

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 752630 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 752630

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
D21H

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 19.09.1975

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 19.09.1975

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 24.03.1976

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

23.09.1974 US 508322

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • The Champion Paper Company Ltd., Alpenstrasse 1 Lucerne, Switzerland, SVEITSI, (CH)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Vincent, David N., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Golden, R.R., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Mikropallomaiset samentavat aineet ja menetelmä niiden valmistamiseksi

Mikrosfäriska ämnen med täckande effekt och förfarande för deras framställning

The Champion Paper Company Ltd., Alpenstrasse 1, Lucerne, Sveitsi

Mikropallosista koostuva läpikuultamattomuutta parantava agenssi ja sen valmistusmenetelmä - Av mikrosfärer bestående, opacitetsförbättrande medel och förfarande för dess framställning.

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää läpikuultamattomien, olennaisesti pallonmuotoisten, mikroskooppisten läpikuultamattomuutta parantavien (opasioivien) hiukkasten valmistusmenetelmää ja tällä menetelmällä valmistettuja hiukkasia. Lähemmin määriteltynä keksintö kohdistuu läpikuultamattomien, olennaisesti pallonmuotoisten, formaldehydinkondensaatiotuotteesta muodostettujen hiukkasten valmistukseen ja pallonmuotoisiin agglomeraatteihin, joilla on tavattoman hyvä opasioimiskyky.

Luonnon tai synteettisistä polymeeriaineista muodostuneiden mikroskooppisten hiukkasten valmistusta on selitetty esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 3 585 149 ja US-patenttijulkaisussa 3 669 899. Näissä patenttijulkaisuissa selitetyt opasioimisagenssit käsittävät erillisiä, ilmaa sisältäviä mikrokapseleita, joilla on olennaisesti jatkuvat, kiinteät seinät, ja joiden keskimääräinen hiukkasläpimitta on 2 mikronia pienemmällä alueella. Yleensä edellämainituissa patenttijulkaisuissa selitetyt mikrokapselit on muodostettu valmistamalla öljyn vesiemulsio ja päällystämällä emulsion pikku pisarat kalvoa muodostavalla aineella, joka sen jälkeen kovetetaan. Öljy-sydänaine karkoitetaan mikrokapseleista, niin että muodostuu ilmaa sisältäviä, mikrokapselin muotoisia opasioivia hiukkasia. Öljyaineen karkoittaminen mikrokapseleista suoritetaan kuumentamalla mikrokapseleita esimerkiksi sen jälkeen kun kapselit on kerrostet-

tu vesidispersiona paperialustalle. Vaihtoehtoisesti öljy-sydänaine voidaan karkoittaa suorittamalla kapsелеille suihkukuivatus verraten korkean lämpötilan olosuhteissa. Joka tapauksessa öljyaineen karkoitus aiheuttaa joukon vaikeuksia. Eräs probleema, joka kohtaa tällaisten järjestelmien käyttäjiä, on esimerkiksi se huolellisuus, joka on välttämätöntä sen varmistamiseksi, että kaikki öljy on saatu täysin poistetuksi kapsелеista. Tämä on yleensä aikaa vievää ja vaatii verraten ankaria lämpötilaolosuhteita. Lisäksi esiintyy öljymäisen liuottimen talteenotto-probleema, joka on sekä ympäristöprobleema, että taloudellinen probleema. Niinpä eräät käytetyt öljyiset liuotinaineet ovat varsin toksisia ja voivat vaarantaa paperikoneen kuivatusosan käyttäjien terveyden. Lisäksi huomattava osa öljyaineesta menetetään järjestelmässä uudelleen-käytön kannalta, kun käytetään haihduttamalla toimivia talteenottojärjestelmiä. Nämä häviöt näyttelevät tietenkin osaa näiden järjestelmien taloudessa ja kaupallisessa kelpoisuudessa.

Nyt on havaittu, että läpikuultamattomia mikroskooppisia pigmenttihiukkasia voidaan valmistaa järjestelmässä, jossa vältetään monet edellään mainittujen mikrokapselin muotoisten opasioimishiukkasten valmistuksessa käytettyjen järjestelmien varjopuolet. Niinpä on todettu, että läpikuultamattomia, olennaisesti pallonmuotoisia hiukkasia voidaan valmistaa prosessilla, joka käsittää sen, että vesipitoiseen, osaksi kondensoituun aldehydin kondensaatiotuotteeseen sekoitetaan öljyainetta, joka sisältää jotakin emulgoimisainetta, niin että muodostuu veden öljy-emulsio. Tämän jälkeen emulsioon lisätään jotakin amfifiiliä happokatalysaattoria ja kondensaatiotuote polymeroidaan, jolloin muodostuu olennaisesti pallonmuotoisia, kiinteitä, läpikuultamattomia polymeerihiuksia.

Esillä olevan keksinnön erään aspektin mukaan nämä polymeerihiuksat erotetaan öljyaineen pääosasta ja niihin sekoitetaan vesipitoista nestettä, mieluummin vettä, korotetun lämpötilan olosuhteissa, jäljellä olevan öljyaineen poistamiseksi hiukkasista ja mikroskooppisten agglomeraattien muodostamiseksi mainituista olennaisesti pallonmuotoisista hiukkasista, joilla agglomeraateilla on odottamattoman hyvä opasioimiskyky.

Esillä olevan keksinnön erään toisen aspektin mukaan muodostetaan agglomeraatteja, joilla on olennaisesti pallonmuotoiset seinät, jotka koostuvat olennaisesti pallonmuotoisista mikrohiukkasista.

Esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä vältetään monet niiden aikaisempien järjestelmien varjopuolet, joissa muodostetaan öljyn vesi-emulsio, koska esillä olevan keksinnön mukainen järjestelmä mahdollistaa öljyaineen helpon erottamisen ja talteenoton yksinkertaisella sentrifugoinnilla ja tislauksella, liuottimen haihdutuksen sijasta. Näin ollen esillä olevan keksinnön mukainen öljyaine voidaan helpostikierrättää takaisin emulgoimisaineeseen, niin että tuloksena on sekä turvallinen käsittely että taloudellinen järjestelmä.

Esillä olevan keksinnön erään ensisijaisen aspektin mukaan mikrohiukkaset saadaan menetelmällä, joka käsittää sen, että muodostetaan esipolymeeri ureasta ja formaldehydistä ja tämän esipolymeerin vesiliuos sekoitetaan öljyaineen kanssa, joka sisältää emulgoimisagenssia. Täten muodostuu veden öljyemulsio, ja tähän emulsioon sekoitetaan jotakin amfifiilistä happokatalysaattoria, joka saattaa esipolymerin polymeroitumaan. Näin saatuihin hiukkasiin sekoitetaan jotakin vesipitoista nestettä kuten vettä rajun hämmennyksen olosuhteissa, samalla lämmitäten hiukkasia jäljelle jääneen öljyaineen poistamiseksi. Haluttaessa hiukkaset voidaan erottaa tästä vesipitoisesta nesteestä.

Keksintö selitetään seuraavassa lähemmin oheisen piirustuksen yhteydessä, jossa

kuvio 1 on virtauskaavio, jossa hahmotellaan yleinen menettelytapa keksinnön suorittamiseksi,

kuvio 2 on pintakuvanto, ja

kuvio 3 on leikkauskuvanto, molemmat suurennettuina, jotka havainnollistavat esillä olevan keksinnön mukaisten agglomeroitujen hiukkasten fyysikaalista rakennetta.

