



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **301333**

(13) B1

(51) Int Cl⁶ C 08 F 116/06, C 08 L 29/04, C 08 J 3/03,
D 21 H 19/00

Patentstyret

(21) Søknadsnr	931284	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	02.04.93	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	02.04.93	(30) Prioritet	02.04.92, US, 862046
(41) Alm. tilgj.	04.10.93		
(45) Meddelt dato	13.10.97		
(73) Patenthaver	Aqualon Co, 2711 Centerville Road, Little Falls, Wilmington, DE 19850-5417, US		
(72) Oppfinner	Charles Lee Burdick, Landenberg, PA, US		
(74) Fullmektig	Lars Brevig, Bryns Patentkontor AS, 0106 OSLO		

(54) Benevnelse Suspensjoner av poly(vinylalkohol) i vandige systemer og anvendelse av slike

(56) Anførte publikasjoner EP A 357962, JP A 51023535, US 3298862

(57) Sammendrag Minst 20 % poly(vinylalkohol) (PVA) er dispergert i en vandig løsning av minst ett salt som er oppløst i løsningen og er valgt fra gruppen av natrium- eller kaliumformeat, natrium-, kalium- eller magnesiumsulfat, natrium- eller kaliumsitrat, natrium- eller kaliumpolyakrylat, eller blandinger derav. Denne vandige suspensjonen av PVA er anvendbar i systemer i hvilke PVA er oppløst for å redusere oppløsningstiden.

Foreliggende oppfinnelse vedrører vandige suspensjoner av poly(vinylalkohol) i vandige systemer som inneholder spesielle oppløste salter, samt anvendelse av slike suspensjoner.

5

Før foreliggende ble poly(vinylalkohol) (heretter referert til som "PVA") tradisjonelt håndtert i sin tørre partikkelform. De vannløselige formene av PVA er kjent å være 77 til 99,8 % hydrolysert. Problemer forbundet med tørr PVA omfatter uønsket støvgenerering, dårlig dispergerbarhet når den tilsettes til vandige systemer og uønsket lange oppløsnings-

10

tider.

Det støv som er forbundet med tørr, partikkelformig PVA oppviser de samme konvensjonelle håndteringsproblemer som forekommer med andre partikkelformige materialer.

15

Når den tilsettes til vandige systemer, har PVA en tendens til å agglomerere for å danne klumper. Agglomerering kan reduseres i mange tilfeller ved å tilsette polymeren langsomt med omrøring til det vandige systemet. Langsom oppløsning reduserer hastigheten ved fremstillingsoperasjoner betydelig.

20

Av de ovenstående grunnene ønsker fabrikkbestyrere en rask, effektiv og enkel måte for innføring av PVA i et vandig system. Med andre ord ønsker brukere av PVA en stabil, konsentrert PVA-suspensjon som kan anvendes for å innblande PVA lett i vandige løsninger, uten dannelse av agglomerater eller klumper, og som kan håndteres uten de problemer som er forbundet med et tørt pulver.

25

30

Det foreligger mange formuleringer innen teknikkens stand som beskriver suspensjonssystemer av forskjellige, vann-løselige polymerer som unngår de ovenfor nevnte problemer. For eksempel beskriver US patent 4.883.536 en vandig suspensjon med minst 15 vekt-% totalt av suspensjonen av minst en anionisk eller ikke-ionisk, vannløselig polymer som er

35

dispergert i en vandig løsning av et ammoniumsalt med et flerverdig anion, hvori vektforholdet mellom ammoniumsalt og vann er minst 0,15. Et annet eksempel er US patent 4.883.537 som beskriver bruken av kaliumkarbonat i vandige suspensjoner av natriumkarboksymetylcellulose.

Foreliggende oppfinnelse overvinner de ovenfor nevnte problemer i industriell praksis på en annen måte enn den ovenfor nevnte teknikkens stand ved å anvende forskjellige typer av salter for fremstilling av fluidiserte suspensjoner av PVA.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt en vandig suspensjon som er kjennetegnet ved at den omfatter minst 20 vekt-% totalt av suspensjonen, av poly(vinylalkohol) dispergert i en vandig oppløsning av minst ett salt oppløst deri valgt fra natrium- eller kaliumformiat, natrium- eller kaliumsitrat, natrium- eller kaliumpolyakrylat og blandinger derav, og et suspensjonsstabiliseringsmiddel.

