HEC (ei-ioniaktiivinen, esimerkiksi AQU-D3097), hajotettu karboksimeetyyliguarkumi (anioniaktiivinen, esimerkiksi AQU-D3144), jotka kaikki ovat saatavissa Aqualon-yhtiöltä, ja tärkkelysjohdannainen (kationiaktiivinen tärkkelys, kuten Amaizo^R 2187). Näiden liunneiden pienimolekyylipainoisten polysakkaridien liuosviskositeetti on yleensä vähemmän kuin 10 000 mPa.s mitattuna konsentraatiosta, joka on 15 paino-%, käyttäen Brookfield-viskometriä kierrosnopeudella 12 rpm. Epäorgaaninen suola (tai suolaseos), joka on tarkoitettu käytettäväksi mainituissa suspensioissa, voi olla natriumformaatti, natriumkarbonaatti, natriumsulfaatti, kaliumkarbonaatti, diammoniumfosfaatti,

ti tai muu.

Dispergoitu faasi sisältää yhden tai useamman dispergoitun ei-ioniaktiivisen selluloosapolymeerin (DNCP). DNCP voi olla hydroksipropyyliselluloosa (esim. Klucel^R HPC), metyyliiselluloosa tai metyylihydroksipropyyliselluloosa (esim. CulminalTM MC tai BenecelTM MHEC), hydrofobisesti muunnettu hydroksietyyliselluloosa (esim. Natrosol^R Plus 330 HMHEC) tai hydroksietyyliselluloosa (esim. Natrosol^R HEC). DNCP on vähemmän hydrofiilinen kuin liuennut polysakkaridi, jolloin sen liukenemattomuus johtuu pääasiallisesti vesiliuokoisuuden erosta liuenneen polysakkaridin ja DNCP:n välillä. Lisäksi DNCP:n turpoamisen tai liukenemisen väheneminen voidaan saada aikaan tarvittaessa liuottamalla vesipitoiseen faasiin suhteellisen pieni määrä suolaa, joka helpottaa vähentämään DNCP:hen pääsevän veden määrää. Liuennut polysakkaridi aiheuttaa myös nestefaasin viskositeetin lisääntymisen, mikä vähentää suspendoitujen polymeerihiukkasten kerrostumisnopeutta ja siten parantaa suspension stabiilisuutta.

Multipolysakkaridisuspensio (MPS) voidaan valmistaa lisäämällä DNCP voimakkaasti sekoitettuun pienimolekyylipainoisen polysakkaridin liuokseen, johon on aikaisemmin lisätty epäorgaanista suolaa (tai suoloja) konsentraation ollessa 0 - 8 painoprosenttia. Saadaan juokseva suspensio, sen jälkeen kun seosta on sekoitettu 15 - 60 minuuttia. Mikäli välttämätöntä, voidaan lisätä pieni määrä lisäaineita, kuten vaahdonestoainetta, dispergointiainetta tai suspension stabiloimisainetta. Lisäaineet, kuten vaahdonestoaine, voidaan lisätä ennen kuin DNCP on dispergoitu vesiliuokseen tai sen jälkeen.

Suspensiot voidaan helposti pumpata tai liuottaa uudelleen vesipitoisiin väliaineisiin; suspension liukeneminen on huomattavasti nopeampaa kuin ei-ioniaktiivisen selluloosapolymeerin liukeneminen. Nämä ominaisuudet voivat johtaa merkittävään parannukseen polymeeriliuoksen valmis-

tustoimintojen tehokkuudessa ja vähentää tai poistaa vaikeuksia, jotka usein liittyvät selluloosajauheiden kuivien jauheiden käsittelyyn, kuten jauheiden pölyäminen ja märkien hiukkasten kasaantuminen sekoittamisen aikana.

Tämän keksinnön tarkoitus on esitellä (1) uusi metodiikka, jonka avulla valmistetaan helposti käsiteltäviä selluloosapolymeerisuspensioita, jotka sisältävät suhteellisen pienen määrän lisättyä suolaa, ja (2) laitteet, joiden avulla tuotetaan selluloosapolymerien yhdenmukaisia seoksia, jotka voivat tuottaa eri toimintoja tietyssä käyttösovellutuksessa.

Multipolysakkaridisuspensiot (MPS) ovat käyttökelpoisia erilaisissa käyttösovellutuksissa, joissa vallitsee yksi seuraavista ehdoista:

- (a) Jokainen erilaisista polysakkarideista suspensiossa tuo olennaisen toiminnan loppukäyttösovellutukseen;
- (2) DNCP (suspendoitu polymeeri) vastaa ensisijaisesti avaintoiminnasta; liuennut polysakkaridi tekee mahdolliseksi (1) toiminnallisen DNCP:n suspendoimisen käyttämättä suurta määrää suolaa (suurta suolapitoisuutta ei suvaita kysymyksessä olevassa sovellutuksessa); (2) suspendoidun polymeerin nopean ja helpon liukenemisen ja/tai (3) muut halutut ominaisuudet, jotka eivät ole ratkaisevia lopullisen käytön kannalta, kuten lisääntynyt sakeutuminen/veden pidättyminen tai parantunut hiukkasten dispersio (suojaavana kolloidina lopullisessa valmisteessa).

Yhdessä muun teollisuuden kanssa paperin ja kartongin valmistajat pyrkivät parantamaan tuottavuutta ja alentamaan tehdaskustannuksia. Yksi ongelmista, joka rajoittaa tuottavuutta, on ollut se, että on ollut välttämätöntä käyttää kiinteitä sakeuttamisaineita valmistettaessa sopivia päällystyskoostumuksia.

Ihanteellisesti paperin päällysteen sakeuttamisaineen/yhteissideaineen pitäisi saada aikaan halutut reologiset ominaisuudet, jotka tekevät mahdolliseksi helpon se-

koittamisen, pumppaamisen ja kierrättämisen ja mikä tärkeintä värjätyn päällysteen oikean annostuksen. Sen pitäisi johtaa myös päällysteen rakenteeseen, joka on vähemmän taipuvainen veden hävikkiin joutuessaan kosketukseen paperirainan kanssa päällystystoimenpiteen aikana. Sopiva päällysteen reologian ja vedenpidätyskyvyn yhdistelmä johtaa hyvin hallittuun päällysteen painoon ja hyvään päällysteen juoksevuteen. Ihanteellisen sakeuttamisaineen/yhteissideaineen pitäisi saada aikaan myös päällysteen rakenne siten, että päällystetyn paperin ominaisuuksia, kuten kiiltoa, opasiteettia ja päällysteen lujutta voidaan parantaa. Lisäksi on ilmennyt lisääntyntä tarvetta sakeuttamisaineista/yhteissideaineista juoksevassa nestemäisessä muodossa nopean automatisoidun päällysteen valmistamisen helpottamiseksi nykypäivän suurinopeuksisissa päällystetoiminnoissa.