Niin kuin kuviosta 1 näkyy, veteen sekoittumatonta öljynestettä syötetään johtoa 10 myöten sekoitettavaksi takaisinkäerrätetyn öljyaineen ja pinta-aktiivisen emulgoimisaineen 12 kanssa. Sopivia veteen sekoittumattomia öljyaineita esillä olevan keksinnön kanssa käytettäväksi ovat mm esimerkiksi mitkä tahansa orgaaniset liuottimet, jotka pystyvät toimimaan jatkuvana faasina veden öljyemulsiossa. Sopivia liuottimia ovat mm alifaattiset ja aromaattiset liuottimet, kuten petrolieetterit, naptat, mineraalitärpätit, tolueeni, ksyleeni, tärpätti ja sen tapaiset. Samoin ketoneja, estereitä, halogenoituja hiilivetyjä jne voidaan sopi-

vasti käyttää keksinnön mukaisessa menetelmässä. Sopivimpia liuottimia ovat ne, jotka ovat verraten halpoja ja myrkyttömiä, kuten mineraalitärpätit tai ksyleeni.

Emulgoimisagenssia sekoitetaan öljyaineeseen sellaisin määrin, että emulgoimisagenssia tulee olemaan esimerkiksi noin 0,005 - noin 0,2 paino-osaa, mieluummin noin 0,02 - noin 0,08 paino-osaa öljyaineen paino-osaa kohti.

Sopivia pinta-aktiivisia emulgoimisagensseja ovat ne, jotka pystyvät aikaansaamaan veden öljyemulsion muodostumisen. Tällaisia aineita ovat mm esimerkiksi lanoliini, lanoliinijohdokset, sorbitaani-mono-oleaatti, polyoliioleaatit, rasvahappojen etyleenioksidididuktit, rasva-alkoholit, rasva-amiinit ja rasva-amidit, kolesterolijohdokset, rasvahappo-dietanoliamidit, etyleenioksidi, propyleenioksidi-segmenttikopolymeeriset kondensaatiotuotteet ja sen tapaiset, jollaiset pinta-aktiiviset aineet ovat alalla ennestään tunnettuja. Ensisijaisia emulgoimisagensseja ovat etyleenioksidi-propyleenioksidi-segmenttikopolymeeriset kondensaatiotuotteet, joita kaupallisesti on saatavana BASF-Wyandotte Corporation'ilta nimillä "Pluronic" ja "Tetronic".

Sillä välin urea-formaldehydi-esipolymeeriä saadaan johtamalla ureaa ja formaldehydiä johtoa 14 myöten reaktoriin 16, siten että formaldehydin moolisuhde ureaan on välillä 1:1 - 2,5:1, mieluummin välillä noin 1,2:1 - 1,5:1. Reaktio tapahtuu vesiliuoksessa, jossa on noin 50 % kiintoainetta, pH:ssa 9-10, ja noin 50-120°C lämpötilassa. Reaktio-aika säädetään siten, että saadaan olennaisesti kirkas esipolymeeriliuos kun reaktioseos jäädytetään huoneen lämpötilaan. Tällaiset reaktiot ovat vanhastaan tunnettuja. Joskin edellä on käsitelty urea-formaldehydi-esipolymeeriä, mitä tahansa sopivaa, osaksi kondensoitua aldehydin kondensaatiotuotetta voidaan käyttää emulsion sisäfaasin muodostamiseen. Näin ollen esimerkiksi mikä tahansa karbamidi-aldehydin kondensaatiotuote, joka on sopiva vesiliuoksessa polymeroitavaksi, on sopiva keksinnön yhteydessä käytettäväksi. Niinpä voidaan käyttää muitakin happo- tai emäskatalysoituja ko-reaktantteja, niihin luettuina formaldehydin kondensaatioreaktiotuotteet fenolien kanssa kuten hydroksibenseeni (fenoli)-, m-kresoli- ja 3,5-ksylenoli-karbamidit kuten urea; triatsiinit kuten melamiini; amino- ja amidoyhdisteet kuten aniliini, p-tolueenisulfonamidi, etyleeniurea ja guanidiini; ketonit kuten asetonit ja sykloheksanoni, tai näiden aineiden seokset, sillä edellytyksellä, että esipolymeeri on liukenematon veteen sekoittumaan faasiin. Lisäksi

esipolymeeri voidaan saada missä tahansa sopivassa vesipitoisessa väliaineessa kuten vedessä, glyserolissa, poly(etyleenioksidissa), glykoleissa tai sen tapaisissa. Ureaformaldehydi on ensisijainen esipolymeeri. Kuitenkin jos 1-2 paino-% ureasta korvataan melamiinilla, saadaan esipolymeeri, jolla on parempi säilytysstabiliteetti. Ilmaisua "esipolymeeri" tässä käytettynä tarkoittaa alkuperäistä vesiliukoista karbamiidin ja aldehydin reaktiotuotetta. Urean ja formaldehydin tapauksessa esipolymeeriin sisältyy metyloli-ureat ja metyloli-ureoiden oligomeerit.

Vesipitoisessa väliaineessa oleva esipolymeeri poistetaan reaktorista 16 johtoa 18 myöten ja se sekoitetaan johdossa 20 olevan, veteen sekoittumattoman liuottimen emulgoimisagenssin seoksen kanssa, ja näin saatu seos johdetaan johtoa 22 myöten sekoittimeen 24, jossa muodostuu veden öljyemulsio rajun hämmennyksen olosuhteissa. Veden öljyemulsio voidaan valmistaa erinä, säiliössä, jossa tapahtuu suurhiertohämmennys, tai jatkuvasti, yhdistämällä öljy- ja vesifaasit linjasekoittimessa, esimerkiksi Homomixerissä tai Sonulaattorissa. Hämmennys suoritetaan mieluummin sillä tavoin, että emulsion pikkupisaroiden keksimääräinen hiukkasläpimitta on pienempi kuin noin 5 mikronia, mieluummin välillä noin 0,5 ja noin 2 mikronia. Vaihtoehtoisesti emulsioon voidaan lisätä sopivaa epäorgaanista opasioimispigmenttiä kuten TiO_2 , Al_2O_3 , baryyttiä (BaSO_4), kaoliinia, ZnO , $\text{Ca}(\text{SO}_4)^2$, talkkia tai sen tapaista. Ensisijaisia epäorgaanisia pigmenttejä esillä olevan keksinnön tarkoitukseen ovat TiO_2 , Al_2O_3 , BaSO_4 , kaoliini ja ZnO , joista TiO_2 on erityisen sopiva.

Epäorgaanisten pigmenttihiukkasten lisäämisestä johtoa 26 myöten seuraa se, että pigmentti liittyy esillä olevan keksinnön mukaisten opasioivien hiukkasten lopulliseen rakenteeseen. Vaihtoehtoisesti pigmentti voidaan lisätä johtoa 27 myöten emulsioon, jossa se vaeltaa öljyn ja veden rajapintaan. Kun esillä olevan keksinnön mukaiset hiukkaset muodostuvat niin kuin jäljempänä selitetään, epäorgaaninen opasioiva pigmentti joutuu sisällytetyksi polymeerin rakenteeseen, kohtaan, joka riippuu sen asemasta polymeroimisvaiheen aikana, esimerkiksi hiukkasten ja liuottimen rajapintaan tai homogeenisesti jakautuneeksi koko polymeerifaasiin.