Den ovenfor definerte suspensjonen anvendes ifølge foreliggende oppfinnelse i en stivelsesoppløsning i en papiirlimepresse for behandling av en papiroverflate.

Ifølge oppfinnelsen anvendes også den vandige suspensjonen i en fremgangsmåte for tilsetning av poly(vinylalkohol) til et system hvor PVA-materialet er oppløst, omfattende erstatning av nevnte poly(vinylalkohol) med nevnte vandige suspensjon hvormed oppløsningstiden reduseres.

Det er således funnet at vandige, fluide suspensjoner med 20 vekt-% eller mer poly(vinylalkohol) kan fremstilles ved å dispergere PVA i vann som inneholder passende konsentrasjoner av valgte salter uten å forårsake at PVA fortykkes til en pastakonsistens. Disse fluidiserte polymersuspensjonene av PVA kan anvendes i mange tilfeller. Slike PVA-suspensjoner

oppløses signifikant raskere, når de tilsettes til oppløsningsvann, sammenlignet med tørr PVA.

PVAs vannløselighet varierer som en funksjon av polymerens hydrolysegrad. De vannløselige typene av PVA varierer i hydrolysegrad fra 77 til 99,8 %. PVA med en hydrolysegrad fra 87 til 90 % har den største løseligheten i kaldt vann (dvs av omgivelsestemperatur eller lavere).

En rekke salter er anvendbare for fremstilling av vandige suspensjoner av PVA. Disse omfatter som nevnt natrium- eller kaliumformiat, natrium- eller kaliumsitrat og natrium- eller kaliumpolyakrylat. Natriumformiat er et foretrukket salt. Blandinger av salter som f.eks natriumformiat med natriumkarboksymetylcellulose eller styrenmaleinsyreanhydrid-kopolymer kan også anvendes for å fremstille suspensjoner av PVA.

Saltene i foreliggende oppfinnelse skal være tilstede i suspensjonen i en mengde på fra 10 til 40 (fortrinnsvis 10 til 20) vekt-%, basert på totalvekten av suspensjonen. Forholdet mellom salt og vann i suspensjonen er 1:1 til 1:7.

Selv om vann er det normale bærermedium for foreliggende oppfinnelse, var innblanding av glyserol i den fluide suspensjonen effektiv for å forbedre suspensjonens filmegenskaper (sammenlignet med tørr PVA) i de tilfeller der suspensjonen, eller tørr PVA, ble oppløst i vann og så støpt som en film. Andre additiver som f.eks natriumalginat eller hydrofobe limemidler (f.eks harpikssåpe, dispergert harpikslim, voksemulsjoner, polyetylenemulsjoner, alkylketendimer og alkylravsyreanhydrid) kan også innblandes i den fluidiserte polymersuspensjonen ifølge oppfinnelsen.

Suspensjoner ifølge oppfinnelsen inneholder fra 15 til 35, fortrinnsvis 20 til 25, vekt-% PVA basert på totalvekten av suspensjonen.

En rekke andre additiver kan være tilstede i foreliggende oppfinnelse for å gi nyttige egenskaper til suspensjonen. Stabilisatorer er et foretrukket additiv som f.eks xantangummi eller natriumkarboksymetylcellulose. Disse stabilisatorene øker den tid i hvilken suspensjonen vil forbli stabil. Stabilisatorer i foreliggende oppfinnelse er typisk tilstede i en mengde på opptil 1,5 % og anvendes fortrinnsvis i en mengde på 0,05 til 0,25 %.

Andre additiver som kan anvendes omfatter konserveringsmidler, som f.eks Proxel GXL (markedsført av ICI), i en mengde på opptil 0,3 %, fortrinnsvis ca 0,1 %. Dispergeringsmidler, overflateaktive midler, glykoler, pigmenter og fortykningsmidler kan også innblandes i PVA-suspensjonen ifølge oppfinnelsen når de er nødvendige for en spesiell anvendelse. Disse kan generelt anvendes i mengder opptil 10 vekt-% av totalsuspensjonen.