Selluloosajohdannaisten, kuten karboksimeetyyliselluloosien (CMC), on vuosikausien ajan tiedetty olevan tehokkaita paperin päällysteen sakeuttamisaineina. Selluloosan johdannaisina niillä on luontainen affiniteetti paperisubstraattiin, jonka pinnalle värjätty päällyste asetetaan. Tämä luonne yhdessä niiden vedensitominaisuuden ja pitkäketjuisen rakenteen kanssa on suuresti vastuussa niiden tehokkuudesta sakeuttamisaineina/yhteissideaineina. Kuitenkin yhä kasvavat vaatimukset lisääntyneestä päällystysnopeudesta ja lisääntyneistä päällysteen ominaisuuksista vaativat uusia tuotteita, jotka voivat samanaikaisesti tuottaa useita erilaisia, mutta olennaisia toimintoja. Näitä vaatimuksia ei voida aina tyydyttää yhden ainoan selluloosapolymeerin avulla ja tarvitaan tuotetta, joka koostuu useammasta kuin yhdestä selluloosajohdannaisesta, kuten multipolysakkaridisuspensiota. Seuraavassa kuvataan, kuinka multipolysakkaridisuspensiot, HMHEC/CMC- ja HMHEC/MC/CMC-suspensiot, vastaavat nykyistä nestemäisten tuotteiden ja erilaisten olennaisten päällystysominaisuuksien

tarvetta.

Kun suspensioon sisällytetään useampi kuin yksi selluloosapolymeeri, joilla on selvästi erottuvat ominaisuudet, on mahdollista saada yhdistelmä, joka käsittää halutut päällystysominaisuudet, joita ei ole mahdollista saada helposti yhdestä polymeeristä. Esimerkiksi HMHEC:an on havaittu tuottavan yhdistelmän, jolla on vahva matalaleikkauspäällysterakenne, joka helpottaa vähentämään päällysteen tunkeutumista paperisubstraattiin, ja pieni virtausvastus teholeikkausolosuhteissa, jotka on tyypillisiä teräannostelussa päällystysnopeuden ollessa suuri. Se tuottaa yleensä myös suuren sakeuttamistehon, mikä tarkoittaa, että vain suhteellisen pieni annostus tarvitaan sakeuttamaan päällyste tiettyyn tavoitteena olevaan viskositeettiin sen itseensä liittyvän luonteen nojalla. Nämä ominaisuudet tekevät HMHEC:n tehokkaaksi paperin kevyeksi päällysteeksi (LWC). Kuitenkin kun HMHEC:tä käytetään ainoana sakeuttamisaineena/yhteissideaineena savea sisältävässä päällystevalmisteessa, sen tehokkaasti savea adsorboiva luonne tuottaa usein tulokseksi suhteellisen pienen vesipitoisen nesteen viskositeetin ja tästä syystä jonkin verran rajoitetun vedenpidätyskyvyn (jota osoittaa päällysteen suhteellisen lyhyt vedenpidätysaika). Vedenpidätyskyvyn paraneminen voidaan saavuttaa käyttämällä multipolysakkaridisuspensiota, joka sisältää myös karboksimeetyyliselluloosaa.

Suspensiot voidaan helposti dispergoida ja liuottaa suureen määrään vesipitoista nestettä. Siten ne voidaan lisätä värjättyyn päällysteeseen sekoitusmenetelmän eri vaiheissa, mikä tekee ne sopiviksi erilaisiin päällysteen valmistusolosuhteisiin. Tämä luonne tekee multipolysakkaridisuspensiot sopiviksi pitkälle automatisoituihin päällysteen valmistusmenetelmiin.

Yllättävä tulos oli havaita, kuinka tehokkaita keksinnön koostumus ja menetelmä olivat kohdatessaan pape-

riteollisuuden tavoitteet. Tasaisia paperin pintoja voidaan tuottaa käyttäen multipolysakkaridisuspensiota sakeuttamisaineena. Tehokkaampi tuottavuus voidaan saavuttaa laadusta kärsimättä tai lisäämättä merkittävästi kustannuksia käyttäen anioniaktiivisen ja ei-ioniaktiivisen selluloosapolymerin yhdistelmää, jolla on pieni suolapitoisuus.

Selluloosapitoiset sakeuttamisaineet, joilla on sopiva hydrofobinen modifikaatio, ovat saatavissa Aqualon Company -yhtiöltä. Edullinen muunnettu selluloosa on Natrosol^R Plus HMHEC. Aqualon-julkaisussa Natrosol^R Plus 250-18A kuvataan, kuinka tämä aine toimii lisäsakeuttamisaineena maalissa, mutta julkaisussa ei ole viittausta tähän keksintöön.

Sopiva pienimolekyylipainoinen polysakkaridi on karboksimeetyyliselluloosa (CMC), joka on saatavissa Aqualon Company -yhtiöltä nimellä Ambergum^R 1570 tai Ambergum^R 3021. Kuitenkaan suspendoiva polymeeri ei ole rajoitettu anioniaktiivisiin aineisiin, koska pienimolekyylipainoisia ei-ioniaktiivisia aineita, kuten hydroksietyyliiselluloosaa (HEC) tai kationiaktiivisia aineita kuten tuotetta Amaizo^R 2187, joka on saatavissa American Maize -yhtiöltä, voidaan käyttää harjoitettaessa tätä keksintöä käytännössä.

Suspendoiva polymeeri (pienimolekyylipainoinen polysakkaridi), joka on joko anioniaktiivinen, ei-ioniaktiivinen tai kationiaktiivinen, täytyy olla saatavissa sellaisessa tilassa, että 15 paino-%:sen liuoksen tuottama Brookfield-viskositeetti on huoneenlämpötilassa alle 10 000 mPa.s.