Joskin on mahdollista sisällyttää epäorgaaninen pigmenttihiukkanen esillä olevan keksinnön mukaisten polymeerihiukkasten rakenteeseen, erittäin läpikuultamattomia hiukkasia voidaan saada myös ilman tällaisia epäorgaanisia pigmenttihiukkasia. Näin ollen, koska tuloksena oleva poly-

meerinen pigmentti on läpikuultamaton eikä läpikuultava, esillä olevaa keksintöä voidaan toteuttaa käyttämättä edellä mainittuja epäorgaanisia opasioivia pigmenttejä.

Sisäisen vesifaasin suhde ulkoiseen, veteen sekoittumaan liuotinfasiin on sopivasti mieluimmin noin 0,4 ja noin 3 paino-osan, mieluimmin noin 1-2 paino-osan välisellä alueella sisäistä faasia ulkoisen faasinpaino-osaa kohti. Joskin on mahdollista käyttää suurempaakin sisäisen ja ulkoisen faasin välistä suhdetta, mieluimmin käytetään suhdetta likimäärin 2:1. Tuloksena olevan emulsion, joka poistetaan sekoittimesta 24 johtoa 28 myöten, viskositeetti on noin 2 ja 2000 sentipoisen välillä. Mieluimmin tuloksena olevan emulsion viskositeetti on alhainen ja veden kaltainen.

Seuraavaksi emulsio johdetaan polymerointireaktoriin 30 yhdessä amfi-fiilin, happaman polymerointikatalysaattorin kanssa, jonka ionisaatiovakio on suurempi kuin noin 10^{-4} ja joka syötetään johtoa 32 myöten. Sopivia polymerointikatalysaattoreita esillä olevan keksinnön tarkoitukseen ovat mm esimerkiksi sellaiset polymerointikatalysaattorit, jotka ovat liukoisia jatkuvaan öljyfaasiin, mutta joilla on merkitsevä affiniteetti sisäiseen eli vesifaasiin, kuten vedetön kloorivetyhappo, SO_2 , SO_3 , BF_3 , BF_3 -eteraatti, titaanitetrakloridi, fosforipentakloridi, piitetra-kloridi, fosforitrikloridi, sulfuryylikloridi ja sen tapaiset; orgaaniset karboksyylihapot kuten muurahaishappo, etikkahappo, trikloorietikkahappo ja sen tapaiset; alkyylihappofosfaattit kuten monoetyylihappofosfaatti, monoamylihappofosfaatti, monobutylihappofosfaatti, dietyyli-happofosfaatti ja sen tapaiset; substituoitujen sulfamiinihapot jne. Happokatalysaattoreita käytetään mieluimmin sellaisin määrin kuin on tarpeen esipolymeerifaasin lopullisen pH:n saattamiseksi välille noin 0,5 - noin 4, mieluimmin välille noin 1 - noin 2.

Katalysaattori lisätään ympäristön lämpötilassa hellävaraisesti hämmen-tään, mieluimmin lämpötilavälillä noin 10 - noin 25°C. Polymerointi-reaktio on eksoterminen, mistä seuraa lämpötilan nousu, niin että po-lymerointireaktio tapahtuu noin 30 - noin 70°C lämpötilassa, mieluim-min noin 40 - noin 50°C lämpötilassa. Koska happokatalysoitu konden-saatiopolymerisaation on eksoterminen, reaktorin 30 yhteydessä on käytet-tävä jäähdytyslaitetta (esittämättä) polymerisaatiolämpötilojen pysyt-tämiseksi halutulla alueella. Näin ollen reaktoria 30 varten ei tar-vita kalliita lämmityslaitteita. Polymerisaatioreaktiota jatketaan

noin 0,25 - noin 4 tuntia, mieluummin noin 0,5 - noin 2 tuntia.

Sanontaa amfifiili katalysaattori käytetään tässä tarkoittamaan sitä, että katalysaattorilla on ainakin jonkin verran merkitsevää affiniteettia emulsion sekä vesi- että öljyfaasiin nähden, eikä se siis ole täysin hydrofiili eikä täysin lipofiili. Sen ansiosta, että käytetään amfifiili polymerointikatalysaattoria, katalysaattori voidaan lisätä vasta emulsion muodostuksen jälkeen, koska se pystyy kulkemaan jatkuvan liuotinfraasin läpi veden ja öljyn rajapintaan, katalysoiden tehokkaasti ureaformaldehydin polymeroitumisen. Näin ollen tällaisia katalysaattoreita käyttämällä emulgoimistoimitusta, mm emulsion pikkupisaroiden kokoa, voidaan hallita pelkäämättä ennen aikaista geeliytymistä, jota voisi tapahtua, jos katalysaattori lisättäisiin esipolymeeriliuokseen ennen emulgointia. Toinen etu tällaisen katalysaattorin käyttämisestä on se, että se ei ennenaikaisesti saosta mahdollisesti lisätyistä epäorgaanisia opasioimispigmenttejä, kuten titaanidioksidia, suspensiosta esipolymeeriliuoksessa, mikä voi tapahtua, jos vesiliuokoinen happopolymerointikatalysaattori lisätään yhdessä vesipitoisen sisäfaasin kanssa ennen emulsion muodostumista.

Polymeroituneiden urea-formaldehydihiukkasten ja pienten vesipisaroiden dispersio veteen sekoittumattomassa öljyliuottimessa, s o "liuotindispersio", poistetaan reaktorista 30 johtoa 34 myöten ja johdetaan astiaan 36 johdossa 37 olevan venttiilin 35 kautta. Astiassa 36 liuotindispersio erottuu olennaisesti kirkkaaksi kelluvaksi faasiksi, joka käsittää öljyliuottimen, esimerkiksi ksyleenin, ja enimmäkseen emulgoimisagenssin. Tämä faasi poistetaan astiasta 36 johtoa 40 myöten. Jäljellä oleva faasi on raskas faasi, joka käsittää liuottimen jäännöksen ja kiinteät polymeerihiukkaset. Tätä raskasta faasia nimitetään "käänteisliete"-faasiksi, koska astiaan 36 syötetty järjestelmä on ollut veden öljyemulsion muodossa ja järjestelmä on nyt "kääntynyt" öljyn vesiemulsioksi.

Faasien erottaminen astiassa 36 voidaan suorittaa eri tavoin, mm lämmittämällä liuotindispersio lämpötilaan, joka on esimerkiksi noin 35 ja noin 70°C, mieluummin noin 40 ja noin 50°C välillä. Vaihtoehtoisesti liuotindispersiolle voidaan suorittaa välittömästi sentrifugointi. Vielä eräs keino faasien erottumisen aikaansaamiseksi on laimentaa liuotindispersio lisäämällä liuotinta, esimerkiksi ksyleeniä, johtoa 38 myöten. Faasien erottaminen voidaan saada aikaan myös suorittamalla

liuotindispersiolle suurhiertosekoitus. Joka tapauksessa liuotindispersion annetaan käsittelyn jälkeen laskeutua ja se dekantoidaan tai sentrifugoidaan (tavanomaisilla, esittämättömillä laitteilla). Riippumatta siitä, mitä keinoa faasien erottamiseen käytetään, on tärkeää pidättää ainakin pieni määrä liuotinta, esimerkiksi ksyleeniä, käänteislietteeseen. Sopivat määrät ovat noin 0,2 ja noin 2, mieluummin noin 0,5 ja noin 1 paino-osan välillä liuotinta polymeerin kiintoaineen paino-osaa kohti.