I en foretrukken utførelsesform av oppfinnelsen ble det fremstilt en suspensjon av 20-25 vekt-% PVA ved å tilsette denne vannløselige polymeren til en vandig løsning av konsentrert natriumformiat for å danne en fluid, hellbar suspensjon. Denne suspensjon kan være nyttig ved anvendelse i en papirlimepresse, kalenderstabel eller papirbelegning.

PVA-suspensjonene ifølge oppfinnelsen kan fremstilles ved å oppløse saltet i vann for å danne en vandig saltløsning og så dispergere PVA i denne med omrøring. I de tilfeller der det anvendes andre additiver, tilsettes disse typisk til vannet før saltet. I noen tilfeller kan det være nødvendig med varme for å oppnå lett oppløsning av visse salter.

PVA-suspensjonene ifølge oppfinnelsen er nyttige i i det vesentlige alle anvendelser der det for tiden anvendes tørre PVA-polymerer. Dispersjonene ifølge oppfinnelsen kan anvendes

i tekstiler, klebemidler, papir, konstruksjonsmaterialer og andre anvendelser der det for tiden anvendes tørr PVA.

Fordelene med foreliggende oppfinnelse sammenlignet med bruk av tørr, pulverformig PVA ifølge teknikken stand omfatter:

- 5 1) eliminasjon av støv ved håndtering av PVA, 2) en raskere oppløsningshastighet og eliminasjon av klumpdannelse av PVA når den tilsettes til oppløsningsvann, 3) signifikant redusert skumming av PVA i oppløsning, 4) forbedret ytelse ved anvendelse i en papirlimepresse og 5) når det gjelder
- 10 PVA-suspensjoner i salt, glyserol og vann, mere fleksible filmegenskaper i sluttanvendelser av oppfinnelsen.

Suspensjonene ifølge oppfinnelsen har lang holdbarhet uten separering og kan lett tilsettes til vandige systemer ved

15 enkel tilsetning, f.eks. helling, av suspensjonen i det vandige systemet. Omrøring forbedrer oppløsningen. Den måte på hvilken suspensjonen anvendes i industrien er bare begrenset av den grense som settes av vandige suspensjoner.

- 20 Foreliggende oppfinnelse skal illustreres ytterligere ved hjelp av følgende eksempler.

EKSEMPEL 1

- 25 En mengde på 57,2 vektdeler vann ble tilsatt til et blandekar og 0,20 vektdeler xantangummi ble tilsatt til vannet og omrørt for å oppløses. Etter at xantangummien var oppløst ble det tilsatt 17,5 vektdeler natriumformiat til vannet og omrørt for oppløsning. Etter oppløsningstrinnet for natrium-
- 30 formiatet ble 25 vektdeler Airvol® 540S, poly(vinylalkohol) med høy viskositet (tilgjengelig fra Air Products Company) tilsatt til vannet og omrørt for dispergering. I et slutttrinn ble 0,1 del av konserveringsmidlet Proxel® GXL tilsatt til suspensjonen.

35

Det ble observert at sluttproduktet var meget fluid og hellbart. PVA-partiklene oppløstes ikke i den konsentrerte,

vandige løsningen av natriumformiat, men synes i stedet å
svelle i dette medium. Denne suspensjonens viskositet ble
målt med et Stormer viskometer (et meget brukt instrument i
latexmalingsindustrien for måling av viskositet) og viskosi-
teten ble funnet å være 100 Krebs-enheter ("KU"). Generelt
vil suspensjoner med en viskositet som er større enn 135 KU
ikke anses å være anvendbar fordi deres høye viskositet ville
hindre lett håndtering.

I et sammenligningsforsøk ble samme fremgangsmåte som ovenfor
anvendt bortsett fra at 25 vektdeler av Natrosol® 250LR
polymer (markedsført av Aqualon Company) ble tilsatt til den
vandige natriumformiatløsningen i stedet for PVA. I dette
tilfellet ble det ikke observert en fluid suspensjon av den
vannløselige polymeren, men i stedet ble det oppnådd en tykk,
ubrukbar pasta.