Riippuen paperinvalmistajan tarpeista voi olla toivottavaa käyttää yhtä tai useampaa hydrofobisesti muunnettua selluloosaa yhdistelmänä yhden tai useamman anioniaktiivisen selluloosan, kuten CMC:n, kanssa. Samoin muita pienimolekyylipainoisia polysakkarideja, kuten hydroksietyyliiselluloosaa (HEC), karboksimeetyyliguarikumia (CM-guar) tai tärkkelysjohdannaisia, voidaan käyttää disper-

goivana väliaineena, kun kysymyksessä ovat muut selluloosa-polymeerit, joita ovat esimerkiksi metyyliiselluloosa (CM), metyylihydroksietyyliiselluloosa (MHEC), metyylihydroksipropyliiselluloosa (MHPC), hydroksipropyliiselluloosa (HPC) tai hydroksietyyliiselluloosa (HEC).

Tyypillisiin paperinpäällystyskoostumusten aineosiin sisältyvät sakeuttamisaineiden lisäksi pigmentit (esimerkiksi kaoliinisavi, kalsiumkarbonaatti, kipsi, titaanidioksidi jne), polymeerinen sideaine (esimerkiksi styreeni-butadieenilateksi, proteiini, tärkkelys jne), voiteluaineet, kuten glykolit ja rasvahapot, liukenemattomaksi tekevät aineet ja vaahdonestoaineet. Kun tuote on valmistettu päällystyskoostumukseksi, on tavallista käytäntöä teollisuudessa, että koostumuksen viskositeetti ja reologiset ominaisuudet mitataan ennen koostumuksen varsinaista testausta. Tällä tavoin tietojen runko muodostetaan vertaamalla tällaisia tuloksia todelliseen laatuun ja toistettavuuteen, jotka mikä tahansa testattu koostumus on tuottanut.

Paperinpäällysteen lisäksi on mahdollista löytää käyttöä multipolysakkaridisuspensioille lateksimaalien, ruuan, lääkkeiden, henkilökohtaisen hoidon ym. alueella. Näissä käyttökohteissa multipolysakkaridisuspensioihin sisältyviä polysakkarideja käytetään normaalisti viskositeetin, reologisen kontrollin, veden pidättymisen ja/tai valmisteen stabiilisuuden tuottamiseksi. Keksinnön pieni suolapitoisuus voi olla erittäin toivottavaa, koska suolan haittavaikutukset kysymyksessä olevan valmisteen kolloidikemiaan voidaan minimoida. Kun polysakkaridisuspensioon on lisätty vähän suolaa tai ei ollenkaan, huoli terveydestä on minimaalinen suolapitoisuuden suhteen. Siten HPC:n, MC:n tai MHPC:n suolatonta tai vähäsuolaista multipolysakkaridisuspensiota voidaan käyttää ruokatuotteissa ja henkilökohtaiseen hoitoon liittyvissä tuotteissa.

Esimerkit 1 - 8 kuvaavat eri tyyppisten multipo-

lysakkaridisuspensioiden koostumuksia ja fysikaalisia ominaisuuksia. Näiden multipolysakkaridisuspensioiden kokonaispolymeerikonsentraatio on 20 - 30 painoprosenttia. DNCP:n ja liuenneen polysakkaridin painosuhte on noin 2,1 - 0,5. pH-arvot vaihtelevat 6,2:sta 10,7:ään. Brookfield-viskositeetit, jotka on mitattu kierrosnopeudella 6 rpm, ovat 700 - 12 000 mPa.s (cps). Esimerkki 9 kuvaa multipolysakkaridisuspension käyttöä sakeuttamisaineina/yhteissideaineina paperinpäällystysvalmisteissa.

Esimerkki 1

Hydroksipropyyliselluloosaa (HPC) ja karboksimeytyliselluloosaa sisältävä suolaton suspensio

Tämä esimerkki kuvaa juoksevan hydroksipropyyliselluloosan (HPC) suspension valmistamista natriumkarboksimeytyliselluloosan (CMC) liuoksessa. Tämän multipolysakkaridisuspension koostumus on annettu taulukossa 1. Se valmistettiin lisäämällä hienojakoista hydroksipropyyliselluloosajauhetta voimakkaasti sekoitettuun karboksimeytyliselluloosaliuokseen, mitä seurasi keskeytymätön sekoittaminen suunnilleen 30 minuutin ajan. Vähäisiä määriä vaahdonestoainetta ja suspension stabiloimisainetta (ksantaanikumia) liuotettiin etukäteen karboksimeytyliselluloosaliuokseen ennen hydroksipropyyliselluloosajauheen lisäämistä.

Tulokseksi saadun multipolysakkaridisuspension havaittiin liukenevan vesipitoisiin väliaineisiin merkittävästi nopeammin kuin vastaavan kuivan hydroksipropyyliselluloosatuohteen. Aika, joka tarvittiin, jotta suspensioon saatiin 90 % sen tasapainoliuoksen viskositeetista kylmässä vedessä, oli noin 10 minuuttia, verrattuna kuivan hydroksipropyyliselluloosan vaatimaan aikaan, joka oli yli tunti. Koska tämä koostumus ei sisällä lisättyä suolaa, sitä voidaan käyttää sakeuttamisaineena, sideaineena tai menetelmän apuaineena henkilökohtaisen hoidon vaatimissa tuotteissa, ruoka- ja lääketuotteissa ja muissa tuotteissa, joissa suuri suolapitoisuus voi aiheuttaa terveyshaittoja.

Tässä esimerkissä käytetty pienimolekyylipainoinen karboksimeetyyliselluloosa toimitettiin liuostuotteena, jonka liuosviskositeetti oli noin 1000 mPa.s konsentraation ollessa 15 painoprosenttia. Klucel^R -hydroksipropyyliselluloosa (HPC) ja karboksimeetyyliselluloosan liuostuote kaupanimellä Ambergum^R 1570, ovat molemmat saatavissa Aqualon-yhtiöltä. Vaahdonestoaine, Hercules DF 285, on saatavissa Hercules Incorporated -yhtiöltä. Ksantaanikumi saatiin Kelco'ltä. Kaikki tässä ja seuraavissa esimerkeissä annetut suspensioviskositeetit mitattiin käyttäen Brookfield LVT -viskometriä pyörimisnopeudella 6 rpm ja ilmoitetaan mPa.-s:eina (cps).