Niinkuin aikaisemmin on mainittu, päällä kelluva neste, joka käsittää liuottimen ja suurimman osan emulgoimisagenssista, poistetaan erottimessa 36 johtoa 40 myöten, ja liuotin johdetaan talteenottojärjestelmään 42, johon kuuluu neste-neste-erotin, jossa orgaaninen liuotin erotetaan jäännösvedestä ja katalysaattorista ja kierrätetään takaisin johtoa 44 myöten sekoitettavaksi täydennysliuottimeen, jota on johdossa 10. Niin ollen liuotin eli ulkoinen faasi voidaan tällä tavoin helposti saada talteen käyttämättä sellaista monimutkaista talteenottokalustoa, joka normaalisti liittyy haihdutettujen liuotinten talteenottoon, ja voidaan helposti palauttaa kiertoon, prosessissa uudelleen käytettäväksi. Vesi poistetaan talteenottojärjestelmästä 42 johtoa 46 myöten ja sille voidaan suorittaa jätteen käsittely veden kierrättämistä varten takaisin prosessissa uudelleen käytettäväksi tai vaihtoehtoisesti vesi voidaan laskea viemäriin.

Näin saatu käänteisliete, joka sisältää kiinteitä polymeerihiukkasia, poistetaan erottimesta 36 johtoa 48 myöten, ja hiukkaset voidaan johtaa venttiilin 50 kautta johtoa 48 myöten kuivuriin 54, josta jäännösliuotin poistetaan ja hiukkaset saadaan johtoa 56 myöten kuivassa, sattumanvaraisesti agglomeroituneissa muodossa. Jos johtoa 52 myöten virtaavassa käänteislietteessä oleva hapan katalysaattori neutraloidaan lisäämällä jotakin emästä kuten jotakin alkalimetallihydroksidia, kuten natriumhydroksidia, syöttämällä sitä johtoa 53 myöten, saadut kuivatetut hiukkaset ovat olennaisesti erillisiä kun ne poistetaan kuivurista 54. Saatujen hiukkasten keskimääräinen hiukkaskoko on alle noin 2 mikronia, mieluummin noin 0,5 ja noin 1,0 mikronin välillä, ja niitä voidaan käyttää opasioimispigmenttinä, jolla saadaan verraten korkea läpikuultamattomuus, läpikuultamattoman päällysteen muodossa, joka ureaformaldehydin tapauksessa on valkea.

Keksinnön erään toisen ja vielä sopivamman aspektin mukaan käänteis-

lietteessä olevat kiinteät polymeerihiukkaset poistetaan erottimesta 36 johtoa 48 myöten kolmetieventtiilin 50 kautta ja johtoa 58 myöten, ja johdetaan liuottimen poistosäiliöön 60, johon syötetään vesipitoista nestettä kuten vettä johtoa 62 myöten käänteislietteen laimentamista ja veteen sekoittumattoman orgaanisen liuottimen edelleen poistoa varten. Astiassa 60 olevia polymeerihiukkasia sekoitetaan, ja lämmitetään joko suoraan, käyttäen suoraa höyryä, tai välillisesti käyttäen tavanomaisia lämmityslaitteita, noin 60 ja 121°C, mieluummin noin 88 ja noin 100°C välillä olevaan lämpötilaan jäljellä olevan liuottimen poistamiseksi ja polymeerihiukkasten kovettamiseksi happokatalysoidusti vielä lisää. Yllättävästi polymeerihiukkasten hapon ja lämmön uudelleen dispergoituminen vetiseen väliaineeseen hierron vaikutuksesta saa aikaa olennaisesti pallonmuotoisten, agglomeroitujen opasioimishiukkasten muodostumisen, joiden hiukkasten seinät puolestaan koostuvat mikropalloista. Esimerkiksi noin 60 ja noin 121°C välisiä lämpötiloja käytetään pallonmuotoisen agglomeraattirakenteen kovettamiseen. Kun pallonmuotoisesti agglomeroidut opasioivat hiukkaset on kerran saatu muodostumaan, jäljellä oleva öljymäinen liuotin voidaan poistaa alemmissa lämpötiloissa, alennetussa paineessa, jos niin halutaan, ilman että lopputuotteen opasioimiskyky mitenkään huononee. Näin saatuja agglomeroituja hiukkasia esittää piirustuksen kuvio 2.

Vaihtoehtoisesti ja mieluummin liuotindispersio voidaan poistaa reaktorista 30 johtoa 34 myöten, venttiilin 35 kautta ja johtoa 39 myöten johtoon 58 ja astiaan 60, johon lisätään vettä (johto 62) ja seosta hämmennetään korkeahiertoisesti öljyn vesiemulsion muodostamiseksi. Öljyliuotin poistetaan sitten höyrytislauksella niin kuin edellisessä kappaleessa on selitetty, jolloin saadaan kuvion 2 mukaisia pallonmuotoisesti agglomeroituneita hiukkasia.

Kuvio 2 on mikrovalokuva, joka havainnollistaa keksinnön mukaisen hyväksi katsottavan opasioimishiukkasen luonnetta, jota hiukkasta voidaan nimittää "super-agglomeraatiksi", koska se koostuu kuoresta, joka on muodostunut agglomeroiduista sekundaarihiukkasista, jotka puolestaan itse ovat muodostuneet ryhmistä olennaisesti pallonmuotoisia primaarihiukkasia. Niin kuin kuviosta 2 näkyy, tämä super-agglomeraatti on ontto ulkokuoren sisäpuolelta. Joskaan tarkoituksena ei ole rajoittaa keksintöä mihinkään erityiseen teoriaan, on todennäköistä, että sekundaarihiukkaset ovat peräisin vesipitoisen esipolymeeripisaran polymeroitumisesta. Näin ollen sekundaarihiukkasten koon määrää alku-

peräisessä emulgoimisen alkuvaiheessa muodostuneiden, veden öljyemulsion alkupisaroiden koko. Vesipitoinen uudelleen dispergoitumisjärjestelmä astiassa 60 käsittää öljyn vesiemulsion, jossa sekundaarihiukkaset ovat keskittyneinä liuottimen ja veden rajapintaan. Kun tämä aine sitten lämpiää tislaustoimituksen alkuvaiheessa, siitä seuraa hiukkasten jälkikiovettuminen ja yhteensulautuminen jäykäksi, olennaisesti pallonmuotoiseksi rakenteeksi.

Sekundaarihiukkaset ovat epäsäännöllisiä ja kuoppaisia, ja koostuvat tavallisesti pienemmistä primaarihiukkasista. Joskin primaarihiukkaset edellä on kuvattu olennaisesti pallonmuotoisiksi, niin formaldehydin ja urean välisen suhteen suuretessa tämä erottautuminen tulee vähemmän selväksi, niin että sekundaarihiukkaset saavat sileämmän, vain lievästi rosoisen pinnan. Kuvio 3 on leikkaus-mikrovalokuva, joka esittää superagglomeraatin sisustaa ja osoittaa, että hiukkaset ovat ontot.

Superagglomeraattihiukkasten läpikuultamattomuus on 2-3ertainen verrattuna erillisten, pallonmuotoisten sekundaarihiukkasten läpikuultamattomuuteen, jotka poistetaan johtoa 52 myöten ja jotka eivät ole joutuneet alttiiksi lämmitykselle hierron alaisena. Superagglomeraattien keskimääräinen hiukkasläpimitta on noin 1 ja noin 20 mikronin välillä, mieluummin noin 2 ja noin 7 mikronin välillä.