Natrosol 250LR hydroksyetylcellulose (HEC) er en ikke-ionisk,
vannløselig polymer som har lik hydroksylfunksjonalitet og
molekylvekt sammenlignet med Airvol® 540S-polymer. På tross
av disse likhetene ble det vist i dette eksempel at Natrosol
250LR ikke ga en fluid suspensjon i det samme medium som var
egnet for PVA. Dette eksempel viser således at PVA opptrer
meget forskjellig i vandige medier som inneholder oppløste
salter sammenlignet med Natrosol® 250LR hydroksyetylcellu-
losepolymer.

EKSEMPEL 2

Til 95 vektdeler av den fluidiserte polymersuspensjonen fra
eksempel 1 ble det tilsatt 5 vektdeler av 50 % harpikssåpe-
limemiddel. Den resulterende blandingen ble observert å være
en fluid suspensjon med en Stormer-viskositet på 95 Kreb-
enheter.

EKSEMPEL 3

En mengde på 1 vektdel Kelgin XL natriumalginat (markedsført av Kelco Inc) ble tilsatt til 54 vektdeler vann og omrørt for
5 å oppløses. Etter oppnådd oppløsning ble 20 vektdeler natriumformiat tilsatt til vannet og omrørt for å oppløses. Som et slutt-trinn ble 25 vektdeler Airvol® 540S tilsatt til blandingen og omrørt. Det ble oppnådd en fluid suspensjon med en Stormer-viskositet på 61 Kreb-enheter.

10

SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL A

Suspensjoner ble fremstilt med 20 vekt-% Airvol® 540S PVA i konsentrerte vandige løsninger ved bruk av følgende salter:
15 natriumklorid, natriumacetat, Ambergum 3021 natriumkarboksy-metylcellulose, Scripset 700 (Hercules) styrenmaleinsyreanhydridkopolymer (SMA), aluminiumsulfat (18 hydrat) og kaliumbikarbonat. I hvert av disse tilfeller ble det imidlertid ikke oppnådd en fluid suspensjon. En oppsummering
20 av de spesielle fremstilte blandinger fremgår av tabell 1.

25

30

35

TABELL 1

MISLYKKEDE FORSØK PÅ Å FREMSTILLE
FLUIDE SUSPENSJONER MED 20 VEKT-% PVA

5

<u>Test</u>	<u>Vann</u> (deler)	<u>Xantan</u> (deler)	<u>Salt</u> (deler)	<u>PVA</u> (deler)	<u>Stormer</u> <u>viskositet</u> (KU)
10 a.	46,8	0,2	NaCl	33 20	>140
b.	46,8	0,2	natriumacetat	33 20	>140
c.	59,8	0,2	kaliumbikarbonat	20 20	>140
d.	-	-	Ambergum 3021	80 20	>140
15 e.	-	-	Scripset 700	80 20	>140
f.	64,8	0,2	aluminium-sulfat.18 H ₂ O	15 20	>140

20 Dette sammenligningseksempel viste at ikke alle vandige
 saltløsninger er egnet for fremstilling av fluide suspen-
 sjoner innenfor foreliggende oppfinnelses område med 20 %
 eller høyere innhold av PVA.

EKSEMPEL 4

25

Fluide suspensjoner ble fremstilt av PVA i blandinger av
 salter i hvilke en av saltkomponentene var av polymer natur.

30 I et av disse forsøkene ble 100 vektdeler av den fluide
 suspensjonen fra eksempel 1 blandet med 85 vektdeler Ambergum
 3021 natriumkarboksymetylcellulose og 15 vektdeler Airvol®
 540S-polymer, slik at det endelige PVA-innholdet var 20 vekt-
 %. Sluttproduktet var en fluid, hellbar suspensjon med en
 Stormer-viskositet på 115 Kreb-enheter.

35

I et lignende forsøk ble 100 vektdeler av suspensjonen fra
 eksempel 1 blandet med 85 vektdeler Scripset 700 styren-

maleinsyreanhydridkopolymer og 15 vektdeler Arivol® 540S-polymer. Denne blandingen ga en fluid, hellbar suspensjon inneholdende 20 vekt-% PVA med en Stormer-viskositet på 116 Kreb-enheter.