Taulukko 1

Suolattoman multipolysakkaridisuspension koostumus, joka sisältää hydroksipropyyliselluloosaa (HPC) ja karboksimeetyyliselluloosaa (CMC)

HPC, Klucel ^R HXF	12,0
CMC, Ambergum ^R 1570:ssä	12,0
Vaahdonestoaine, Hercules DF 285	0,2
Ksantaanikumi, Kelzan ^R S	0,4
Metyyliparasept (säilöntäaine)	0,1
Vesi	75,3
pH	6,2
Viskositeetti	6100
Polysakkaridi, paino-%	24,4

Esimerkki 2

Hydrofobisesti muunnetun hydroksietyyliselluloosan (HMHEC) suspendoiminen karboksimeetyyliselluloosaliuokseen

Multipolysakkaridisuspensio, joka sisälsi hydrofobisesti muunnettua hydroksietyyliselluloosaa (HMHEC) ja pienimolekyylipainoista karboksimeetyyliselluloosaa (CMC), valmistettiin kuten esimerkissä 1 on kuvattu. Epäorgaanisen suolan määrä, joka oli korkeintaan 7 paino-%, lisättiin koostumukseen pienimolekyylipainoisen karboksimeetyylisellu-

loosan lisäykseksi tehtäessä HMHEC liukenemattomaksi. Pieniä määriä vaahdonestoainetta ja säilöntäainetta (metyyliparasept) lisättiin myös suspension stabiilisuuden ylläpitämisen helpottamiseksi. Tässä esimerkissä käytetyt HMHEC ja CMC ovat saatavissa Aqualon Company -yhtiöltä.

Multipolysakkaridisuspensio valmistettiin (1) valmistamalla vesipitoinen liuos, joka sisälsi ennalta määrättyt määrät karboksimeetyyliselluloosaa ja metyyliparaseptia, (2) liuottamalla suola vesiliuokseen, joka kesti noin 20 - 30 minuuttia, (3) lisäämällä vähitellen kuiva HMHEC:n kiinteä aine vesiliuokseen, jota sekoitettiin voimakkaasti, ja (4) lisäämällä vaahdonestoaine. Tulokseksi saatua suspensiota sekoitettiin sitten noin 30 minuutin ajan yhdenmukaisen suspension varmistamiseksi. Tyypilliset suspensioiden pH-arvot ja Brookfield-viskositeettiarvot annetaan taulukossa 2.

Taulukko 2

Hydrofobisesti muunnettua hydroksietyyliiselluloosaa (HMHEC) ja pienimolekyylipainoista karboksimeetyyliselluloosaa (CMC) sisältävät multipolysakkaridisuspensioiden koostumukset

	2-A	2-B	2-C	2-D
HMHEC, Natrosol ^R Plus 330	10,0	14,0	10,0	10,0
CMC, Ambergum ^R 1570:ssä	10,0	6,0	10,0	10,0
Natriumkarbonaatti	5,0	6,2	-	-
Natriumsulfaatti	-	-	7,0	-
Diammoniumfosfaatti	-	-		7,0
Defoamer 285 (vaahdonesto)	0,2	0,2	0,2	0,2
Metyyliparasept	0,1	0,1	0,1	0,1
Vesi	74,7	73,5	72,7	72,7
pH	10,3	10,1	6,9	7,6
Viskositeetti	8400	4000	9300	5400
Polysakkaridi, paino-%	20,0	20,0	20,0	20,0

Tämän tyyppiset multipolysakkaridisuspensioidet ovat

osoittautuneet käyttökelpoisiksi paperinpäällystyssovelluksissa. HMHEC/CMC -multipolysakkaridisuspensioiden käyttöä paperin päällysteen sakeuttamisaineena/yhteissideaineena kuvataan esimerkissä 9.

Esimerkki 3

Metyyliselluloosan (MC) tai metyyliiselluloosajohdannaisen suspendoiminen karboksimeetyyliselluloosaluokseen

Tämä esimerkki kuvaa pienimolekyylipainoisen karboksimeetyyliselluloosan (kuten esimerkissä 1 on kuvattu), metyyliiselluloosan tai metyyliiselluloosajohdannaisen, kuten metyylihydroksiopropyyliselluloosan (MHPC) tai metyylihydroksietyyliselluloosan (MHEC) sisältävien multipolysakkaridisuspensioiden valmistusta.

Taulukko 3

Karboksimeetyyliselluloosaa ja metyyliiselluloosaa, metyylihydroksiopropyyliselluloosaa (MHPC) tai metyylihydroksietyyliselluloosaa (MHEC) sisältävät multipolysakkaridisuspensiokoostumukset

	3-B	3-C	3-D
MC, Culminal ^R 400	10,0	-	-
MHPC, Benecel ^R MP943W	-	-	11,0
MHEC, Culminal ^R C3033	-	10,0	-
CMC, Ambergum ^R 1570:ssä	10,0	10,0	11,0
Natriumkarbonaatti	2,0	2,0	
Natriumsulfaatti			3,5
Hercules DF 285	0,2	0,2	0,2
Ksantaanikumi, Kelzan ^R S	0,2	0,2	0,4
Metyyliparasept	0,1	0,1	0,1
Vesi	77,5	77,5	73,8
pH	10,3	10,3	6,7
Viskositeetti	4900	5500	9100
Polysakkaridi, paino-%	20,2	20,2	22,4

Nämä multipolysakkaridisuspensiot liukenivat myös nopeammin vesipitoisiin väliaineisiin kuin vastaava kuiva

metyyliiselluloosa (MC), metyylihydroksietyyliiselluloosa (MHEC) tai metyylihydroksiopropyyliiselluloosa (MHPC). Esimerkiksi aika, jonka multipolysakkaridisuspensio 3-C (taulukko 3) vaati saavuttaakseen 90° tasapainoviskositeetiaan, oli vähemmän kuin viisi minuuttia, verrattuna kuivan Benecel^R MHEC -tuotteen vaatimaan noin 40 minuuttiin. Koska tällaisilla multipolysakkaridisuspensioilla on suhteellisen pienet suolapitoisuudet, niillä on kaupallista käyttöä henkilökohtaiseen hoitoon liittyvissä sovellutuksissa ja paperin päällystyssovellutuksissa.

Esimerkki 4

Karboksimetyyliiselluloosaliuoksiin suspendoitu hydroksietyyliiselluloosa

Seuraavat multipolysakkaridisuspensiot osoittavat hydroksietyyliiselluloosan (HEC) ja pienimolekyylipainoisen karboksimetyyliiselluloosan (CMC) sisältävien juoksevien suspensioiden valmistuksen toteuttamiskelpoisuutta. Menetelmä multipolysakkaridisuspensioiden valmistamiseksi on samanlainen kuin esimerkissä 1 kuvattu menetelmä. Tässä esimerkissä käytettiin karboksimetyyliiselluloosaa, jolla oli hyvin pieni molekyylipaino ja joka tuotti noin 1000 cps:n liuosviskositeetin konsentraation ollessa 30 painoprosenttia. Tämä pienimolekyylipainoinen karboksimetyyliiselluloosa on saatavissa liuostuotteena (Ambergum@ 3021) Aqualon Company-yhtiöltä. Hydroksietyyliiselluloosat tuotteet ovat myös saatavissa Aqualon-yhtiöltä.