Liuotinhöyry on höyryä, joka on tislattu liuottimen poistoastiasta 60 jäänöskäysleynin ja veden seoksen muodossa johtoa 63 myöten ja johdettu lauhduttimen (esittämättä) kautta, ja sitten edelleen, liittymään prosessijohtoon 40. Sillä aikaa olennaisesti pallonmuotoisten agglomeraattien vesidispersio johdetaan pois astiasta 60 johtoa 64 myöten ja venttiilin 66 kautta, ja poistetaan johtoa 68 myöten. Sitä vesilietettä, joka poistetaan johtoa 68 myöten, voidaan käyttää päällysteenä opasioimisagenssin kerrostamiseksi välittömästi halutulle alustalle kuten paperille, sisällyttäen siihen sopivaa sideainetta. Näin saatu päällystetty alusta kuivatetaan sitten tavanomaisissa paperin kuivatusolosuhteissa kosteuden poistamiseksi, ja näin saadun päällystetyn alustan läpikuultamattomuus on korkea. Tällaisen päällysteen, joka koostuu 100 paino-osasta näitä pigmenttihiukkasista ja 10 paino-osasta tavanomaista paperinpäällystyssideainetta, Kubelka-Munk valonhajaantumiskerroin on noin 2000 ja noin 6000 cm^2/g välillä. Saatua lietettä voidaan samoin sisällyttää pintakäsittelyaineeseen kuten maaliin, korkea-asteisen läpikuultamattomuuden antamiseksi sille.

Vaihtoehtoisesti astiasta 60 johtoa 64 myöten poistettu vesiliete voidaan johtaa johtoa 70 myöten kiintoaineen ja nesteen erottimeen 72 kuten esimerkiksi sentrifuugiin, veden poistamiseksi johtoa 74 myöten, jolloin saadut hiukkaset voidaan johtaa johtoa 76 myöten kuivuriin 54 jauhemuodossa olevien agglomeraattien valmistamiseksi. On todettu, että pH:n asettaminen suuremmaksi kuin 8 suuresti helpottaa vapaasti juoksevan, paakkuuntumattoman jauheen valmistusta kuivatusprosessin aikana. Näin saatua polymeeristä opasioimisagenssia voidaan sisällyttää maaliin tai dispergoida uudelleen sopivaan vesipitoiseen tai vedettömään nesteeseen sideainetta lisäten, ja käyttää paperin tai jonkin muun alustan kuten muovin tai kankaan päällystämiseen silloin kun alustan läpikuultamattomuutta halutaan parantaa. Haluttaessa johdosta 76 saatava tuote voidaan johtaa johtoa 77 myöten pesusäiliöön 78 pesua varten jäljelläolevan emulgoimisagenssin poistamiseksi suspendoimalla se uudelleen lisäveteen astiassa 78. Pestyt superhiukkaset johdetaan sitten johtoa 79 myöten erottimeen 72.

Näitä orgaanisia opasioivia pigmenttihiukkasia voidaan joko johdosta 68 tulevan vesilietteen, johdosta 76 tulevan märän kakun, tai johtoa 56 tulevan kuivan jauheen muodossa lisätä myös paperimassaseokseen, s o selluloosamassakuiduista, liimausaineista ynnä muista lisäaineista koostuvaan lietteeseen, ja käyttää paperin valmistukseen tavanomaisella paperinvalmistustekniikalla, jolloin saadaan paperi, jonka läpikuultamattomuus on suuresti parantunut.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat esillä olevan keksinnön mukaisen opasioivien pigmenttien valmistusta ja edustavat parhaita esillä olevan keksinnön suoritustapoja.

Esimerkki 1

90 g ureaa lisättiin liuokseen, jossa oli 165 g 37 % vesipitoista formaldehydiä ja 45 g vettä, pH asetettiin arvoon 9,3 NaOH:lla, ja seosta lämmitettiin 1 tunti 65°C:ssa, jolloin saatiin esipolymeeriliuos, joka sisälsi noin 50 % kiintoainetta. Waring Blendor'ia käyttäen emulgoitiin 140 g tätä esipolymeeriliuosta liuokseen, jossa oli 6 g polyetyleenioksidi-polypropyleenioksidi-segmentti-kopolymeeriemulgaattoria ("Pluronic L 122 BASF-Wyandotte Company'lta) liuotettuna 100 g:aan tolueenia, jolloin saatiin viskositeetiltaan alhainen veden öljyemulsio.

Emulsiota käsiteltiin 4 ml:lla 33 paino-%:sta titaniومتetrakloridin tolueeniliuosta, mistä seurasi eksoterminen reaktio, joka korotti lämpötilan noin 28°:sta noin 50°:seen C. Kahden tunnin hämmennyksen jälkeen saatu "liuotindispersio" koostui pienistä vesipisaroista ja kiinteistä polymeerihiukkasista dispergoituina öljyfaasiin, jossa polymeerihiukkasilla oli varsin vähän tai ei lainkaan taipumusta koaguloitua. Tämä emulsio erotettiin kirkkaaksi yliseksi faasiksi, joka sisälsi öljyliuottimen ja jonkin verran emulgoimisagenssia, ja raskaammaksi faasiksi, "käänteislietteeksi", joka sisälsi noin 40 % kiintoainetta ja noin 20 % öljyliuotinta. Faasit erotettiin sentrifugoimalla. Käänteisliete dispergoitiin uudelleen noin 200 grammaan vettä ja saatettiin alttiiksi korkeahiertohämmennykselle samalla lämmittämällä sitä, öljyliuottimen höyrytislaamiseksi seoksena osan kanssa ylimäärävetä.

Näin saadussa tuotteessa ei ollut tolueenia, ja se koostui vesidispersiosta, jossa oli 0,25 - 2 μ -kokoisia hiukkasia, jotka olivat sulautuneet yhteen olennaisesti pallonmuotoisiksi agglomeraateiksi (superhiukkasiksi), joiden läpimitta oli 1 - 5 μ . Superhiukkaset tehtiin emäksisiksi ammoniakilla ja niihin sekoitettiin karboksyloitua styreeni-butadieenikumilateksia (SBR), paperin päällystys-sideainetta (Dow 620 SBR latex) kymmenen paino-osaa lateksin kiintoainetta 100 osaa kohti polymeerin kiintoainetta, ja kerrostettiin paperialustalle.

Paperin päällysteen Kubelka-Munk-hajaantumiskerroin mitattiin käyttäen Huygen malli 2100 digitaali-opasimetriä ja kirjallisuudessa selitettyjä tietokone menetelmiä. Hajaantumiskertoimeksi saatiin likimäärin 4000 cm^2/g . Samassa pitoisuudessa ja samoissa olosuhteissa päällystettynä veteen dispergoituva paperinpäällystyslaatuinen anataasi TiO_2 antoi päällysteitä, joiden hajaantumiskerroin oli 3800 - 4000 cm^2/g .

Esimerkki 2

200 g esipolymeeriliuosta, joka oli valmistettu lämmittämällä 165 g 37 %:sta vesipitoista formaldehydiä, 45 g vettä, 89 g ureaa ja 1 g melamiinia ja jonka pH oli asetettu arvoon 9,3 natriumhydroksidilla, emulgoitiin 70°C:ssa 1 tunti liuokseen, jossa oli 6 g polyetylenioksidipolypropyleenioksidisegmenttikopolymeeriä liittyneenä keskiiseen funktionaaliin amiiniryhmään (Tetronic 1502 BASF-Wyandotte Company'lta), joka toimii emulgoimisagenssina, liuotettuna 100 g:aan ksyleeniä. 0,06 milliekvivalenttia rikkidioksidia (4-normaalina

ksyleeniliuoksena) lisättiin tähän veden öljyemulsioon, jolloin lämpötila nousi noin 28°:sta noin 48°:seen. Yhden tunnin kuluttua saatu liuotindispersio sentrifugoitiin, käänteislietefaasi sekoitettiin veteen ja höyrytislattiin korkeahiertoisesti hämmettäen. Tuotteessa ei ollut jäännösksyleeniä ja siitä esimerkin 1 mukaisesti valmistetun paperin päällysteen hajaantumiskerroin oli noin 4,500 cm²/g.