5

EKSEMPEL 5

En prøve på 40 g av polymersuspensjonen av Airvol® 540S-polymer fra eksempel 1 ble tilsatt til 160 g fortynningsvann under omrøring. Det ble observert at suspensjonen disper-
10 gertes lett uten klumper. Viskositeten til det vann til hvilket den fluide PVA-suspensjonen var tilsatt, ble observert å øke raskt. Det oppsto svært lite skum. Etter 15 min omrøring viste PVA seg å være i hovedsak oppløst. Denne
15 løsning ble hellet gjennom en 100 mesh sikt og funnet å oppvise relativt få uløselige gelpartikler. Materialet på sikten ble vasket over i en tarert beholder og tørket og sluttvekten av uløselige gelpartikler ble funnet å være ca 0,01 g.

20

For sammenligningsformål ble en mengde på 10 g tørr, pulverformig Airvol® 540S PVA tilsatt til 190 g vann med god omrøring. Den tørre PVA ble tilsatt langsomt og jevnt til vannet for å forsøke å oppnå god dispersjon av polymeren i
25 vannet. På tross av de ovenfor nevnte forholdsregler ble det imidlertid observert klumpdannelse av PVA når den ble tilsatt til vannet. Når blandingen av PVA og vann ble omrørt for å oppløse PVA, ble det også observert signifikant skumgenerering. Etter 15 min omrøring ble PVA-løsningen filtrert
30 gjennom en 100 mesh sikt. Et antall uoppløste klumper og gelpartikler ble observert. Den tørkede vekten av disse gelpartiklene som var større enn 100 mesh var 0,2 g.

Dette forsøk viste at en fluid suspensjon av PVA ifølge
35 foreliggende oppfinnelse ga signifikante forbedringer ved oppløsningsfremstilling sammenlignet med tørr, pulverformig PVA. Disse forbedringene hadde tredobbelt dimensjon: 1)

eliminering av klumpdannelse av PVA ved tilsetning til fortynningsvann, 2) raskere oppløsning av PVA og 3) en signifikant reduksjon i mengden skum som ble generert i PVA-løsningen.

5

EKSEMPEL 6

Ved en anvendelse i en papirlimingspresse ble papir med en basisvekt på 18,1 kg/ris med en Gurley utgangsporøsitetstestverdi på 30 sekunder behandlet med en 8 %-ig løsning av Stayco C stivelse ved 65°C. Våttvektopptaket av stivelsesløsning på papiret i disse testene var 30 % av basisvekten. I separate limpresstester ble den stivelsesløsning som ble brukt for å overflatebehandle papiret, modifisert med forskjellige mengder av enten tørr Airvol® 540S-polymer som et additiv, eller med forskjellige mengder av den fluide suspensjonen av Airvol® 540S-suspensjonsprodukt fra eksempel 1. Disse additivene ble kokt lenge med stivelsen i separate fremstillinger for å sikre adekvat oppløsning.

20

Resultatene fra disse limpresstestene fremgår av tabell 2.

25

30

35

TABELL 2
GURLEY-PORØSITETSVERDIER FOR LIMPRESSEBEHANDLET PAPIR

5	<u>Type av limpressebehandling for å behandle papir</u>	<u>Gurley-porøsitet for behandlet papir (sekunder)</u>
	Ingen	30
	bare 8 % stivelse, intet modifiseringsmiddel	46
10	8 % stivelse med 0,25 % tørr Airvol® 540S	81
	8 % stivelse med 0,30 % tørr Airvol® 540S	89
	8 % stivelse med 0,5 % tørr Airvol® 540S	154
	8 % stivelse med 0,25 % Airvol® 540S (aktiv), PVA fluidsuspensjon	80
15	8 % stivelse med 0,3 % Airvol® 540S (aktiv), PVA fluidsuspensjon	122
	8 % stivelse med 0,5 % Airvol® 540® (aktiv), PVA fluidsuspensjon	212
20	Disse tester viser at den fluidiserte polymersuspensjonen av PVA fra eksempel 1 ved høyere konsentrasjoner uventet ga signifikant forbedrede limpressebehandlingsresultater for papiret sammenlignet med tørr PVA med lik aktiv dosering.	