Taulukko 4
Suspendoitua hydroksietyyliselluloosaa (HEC) ja
liuennutta karboksimeetyyliselluloosaa sisältävät
multipolysakkaridisuspensiot

	4-B	4-C	4-D
HEC, Natrosol ^R 250 GR	10,0	-	-
HEC, Natrosol ^R 250 MXR		10,0	
HEC, Natrosol ^R 250 HBR	-	-	10,0
CMC, Ambergum ^R 3021:ssä	10,0	10,0	10,0
Natriumkarbonaatti	5,0	-	-
Diammoniumfosfaatti	-	4,0	5,0
Vesi	75,0	76,0	75,0
pH	10,0	7,1	7,4
Viskositeetti	2400	2200	2000
Polysakkaridi, paino-%	20,0	20,0	20,0

Esimerkki 5

**Hydroksietyyliselluloosaliuokseen suspendoitu hydroksi-
 propyylliselluloosa (HPC)**

Tämä esimerkki kuvaa hydroksi-propyylliselluloosaa ja pienimolekyylipainoista hydroksietyyliselluloosaa sisältävän multipolysakkaridisuspension valmistamista. Menestymisen tällaisen multipolysakkaridisuspension valmistamisessa osoittaa, että multipolysakkaridisuspensioon liuenneen polymeerin ei tarvitse olla ionimuotoinen luonteeltaan.

Valmistusmenetelmä oli sama kuin esimerkissä 1 kuvattu. Käytetyn hydroksietyyliselluloosan liuosviskositeetti oli noin 1000 cps polymeerin konsentraation ollessa 30 painoprosenttia. Sekä hydroksietyyliselluloosa että hydroksi-propyylliselluloosa ovat saatavissa Aqualon-yhtiöltä.

Taulukko 5
Hydroksipropyyliselluloosan suspensio pienimolekyy-
lipainoisen hydroksietyyliselluloosan liuoksessa

	5-A
HPC, Klucel ^R HXF	10,0
HEC, AQU-D3097:ssä	20,0
Natriumkarbonaatti	2,0
Metyyliparasept	0,1
Vesi	67,9
pH	8,9
Viskositeetti (mPa.s)	2400
Polysakkaridi, paino-%	30,0

Esimerkki 6

Kaksi karboksimetyyliselluloosaliukseen suspendoi-
tua ei-ioniaktiivista selluloosapolymeeria

On mahdollista, että pienimolekyyllipainoisen selluloosapolymerin liuokseen on suspendoitu kaksi ei-ioniaktiivista selluloosapolymeeria. Taulukossa 6 esitetyt koostumukset ovat esimerkkejä tällaisista terpolymeerisistä multipolysakkaridisuspensioista. Nämä koostumukset sisälsivät yleensä hydrofobisesti muunnetun hydroksietyyliselluloosan (HMHEC) ja metyylliselluloosan (MC) tai metyylliselluloosajohdannaisen dispergoidussa faasissa ja pienimolekyyllipainoisen karboksimetyyliselluloosan (kuten Ambergum^R 1570) vesipitoisessa faasissa. Menetelmä näiden suspensioiden valmistamiseksi oli samanlainen kuin esimerkin 1 menetelmä. Dispergoidut ei-ioniaktiiviset selluloosapolymeerit (DNCP) lisättiin vesipitoiseen karboksimetyyliselluloosaliukseen peräkkäin ennen vaahdonestoaineen lisäämistä.

Taulukko 6

Multipolysakkaridisuspensiot, jotka sisältävät kaksi dispergoitua ei-ioniaktiivista selluloosapolymeeria (DNCP) ja yhden liuenneen polymeerin

	6-A	6-B	6-C	6-D
HMHEC, Natrosol ^R Plus	10,0	10,0	10,0	10,0
MC, Culminal ^R 400*	5,0	-	-	-
MHEC, Culminal ^R C3033*	-	8,0	-	-
MHPC, Culminal ^R 6000 PR	-	-	5,0	5,0
CMC, Ambergum ^R 1570:ssä	7,0	7,0	7,0	7,0
Natriumkarbonaatti	6,0	6,5	6,0	-
Diammoniumfosfaatti	-	-	-	8,0
Hercules DF 285	0,3	0,3	0,3	0,3
Metyyliparasept	0,1	0,1	0,1	0,1
Vesi	71,6	68,2	71,6	69,6
pH	10,1	9,8	9,9	7,6
Viskositeetti	5800	11600	5300	5700
Polysakkaridi, paino-%	22,0	25,0	22,0	22,0

* Kuivat polymeerituotteet jauhettiin laboratoriossa, jotta saatiin hienoja hiukkasia suspendoitujen hiukkasten kerrostumisen vähentämiseksi.

Esimerkki 7

Pienimolekyylipainoiseen guar-johdannaiseen suspendoitu hydrofobisesti muunnettu hydroksietyyliselluloosa (HMHEC)

Depolymeroitua pienimolekyylipainoista guar-johdannaista, karboksimeetyloitua guarkumia (CM-guarkumia), on käytetty tässä esimerkissä hydrofobisesti muunnetun hydroksietyyliselluloosan (HMHEC) suspendoimiseksi käyttäen apuna 6 osaa natriumkarbonaattia. Tämä esimerkki osoittaa selvästi, että liuotettua polymeeria ei ole välttämättä rajoitettu selluloosajohdannaisiin.

Pienimolekyylipainoinen karboksimeetyloitu guarkumi on saatavissa Aqualon-yhtiöltä liuostuotteena (AQU-D3144). Karboksimeetyloidun guarkumin konsentraation ollessa 34

painoprosenttia, tämän vesiliuoksen Brookfield-viskositeetti oli 220 cps.