Esimerkki 3

Valmistettiin urea-formaldehydi-melamiini-esipolymeeriliuos 165 g:sta 37 % vesipitoista formaldehydiä, 45 g:sta vettä, 89 g:sta ureaa ja 1 g:sta melamiinia, liuoksen pH asetettiin arvoon 9,3 ja sitä lämmitettiin 1 tunti 65°C:ssa. 170 g tätä esipolymeeriliuosta emulgoitiin liuokseen, jossa oli 6 g Tetronic 1502 liuotettuna 100 g:aan ksyleeniä, ja 0,06 milliekvivalenttia rikkidioksidia (noin 4-normaalin ksyleeniliuos) lisättiin, mistä seurasi eksoterminen reaktio. Kun oli hämmennetty yksi tunti, liuotindispersiossa oli vähän tai ei lainkaan sakkaa. Ilman alustavaa faasin erotusta tuote sekoitettiin veteen, niin että saatiin noin 16 % kokonaiskiintoainetta, ja tämä "vesi-uusdispersio" höyrytislattiin suurhiertohämmettäen, jolloin saatiin tuote, jossa ei ollut jäännösksyleeniä ja joka läheisesti muistutti esimerkissä 1 selitettyä. Paperin, joka valmistettiin niinkuin esimerkissä 1 on selitetty, hajaantumiskerroin oli noin 4000 cm²/g.

Pallonmuotoisten agglomeraattien vesidispersio sentrifugoitiin, vesipitoinen, pinnalla uiva faasi dekantoitiin, sakkaan sekoitettiin uutta vettä niin, että se tuli sisältämään noin 10 % kiintoainetta, ja sekoitettiin yksi tunti. Pesty tuote sakeutettiin sentrifugoimalla ja valmistettiin paperin päällysteeksi niin kuin esimerkissä 1 on selitetty. Hajaantumiskertoimeksi todettiin noin 4800 cm²/g.

Esimerkki 4

80 g esimerkin 1 mukaan valmistettua urea-formaldehydi-esipolymeeriliuosta emulgoitiin sekoitettuun emulgaattoriliuokseen jossa oli 4 g Pluronic L 122, 2 g sorbitaanimonoo-oleaattia (Span 80 ICI:lta, Amerikasta), 1 gramma Pluronic L 63 (molekyylipainoltaan alhaisempaa polyetyleenioksidi-polypropyleenioksidia kuin Pluronic L 122, ja sisältää suuremman osuuden polyetyleenioksidia) ja 100 g ksyleeniä. Näin saatua veden öljyemulsiota käsiteltiin 2 ml:lla 50 paino-%:sta monobutyylihappofosfaatin ksyleeniliuosta ja hämmennettiin 2 tuntia. Saatu liuotindispersio sentrifugoitiin ja raskaampi käänteislietefaasi kui-

vatettiin uunissa 80°C :ssa, jolloin saatiin liuottimetön aine. Tämä dispergoitiin uudelleen veteen, joka oli tehty emäksiseksi ammoniakilla, ja siihen sekoitettiin SBR-lateksisideainetta (10 osaa lateksin kiintoainetta 100 polymeeripigmentin kiintoaineen osaa kohti) jolloin saatiin päällyste, jonka hajaantumiskerroin osoittautui olevan noin $2000\text{ cm}^2/\text{g}$.

Esimerkki 5

100 g esimerkin 2 mukaan valmistettua urea-formaldehydin esipolymeeriliuosta emulgoitiin liuokseen, jossa oli 2 g steariinihappo-dietanoliamidia (Schercomid ST Scher Bros., Inc:lta) liuotettuna 100 g:aan ksyleeniä. 4 ml 33 paino-%:sta titaanitetrakloridin ksyleeniliuosta lisättiin, jolloin tapahtui eksoterminen reaktio, ja dispersiota hämmennettiin 2 tuntia. Tuote sentrifugoitiin ja raskaampi käänteislietefaasi sekoitettiin noin 200 g:aan vettä ja höyrytislattiin suurhiero-hämmmentäen. Liuottimettomasta tuotteesta esimerkin 1 mukaan valmistetun päällysteen hajaantumiskertoimeksi osoittautui noin $3000\text{ cm}^2/\text{g}$.

Esimerkki 6

140 g esimerkin 2 mukaan valmistettua esipolymeeriliuosta emulgoitiin liuokseen, jossa oli 6 g mäntyöljyn rasvahappojen dietanoliamiinia (Schercomid TO-1 Scher Bros., Inc:lta), liuotettuna 100 g:aan erästä pääasiallisesti alifaattista liuotinta (Shell-Sol 70, Shell Oil Co.:lta, 98 % tyydytettyjä, 2 % olefiinia ja aromaatteja; alkukiehumapiste 160°C , loppukiehumapiste 180°C). 7 ml noin 4-normaalista rikkidioksidin ksyleeniliuosta lisättiin tähän vedenöljyemulsioon, jolloin lämpötila nousi noin 30° :sta noin 50°C :seen. Kun oli hämmennetty noin 2 tuntia, ei havaittu merkitsevästi sakkaa. Emulsiota sentrifugoitiin 45 minuuttia ja käänteisliete dispergoitiin uudelleen noin 200 g:aan vettä, joka sisälsi 2 g polyoksietylenisorbitaani-monolauraattia (Tween 20 ICI:lta, Amerikasta). Orgaaninen liuotin tislattiin pois suurhiero-hämmmentäen, jolloin saatiin polymeerisiä opasioimishiukkasia, jotka muodostettiin paperin päällysteeksi niinkuin esimerkissä 1 on selitetty. Tämän hajaantumiskerroin oli noin $1400\text{ cm}^2/\text{g}$.

Esimerkki 7

Valmistettiin urea-formaldehydi-esipolymeeriliuos lämmittämällä vesi-liuosta, jossa oli 220 g 37 % formaldehydiä ja 82 g ureaa, sen pH asetettiin arvoon 8 trietanoliamiinilla, 70°C :ssa yksi tunti. 50 g tätä esipolymeeriliuosta sekoitettiin 30 g kanssa 50 % paino-%llä.

titaanidioksidin dispersiota tislatussa vedessä ja pH asetettiin arvoon 6 laimealla rikkihapolla. Tämä vesidispersio emulgoitiin liuokseen, jossa oli 6 g Pluronic L 122, 3 g sorbitaanimononoleaattia (kaupallisesti saatavana nimellä Span 80 ICI:lta, Amerikka) ja 1,5 g poly-(oksyetyyleeni)-poly(oksypropyleeni)-segmenttikopolymeeriä, jonka poly-(oksyetyyleeni)-pitoisuus oli 30 % ja molekyylipaino noin 2500 (kaupallisesti saatavan nimellä Pluronic L 63) 100 g:ssa ksyleeniä, jolloin saatiin veden öljyemulsio. Tätä käsiteltiin 4 ml:lla 50 paino-%:sta monobutyylin happofosfaatin tolueeniliuosta ja hämmennettiin 2 tuntia.