25 **EKSEMPEL 7**

Polymersuspensjonene av PVA fra eksempler 1, 2, 3 og 4 ble tilsatt til fortynningsvann og omrørt for oppløsning til en sluttløsningskonsentrasjon på 5 % aktiv PVA. Disse løsningene fikk så stå i beholdere i en periode på 16 timer eller lenger.

Det ble observert for natriumformiatpolymersuspensjonen fra eksempel 1 at bare en relativt liten mengde avsatt uløselig materiale ble observert i PVA-løsningen. Dette uløselige materialet utgjorde et avsatt lag på ca 5 % av volumet av

lagringsbeholderen. Dette materialet var lett dispergerbart i vann.

5 Det ble observert for den fluide polymersuspensjonen av PVA fremstilt i Dispex N-40 fra eksempel 3 at det oppsto et ekstremt viskøst, avsatt lag, omfattende ca 10 % av volumet av lagringsbeholderen. Den øverste fasen av den lagrede løsningen var i dette tilfellet klar og meget fluid. Denne tofase-separasjonen kan potensielt ha nytte i en til nå udefinert anvendelse.

15 Da natriumformiat ble anvendt sammen med salter, som f.eks natriumkarboksymetylcellulose eller styrenmaleinsyreandehydriskopolymer (SMA), ble det observert signifikant fase-separasjon av PVA-løsningen. Når det gjelder den polymersuspensjon som inneholder SMA, ble det observert et klart bunnsjikt.

20 Det ble i dette eksempel vist at natriumformiat var et foretrukket salt for fremstilling av fluide suspensjoner av PVA, som kan tenkes brukt som en konsentrert løsning av PVA i fortynningsvann.

EKSEMPEL 8

25 De fluide suspensjonene av PVA fra eksempler 1, 2, 3 og 4 ble tilsatt til fortynningsvann i et forhold slik at det ble oppnådd 1 % aktive PVA-løsninger etter omrøring for oppløsning. Disse løsningene fikk stå i 16 timer og ble så undersøkt på nærvær av uløselige materialer.

35 Det ble i alle tilfeller funnet at det bare ble observert en meget liten mengde av uoppløst PVA i disse testene. Det ble således påvist at PVA-suspensjonene fra eksempel 1, 2, 3 og 4 er anvendbare for fremstilling av fortynnede suspensjoner av PVA.

P a t e n t k r a v

1.

Vandig suspensjon, k a r a k t e r i s e r t v e d at den
5 omfatter minst 20 vekt-% totalt av suspensjonen, av poly-
(vinylalkohol) dispergert i en vandig oppløsning av minst ett
salt oppløst deri valgt fra natrium- eller kaliumformiat,
natrium- eller kaliumsitrat, natrium- eller kaliumpolyakrylat
og blandinger derav, og et suspensjonsstabiliseringsmiddel.

2.

Suspensjon ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at poly(vinylalkoholen) er 87-90 % hydrolysert.

3.

Suspensjon ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det oppløste saltet er natriumformiat blandet med
natriumkarboksymetylcellulose eller styrenmaleinsyreanhydrid.

4.

Suspensjon ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at suspensjonen inneholder xantangummi som et
suspensjonsstabiliseringsmiddel.

5.

Suspensjon ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at suspensjonen inneholder glyserol.

6.

Suspensjon ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at suspensjonen inneholder natriumalginat.

7.

Suspensjon ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at suspensjonen inneholder hydrofobe limemidler.

8.

Anvendelse av den vandige suspensjonen ifølge krav 1-7 i en stivelseoppløsning i en papirlimepresse for behandling av en papiroverflate.

5

9.

Anvendelse av den vandige suspensjonen ifølge krav 1-7 i en fremgangsmåte for tilsetning av poly(vinylalkohol) til et system hvor PVA-materialet er oppløst, omfattende erstatning av nevnte poly(vinylalkohol) med nevnte vandige suspensjon hvormed oppløsningstiden reduseres.

10

15

20

25

30

35