Taulukko 7

Multipolysakkaridisuspensio, joka sisältää pienimolekyylipainoisen karboksimeetyloidun guarkumin liuennaina polysakkarideina

	7-A
HMHEC, Natrosol ^R Plus 330	10,0
Karboksimeetyloitu guar, AQU-D3144:ssä	10,0
Natriumkarbonaatti	6,0
Hercules DF 285	0,2
Metyyliparasept	0,1
Vesi	73,7
pH	9,6
Viskositeetti	700
Polysakkaridi, paino-%	20,0

Esimerkki 8

Tärkkelysliuokseen suspendoitu hydrobisesti muunnettu hydroksietyyliselluloosa (HMHEC)

Tämä esimerkki kuvaa toisen ei-selluloosaisen polysakkaridin käyttöä liuotettuna polymeerina, joka on American Maize -yhtiön valmistama pienimolekyylipainoinen tärkkelys (Amaizo^R 2187). Tämän suspension valmistamiseksi valmistettiin ensin kationiaktiivisen tärkkelyksen (kuiva tuote) varastoliuos käyttäen höyrykeitintä. Käyttövesi ja suola lisättiin varastoliuokseen, minkä jälkeen lisättiin dispergoitu, ei-ioniaktiivinen selluloosapolymeeri (DNCP), hydrofobisesti muunnettu hydroksietyyliselluloosa (HMHEC).

Taulukko 8

Tärkkelysliuokseen suspendoitu hydrofobisesti muunnettu hydroksietyyliselluloosa (HMHEC)

	8-A
HMHEC, Natrosol ^R Plus 330	10,0
Kationiaktiivinen tärkkelys, Amaizo ^R 2187	14,3
Natriumkarbonaatti	4,3
Metyyliparasept	0,1
Vesi	71,3
pH	9,9
Viskositeetti	4200
Polysakkaridi, paino-%	24,3

Esimerkki 9

Multipolysakkaridisuspensioiden käyttö paperin päällysteiden sakeuttamisaineena/yhteissideaineina

Tämä esimerkki esittää kahden multipolysakkaridisuspensiotyyppin käyttöä paperinpäällystysvalmisteen sakeuttamisaineena/yhteissideaineina. Toinen multipolysakkaridisuspensiotyyppi sisältää hydrofobisesti muunnetun hydroksietyyliselluloosan (HMHEC) ja karboksिमetyyliselluloosan (CMC). Toinen tyyppi sisältää hydrofobisesti muunnetun hydroksietyyliselluloosan (HMHEC), karboksिमetyyliselluloosan (CMC) ja metyylihydroksietyyliselluloosan (MHEC).

Hydrofobisesti muunnettu hydroksietyyliselluloosa (HMHEC) / karboksिमetyyliselluloosa (CMC) -multipolysakkaridisuspensio

Liittyneet sakeuttamisaineet (so. hydrofobisesti muunnetut selluloosaeetterit, jotka liittyvät toisiinsa) ovat käyttökelpoisia harjoitettaessa tätä keksintöä tuottaen parantuneen reologian paperinpäällystyskoostumuksissa, jotka on levitetty annostelevan terän, sauvan tai ilmaharjan avulla. Ne tuottavat tehokkaan sakeuttamisvaikutuksen pseudoplastisuuden ollessa hyvä suuren kiinteiden aineiden pitoisuuden omaavissa päällystyskoostumuksissa. Teräpäällystyksen aikana hydrofobisesti muunnettu selluloosa tekee

mahdolliseksi sen, että voidaan käyttää pienempiä teräpaineita, jolloin tuloksena on päällysteen laadun parannus suurilla nopeuksilla. Pienempi teräpaine, joka on tulosta liittyneiden sakeuttamisaineiden käytöstä, voi vähentää veden hävikkiä paperimassaan, rainan murtumista ja raidoitumista erityisesti, kun päällystysnopeudet ovat suuria. Kuitenkin käytettäessä hydrofobisesti muunnettua hydroksietyyliselluloosaa ainoana sakeuttamisaineena/yhteissideaineena savea sisältävässä päällystyskoostumuksessa sen tehokkaasti savea adsorboiva luonne tuottaa usein tulokseksi suhteellisen pienen vesiliuosviskositeetin ja siitä johtuen jonkin verran rajoitetun vedenpidätyskyvyn.

Päällysteen, joka sisältää multipolysakkaridisuspension 2-A, on havaittu olevan hyvin juoksevaa, kun päällystysnopeus on 1372 m/min päällystyskokeessa käyttäen sylinterinmuotoista laboratoriopäällystintä. Tällä suurella nopeudella saatiin helposti melko pieni päällysteen paino, joka oli noin $8,86 \text{ g/m}^2$, kohtalaista teräpainetta käyttäen, osoittaen päällysteen pientä ja hallittavissa olevaa virtausvastusta. Paperinäytteellä, joka tuotettiin käyttäen multipolysakkaridisuspensiota 2-A, havaittiin olevan paremmat päällystetyn paperin ominaisuudet paperiin verrattuna, jonka päällyste sisälsi vain hydrofobisesti muunnettua hydroksietyyliselluloosaa tai karboksimeytyyliselluloosaa. Kuten taulukossa 11 on esitetty, multipolysakkaridisuspensio 2-A tuotti arkin kiillon, painokiillon, opasiteetin ja painovärin nukkauslujuuden parhaan yhdistelmän. Koemenetelmien osassa annetaan yksityiskohtaisempi kuvaus näistä mittauksista.

Edellä esitetyt tiedot osoittavat, että hydrofobisesti muunnettua hydroksietyyliselluloosaa (HMHEC) ja karboksimeytyyliselluloosaa (CMC) sisältävä multipolysakkaridisuspensio ei tyydytä pelkästään teollisuuden nestemäisen tuotteen tarvetta, vaan se voi johtaa myös parempaan juoksevuteen ja/tai parempaan päällystetyn paperin laa-

tuun. Multipolysakkaridisuspensiolla on lisäetuja siitä johtuen, että (1) useamman kuin yhden selluloosapolymerin läsnäolo tekee mahdolliseksi hyvin erilaisten paperituotteiden päällystysominaisuuksien optimoimisen ja (2) suhteellisen pienen suolapitoisuuden käyttö multipolysakkaridisuspensiossa auttaa välttämään pigmenttien tai lateksin sideaineen liiallisen kokkaroitumisen, jota voi tapahtua suspensioissa, joissa on suuri suolapitoisuus.