Kiintohiukkaset erotettiin jatkuvasta faasista sentrifugoimalla ja kuivatettiin 80°C:ssa pakkovetoisessa uunissa. Jäähdytys dispergoitiin uudestaan veteen, jolloin saatiin erillisiä pallonmuotoisia hiukkasia, joiden läpimitta oli keskimäärin 2 - 3 mikronia ja joiden jokaisen sisäosassa oli selvästi näkyvissä titaanidioksidihiukkasia. Mitään vapaata titaanidioksidia ei ollut havaittavissa vesifaasissa 1000-kertaisesti suurennettuna.

Tämä vesidispersio valmistettiin päällystysaineeksi lateksisideaineen kanssa niin kuin esimerkissä 1 on selitetty, ja kerrostettiin paperille, jolloin hajaantumiskertoimeksi saatiin noin 1700 cm²/g. Kuivan tuotteen elektronimikrografeissa näkyi likimäärin pallonmuotoisia hiukkasia. Yksityisten hiukkasten röntgensädeanalyysi pyyhkäisy-elektronimikroskoopilla osoitti suurta titaanikuormitusta.

Esimerkki 8

Valmistettiin jatkuvatoimisesti urea-formaldehydi-esipolymeeri sekoittamalla toisiinsa virta, jossa oli 37 %:sta vesipitoista formaldehydiä, jonka pH oli asetettu arvoon 9,5 natriumhydroksidilla, ja virta jossa oli 67 % vesipitoista ureaa, ja joka oli lämmitetty 65°C:een kiteytymisen estämiseksi, suhteessa, joka vastasi suhdetta 1,3:1 formaldehydin ja urean välillä, ja johtamalla tämä seos sitten lämmitetyn kierukan läpi, jonka lämpötila oli noin 95°C, siten, että viipymisaika reaktorissa oli noin 3 minuuttia. Esipolymeeriliuoksen jättäessä kuumennetun reaktorikierukan se jäähdytettiin lämmönvaihtimessa ja emulgoitiin sitten liuokseen, jossa oli 6 osaa Tetronic 1502 100 osaa kohti ksyleeniä, suhteessa 140 osaa esipolymeeriliuosta 100 osaa kohti ksyleeniä. Saatu emulsio jäähdytettiin noin 20°C:een lämmönvaihtimessa ja johdettiin sitten sekoitusvyöhykkeeseen, jossa lisättiin 0,06 milliekvivalenttia rikkidioksidia noin 250 osaa emulsiota kohti. Katalysoitu emulsio

johdettiin putkireaktorin läpi ja noin puolen tunnin viipymisajan jälkeen reaktorissa se höyrytislattiin ylimääräveden kanssa suurhierto-olosuhteissa. Päälysteiden, jotka valmistettiin tästä tuotteesta ja esimerkkien 1 ja 3 mukaisesta pestystä tuotteesta, hajaantumiskertoimet olivat noin 4000 ja vastaavasti noin 5000 cm²/g.

Esimerkki 9

Valmistettiin käsipaperiarkit käyttäen esimerkin 1 mukaan valmistettuja ja mikrokapsulaareja opasioivia hiukkasja ja anataasi-titaanidioksidia täyteaineina, jotka lisättiin paperimassaan läpikuultamattomuuden ja vaaleuden parantamiseksi.

Kolme näytettä, jossa kussakin oli 300 g ilmakeivää seosta, jossa oli 50 % mäntymassaa ja 50 % lehtipuumassaa, desintegroitii dynapulperissa ja jauhettiin valley-hollanteissa Canadian Standard Freeness'iin 250-350. Kun kukin erä oli puristettu ja revitty erikseen, nämä kolme erää yhdistettiin ja yhdistelmää revittiin kunnes 10,0 g näyte antoi Canadian Standard Freeness-arvon 275-325. Yhdistelmän kosteus määritettiin dispergoimalla useita 10,0 g näytteitä 100 ml:aan tislattua vettä Hamilton Beech dispergoimislaitteessa 2-3 minuuttia, muodostamalla niistä tyynyt Büchner-suppilossa, kuivattamalla tyynyt kuumalla levyllä ja laskemalla kosteusprosentti. Tätä tulosta käytettiin absoluuttisen kuivien kuitupainojen laskemiseen paperimassaresepteissä.

Jokaisesta täyteainepigmenttinäytteestä valmistettiin 9 käsiarkkia (5, 10 ja vastaavasti 15 % kuivapainosta laskettuna sisältävistä näytteistä kolme arkkia kustakin) punnitsemalla 3,0 g "abs. kuivia" kuitunäytteitä muovipulloihin ja lisäämällä asianmukainen painomäärä täyteainetta (1,15, 0,30 ja 0,45 g "abs.kuivaa") tarpeen mukaan, laimentamalla tislattulla vedellä 110 ml kokonaistilavuuteen, dispergoimalla Hamilton Beech dispergoimislaitteessa 3 minuuttia ja muodostamalla arkit Noble & Wood arkkimuotissa, seuraavin tuloksin:

Selitys	G.E. Vaaleus F/W	Tappi-lämpiku- tamattomuus
	78.9/79.7	76.6
5 % TiO_2	81.4/82.2	81.1
10 % TiO_2	82.9/83.6	84.5
15 % TiO_2	84.1/85.4	87.1
5 % mikrokapsulaareja opasioimishiukkasia	81.5/82.2	80.5
10 % mikrokapsulaareja opasioimishiukkasia	83.7/85.2	84.6
15 % mikrokapsulaareja opasioimishiukkasia	84.5/86.1	86.6

Mikrokapsulaariset opasioimishiukkaset osoittautuivat siis täysin kilpailukykyisiksi anataasi-titaanidioksidin kanssa tässä sovellutuksessa.

Esimerkki 10

Näyte mikrokapsulaarien opasimioimishiukkasten vesidispersiosta, joka oli valmistettu niin kuin esimerkissä 2 on selitetty (hajaantumiskerroin noin $4500 \text{ cm}^2/\text{g}$) asetettiin pH-arvoon 8,3 natriumhydroksidilla ja kuumennettiin kunnes se oli kuiva, 80°C lämpöisessä pakkovetouunissa. 10 g näin saatua kuivaa jauhetta dispergoitiin 50 g:aan vettä, pH asetettiin arvoon 9 ammoniakilla, ja dispersiota käsiteltiin 2 g:lla Dow 620 lateksia (noin 50 % kiintoainetta), jolloin saatiin paperin päällyste, jonka hajaantumiskerroin oli noin $4700 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Patenttivaatimukset

- ~~1. Opasioimisagenssi, t u n n e t t u siitä, että se olennaisesti koostuu pääasiassa pallonmuotoisista superhiukkasista, joilla superhiukkasilla jokaisella on olennaisesti pallonmuotoinen, epäjatkuva, agglomeroiduista, erillisistä sekundaarihiukkasista koostuva kuori, joka ympäröi olennaisesti pallonmuotoista onttoa sydäntä, jotka sekundaarihiukkaset ovat olennaisesti pallon muotoiset ja kauttaaltaan olennaisesti täyttää ainetta.~~
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen opasioimisagenssi, t u n n e t t u siitä, että mainitut sekundaarihiukkaset koostuvat agglomeroiduista, olennaisesti pallonmuotoisista primaarihiukkasista.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen opasioimisagenssi, t u n n e t t u siitä, että mainittujen superhiukkasten keskiläpimitta on noin 1 ja noin 20 mikronin välillä ja että mainittujen sekundaarihiukkasten keskiläpimitta on noin 0,2 ja noin 1 mikronin välillä.