Hydrofobisesti muunnettu hydroksietyyliselluloosa (HMHEC) / metyylihydroksietyyliselluloosa (HMHEC) / karboksimeetyyli -multipolysakkaridisuspensio

On havaittu, että terpolymeerinen multipolysakkaridisuspensio, joka koostuu hydrofobisesti muunnetusta hydroksietyyliselluloosasta (HMHEC), metyyliiselluloosasta (MC) tai metyyliiselluloosajohdannaisesta, kuten metyylihydroksietyyliselluloosasta (MHEC) ja pienimolekyylipainoisesta karboksimeetyyliiselluloosasta (CMC), voi olla hyvin tehokas paperin päällysteiden sakeuttamisaine/yhteissideaine. Metyyliiselluloosajohdannainen, joka on hyvä sideaine ja vedenpidätysapuaine, voi toimia yhdistelmänä hydrofobisesti muunnetun hydroksietyyliselluloosan (HMHEC) ja karboksimeetyyliiselluloosan (CMC) kanssa hyvän märkápäällystyksen juoksevuuden ja päällystetyn paperin laadun tuottamiseksi. Esimerkiksi yhden tällaisen multipolysakkaridisuspension (MPS 6-B) on havaittu tuottavan sakeuttamistehon, teholeikkauksiviskositeetin ja vedenpidätyksen hyvän tasapainon päällystevalmisteessa II (katso taulukko 10).

Terpolymeerisen multipolysakkaridisuspension on havaittu tuottavan sylinterinmuotoisen laboratoriopäällystimen kokeessa hyvän juoksevuuden suuressa nopeudessa ja hyvät päällystysominaisuudet. Kuten taulukossa 11 on esitetty, päällystetty paperinäyte, joka oli valmistettu käyttäen multipolysakkaridisuspensiota MPS 6-B, osoitti selvästi parempia päällystetyn paperin ominaisuuksia verrattuna toiseen näytteeseen, joka oli valmistettu käyttäen

kaupallista karboksimeetyyliselluloosaa. Multipolysakkaridin MPS 6-B käyttö sakeuttamisaineena/yhteissideaineena on saanut aikaan merkittävän parannuksen painoväriin nukkauslujuudessa. Tämän päällysteen lujuuden parannuksen on ajateltu saavan alkunsa ainakin osittain metyyliiselluloosajohdannaisen erinomaisesta sitoutumisominaisuudesta.

Edullinen tuote

Multipolysakkaridisuspensiot 2-A - 2-D ja 6-A - 6-D ovat edullisia tuotteita käytettäväksi paperin päällysteen sakeuttamisaineina/yhteissideaineina.

Taulukko 9

Paperinpäällystysvalmisteet*

	I	II
Hydrafine ^R	100	-
Hydrasperse ^R	-	40
Hydraprint ^R	-	50
Ansilex ^R 93	-	5
Ti-Pure ^R R-931	-	5
Dispex ^R N40	-	0,15
Dow 620	13	7
Flowco ^R 501	0,5	-
Hercules 831	0,2	0,2
Sakeuttamisaine	vaihteli	vaihteli
Brookfield-viskositeetti	2300	1000

* Kaikki aineosat koevalmisteissa ilmoitetaan kuiva-aineeseen tai 100 %:seen aktiivisuuteen perustuen; aineosien konsentraatio ilmoitetaan osina pigmentin 100 osaa kohden; päällysteen pH-arvo säädettiin 8:aan; kiinteiden aineiden kokonaismäärä oli 60 % painon mukaan. Käytetty sakeuttamisaineen pitoisuus vaihteli, jotta saatiin tavoitteena ollut Brookfield-viskositeetti mitattuna kierrosnopeudella 100 rpm.

Hydrafine: pigmentti, no 1 kaoliinisavi, J. M. Huber Corp.

Hydrasperse: pigmentti, no 2 kaoliinisavi, J. M.

Huber Corp.

Hydraprint: pigmentti, delaminoitu savi, J. M. Huber Corp.

Ansilex 93: pigmentti, kalsinoitu savi, Engelhart Corp.

TI-Pure R-931: pigmentti, TiO₂, DuPont.

Dow 620: sideaine, styreeni-butadieeni-lateksi, Dow Chemical Co.

Flowco^R 501: voiteluaine, kalsiumstearaattidisper-
sio, Mallinckroft.

Hercules 831: vaahdonestoaine, Hercules Incorporated.

Taulukko 10

Märkähäällysteiden ominaisuudet

Sakeuttamisaine (Kaava I)	Annos*	Hercules*	VPA*
HMHEC	0,5	31,9	6
CMC, pienimolekyyli- painoinen (7LT)	2,0	65,2	14
Multipolysakkaridi- suspensio MPS 2-A (Kaava II)	1,0	43,7	11
HMHEC	0,4	38,9	5
CMC, pienimolekyyli- painoinen	0,8	69,5	16
Multipolysakkaridi- suspensio MPS 6-B	0,6	58,4	8

* Annos: Osina pigmentin 100 osaa kohden.

* Hercules: Hercules-teholeikkausviskositeetti
mPa.s:eina.

* VPA: Vedenpidätysaika sekunteina.

Taulukko 11**Superkalanteroitujen paperinäytteiden päällystetyn arkin ominaisuudet**

Sakeuttamisaine (Kaava I)	Kiilto	Opasiteetti	IGT	Painokiilto
CMC, pienimole- kyylipainoinen	65,4	83,5	77,5	83,3
HMHEC	62,6	85,3	84,0	80,3
Multipolysakkaridi- suspensio MPS 2-A (Kaava II)	65,4	85,3	84,0	84,6
CMC, pienimole- kyylipainoinen	53,1	81,3	19,4	60,0
Multipolysakkaridi- suspensio 6-B	55,2	81,3	29,0	66,9

Koemenetelmät

Kaltec Scientific, Inc., 22425 Heslip Drive, Novi, Michigan 48050 toimittaa osat ja reogrammipaperin käytettäväksi Model ET24-6 Hercules^R Hi-Shear Viscometer -viskositeetrimittarissa, joka on paperiteollisuuden yleisessä käytössä päällystekoostumusten arvioimiseksi.

Kaikki paperinäytteet oli päällystetty toiselta puolelta käyttäen sylinterinmuotoista laboratoriopäällystintä (jonka oli valmistanut Sensor and Simulation Products, Tacoma, Washington) nopeudella 1219 - 1372 m/min. Molempien valmisteiden päällysteen paino oli suunnilleen 7,4 g/m². Päällystetyt paperinäytteet superkalateroitiin neljä kertaa 71 °C:n lämpötilassa ja 10,3 MPa:n paineessa. Paperinäytteiden kiilto mitattiin käyttäen Gardner Glossmeter -mittauslaitetta 75°:n kulmassa ja ilmoitettiin tulevan valon heijastusprosenttina. Opasiteetti mitattiin käyttäen Dianopasimetriä TAPPI -koemenetelmän T-425 mukaan. IGT-painoväriin nukkauslujuus mitattiin käyttäen öljypainoväriä, jonka viskositeetti oli 32 Pa.s, ja ilmoitettiin nopeusviskositeettituotteena painoväriin aiheuttaman päällysteen

nukkautumisen alkaessa. Suuri IGT -nukkauslujuuden arvo osoittaa suurta päällysteen lujutta, joka on toivottavaa suurinopeuksista painamista varten.

Paperinpäällysteiden vedenpidätysaika mitattiin käyttäen sähkönjohtavuusmenetelmää, joka oli muunnelma S. D. Warren'in vedenpidätyskoemenetelmästä (Water Retention Test Method), eli käytetään julkaisussa J. C. Stichfield, R. A. Clift, J. J. Thomas, TAPPI, 41 (2), 1958, sivulla 77 kuvattua menetelmää.

Tässä kokeessa käytetyn karboksimeetyliselluloosan nimellinen moolimassa oli noin 110 000 (2 %:sen liuoksen Brookfield-viskositeetti oli 40 mPa.s); tätä karboksimeetyliselluloosatuetta käytetään kaupallisesti päällysteen sakeuttamisaineina ja se on saatavissa Aqualon-yhtiöltä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä juoksevan polymeerisuspension valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että se käsittää seuraavat vaiheet:

(1) valmistetaan pienimolekyylipainoisen polysakkaridin vesiliuos, joka sisältää korkeintaan 10 painoprosenttia ammonium- tai alkalisuolaa, joka on valittu ryhmästä, joka käsittää karbonaatin, sulfaatin, fosfaatin tai formaatin ja

(2) sekoitetaan liuosta lisäten samalla yhtä tai useampaa ei-ioniaktiivista selluloosaeetteriä juoksevan polymeerisuspension valmistamiseksi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisätään säilöntäaine.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisätään vaahdonestoaine ja stabilointiaine varastoinnin kestävän suspension tuottamiseksi.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosaeetteri on hydroksietyyliselluloosa tai hydrofobisesti muunnettu hydroksietyyliselluloosa ja pienimolekyylipainoinen polysakkaridi on karboksimeytyyliselluloosa tai karboksimetyyliuarkumi.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suspension kiinteiden aineiden painoprosentti on yli 20 ja Brookfield-viskositeetti kierrosnopeudella 6 rpm alle 10 000 mPa.s.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hydroksietyyliselluloosa on hydrofobisesti muunnettu nonyylifenyyl-, alkenyyli-, sukkin- tai setyyli-ryhmän avulla.

7. Menetelmä juoksevan polymeerisuspension valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että se käsittää seuraavat vaiheet:

(1) valmistetaan pienimolekyylipainoisen polysakkaridin vesiliuos, jolloin polysakkaridi on valittu ryhmästä,

joka käsittää hydroksietyyliselluloosan (HEC), karboksime-
tyyliselluloosan (CMC), karboksimetyyliquarkumin ja ka-
tioniaktiivisen tärkkelyksen, sekoittamalla riittävän
pitkän aikaa kiinteiden aineiden liuottamiseksi;

(2) lisätään ei-ioniaktiivinen selluloosaeetteri
sekoitettuun liuokseen ja

(3) lisätään vaahdonestoaine ja/tai stabilointiaine,
jotta saadaan juokseva polymeerisuspensio, jonka Brook-
field-viskositeetti on vähintään 4000 mPa.s 25 °C:n lämpö-
tilassa.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että metyyliiparasept-säilöntäaine lisätään
vaiheessa (1).

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että selluloosaeetteri on hydrofobisesti
muunnettu hydroksietyyliselluloosa.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että pienimolekyylipainoinen polysakka-
ridi on karboksimetyyliselluloosa.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että stabilointiaine on ksantaaniku-
mi.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en flytande polymersuspension, **kännetecknat** av att i det ingår följande steg:

(1) framställning av en vattenlösning av en polysackarid med liten molekylvikt innehållande högst 10 vikt-% ammonium- eller alkalisalt som valts ur gruppen av karbonat, sulfat, fosfat eller format och

(2) omrörning av lösningen genom att samtidigt tillsätta en icke-jonaktiv celluloaeter eller flera icke-jonaktiva celluloaetrar för framställning av en flytande polymersuspension.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att det tillsätts ett konserveringsmedel.

3. Förfarande enligt patentkrav 2, **kännetecknat** av att det tillsätts en skumdämpare och en stabilisator för produktion av en lagringsbeständig suspension.

4. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att celluloaetern är hydroxietylcellulosa eller hydrofobt modifierad hydroxietylcellulosa och polysackariden med liten molekylvikt är karboximetylcellulosa eller karboximetylguargummi.

5. Förfarande enligt patentkrav 4, **kännetecknat** av att suspensionen har en vikt-% på över 20 när det gäller fasta ämnen och en Brookfield-viskositet på under 10 000 mPa.s. med varvtalet 6 rpm.

6. Förfarande enligt patentkrav 5, **kännetecknat** av att hydroxietylcellulosan är hydrofobt modifierad med hjälp av en nonylfenyl-, alkenyl-, succin- eller cetylgrupp.

7. Förfarande för framställning av en flytande polymersuspension, **kännetecknat** av att i det ingår följande steg:

- (1) framställning av en vattenlösning av en polysackarid med liten molekylvikt, varvid polysackariden är vald ur gruppen av hydroxietylcellulosa (HEC), karboximetylcellulosa (CMC), karboximetylguargummi och katjonaktiv stärkelse genom att omröra tillräckligt länge för upplösning av de fasta ämnena;
- (2) tillsats av en icke-jonaktiv cellulosaeater i den omrörda lösningen och
- (3) tillsats av en skumdämpare och/eller en stabilisator för erhållande av en flytande polymersuspension med en Brookfield-viskositet på minst 4000 mPa.s vid 25 oC.

8. Förfarande enligt patentkrav 7, **kännetecknat** av att i steget (1) tillsätts ett metylparasept-konserveringsmedel.

9. Förfarande enligt patentkrav 8, **kännetecknat** av att cellulosaeatern är hydrofobt modifierad hydroxietylcellulosa.

10. Förfarande enligt patentkrav 9, **kännetecknat** av att polysackariden med liten molekylvikt är karboximetylcellulosa.

11. Förfarande enligt patentkrav 10, **kännetecknat** av att stabilisatorn är xantangummi.