Patenttivaatimukset

1. Opasioimisagenssi, t u n n e t t u siitä, että se olennaisesti koostuu pääasiassa pallonmuotoisista superhiukkasista, joilla superhiukkasilla jokaisella on olennaisesti pallonmuotoinen, epäjatkuva, agglomeroiduista, erillisistä sekundaarihiukkasista koostuva kuori, joka ympäröi olennaisesti pallonmuotoista onttoa sydäntä, jotka sekundaarihiukkaset ovat olennaisesti pallon muotoiset ja kauttaaltaan olennaisesti täyttää ainetta.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen opasioimisagenssi, t u n n e t t u siitä, että mainitut sekundaarihiukkaset koostuvat agglomeroiduista, olennaisesti pallonmuotoisista primaarihiukkasista.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen opasioimisagenssi, t u n n e t t u siitä, että mainittujen superhiukkasten keskiläpimitta on noin 1 ja noin 20 mikronin välillä ja että mainittujen sekundaarihiukkasten keskiläpimitta on noin 0,2 ja noin 1 mikronin välillä.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen opasioimisagenssi, t u n n e t t u siitä, että mainitut superhiukkaset koostuvat jostakin aldehysin kondensaatiotuotteesta.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen opasioimisagenssi, t u n n e t t u siitä, että mainitut superhiukkaset koostuvat ureaformaldehydistä.
6. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisten, olennaisesti pallonmuotoisten opasioimishiukkasten valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että vesipitoista, osaksi kondensoitua aldehysin kondensaatiotuotetta ja öljyainetta ja jotakin pinta-aktiivista emulgoimisagenssia sekoitetaan keskenään veden öljyemulsion muodostamiseksi, että mainittuun emulsioon sekoitetaan jotakin amfifiiliä happokatalysaattoria, ja että mainittu aldehysin kondensaatiotuote polymeroidaan polymerointivyöhykkeessä olennaisesti pallon muotoisten polymeerihiukkasten muodostamiseksi.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu osaksi kondensoitu aldehysin kondensaatiotuote on ureaformaldehydi-esipolymeeri.
8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,

tä, että formaldehydin suhde ureaan mainitussa esipolymeerissä on noin 1:1 ja noin 2,5:1 välisellä alueella.

9. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittuun veden öljyemulsioon sisällytetään jotakin epäorgaanista opasioimispigmenttiä.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu epäorgaaninen pigmentti sisällytetään veden öljyemulsioon lisäämällä epäorgaaninen pigmentti mainittuun aldehydin kondensaatiotuotteeseen ennen kuin aldehydin kondensaatiotuote sekoitetaan öljyaineen ja pintaaktiivisen emulgoimisagenssin kanssa.

11. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainitut polymeerihiukkaset poistetaan polymeerointivyöhykkeestä ja sisältyvät veden öljyemulsioon öljyfaasiin.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittua polymeerihiukkasia sisältävää emulsiota käsitellään polymeerihiukkasten erottamiseksi osasta mainittuun veden öljyemulsioon öljyainetta ja mainitut erotetut polymeerihiukkaset dispergoidaan öljyn vesiemulsioon öljyfaasiin.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu öljyn vesiemulsio kuivatetaan öljyn vesiemulsioon öljyaineosan ja veden poistamiseksi.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittua öljyn vesiemulsiota käsitellään jäännöskatalyysaattorin neutraloimiseksi ennen kuivatusta.

15. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu öljyn vesiemulsio sekoitetaan veden kanssa suurhiertohämmmentäen, samalla lämmittäen öljyn vesiemulsiota lämpötilassa joka riittää aiheuttamaan olennaisesti pallonmuotoisten agglomeraattien muodostumisen mainituista polymeerihiukkaista.

16. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu veden öljyemulsio sekoitetaan veden kanssa niin,

että muodostuu öljyn vesiemulsio, jossa mainitut polymeerihiuk-
kaset jäävät öljyn vesiemulsion öljyfaasiin, ja että mainittua
emulsiota lämmitetään lämpötilassa joka riittää aiheuttamaan olen-
naisesti pallonmuotoisten agglomeraattien muodostumisen mainituista
polymeerihiukkasista.

17. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
siitä, että mainitun veden öljyemulsion viskositeetti on noin 5 ja
noin 5000 centipoisen välisellä alueella.

18. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
siitä, että mainittu öljyn vesiemulsio höyrytislataan.

19. Opasioitu alusta, jolle on kerrostettu patenttivaatimuksen 1
mukaisia opasioimishiukkasia sisältävä päällyste, t u n n e t t u
siitä, että mainittu päällyste olennaisesti koostuu opasioivista
hiukkasista, jotka puolestaan olennaisesti koostuvat pääasiassa
pallonmuotoisista superhiukkasista, joissa kussakin on olennaisesti
pallonmuotoinen, epäjatkuva kuori, joka koostuu agglomeroiduista,
erillisistä sekundaarihiukkasista ja joka ympäröi olennaisesti pal-
lonmuotoista onttoa sydäntä, ja jotka sekundaarihiukkaset ovat olen-
naisesti pallonmuotoiset ja olennaisesti kauttaaltaan täyttää ainetta.

Patentkrav

1. Opacitetsförbättrande medel, k ä n n e t e c k n a t av att det väsentligen består av huvudsakligen sfärformiga superpartiklar, av vilka superpartiklar var och en har ett väsentligen sfärformigt, diskontinuerligt av agglomererade, enskilda sekundärpartiklar bestående skal, vilket omsluter den väsentligen sfärformiga ihåliga kärnan, vilka sekundärpartiklar är väsentligen sfärformiga och är väsentligen alltigenom kompakta.
2. Opacitetsförbättrande medel enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att de nämnda sekundärpartiklarna består av agglomererade, väsentligen sfärformiga primärpartiklar.
3. Opacitetsförbättrande medel enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att de nämnda superpartiklarnas medelgenomsnitt är omkring 1 till omkring 20 micron och att de nämnda sekundärpartiklarnas medelgenomsnitt är omkring 0,2 till omkring 1 micron.
4. Opacitetsförbättrande medel enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att de nämnda superpartiklarna består av någon aldehyds kondensationsprodukt.
5. Opacitetsförbättrande medel enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t av att de nämnda superpartiklarna består av ureaformaldehyd.
6. Förfarande för framställning av väsentligen sfärformiga opacitetspartiklar enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att en vattenhaltig, delvis kondenserad aldehyds kondensationsprodukt och ett oljeämne och något ytaktivt emulgeringsmedel blandas sinsemellan för bildning av en vatten-i-olja emulsion, att i nämnda emulsion blandas någon amfifil syrakatalysator, och att nämnda aldehyds kondensationsprodukt polymeras i en polymeringszon för bildning av väsentligen sfärformiga polymerpartiklar.
7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t av att nämnda delvis kondenserade aldehyds kondensationsprodukt är en ureaformaldehyd-förpolymer.
8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t av

att förhållandet formaldehyd till urea i nämnda förpolymer ligger inom området omkring 1:1 till omkring 2,5:1.

9. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t av att i nämnda vatten-i-olja emulsion ingår något oorganiskt opacitetspigment.

10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t av att nämnda oorganiska pigment införs i vatten-i-olja emulsionen genom att tillsätta det oorganiska pigmentet i nämnda aldehyds kondensationsprodukt innan aldehydens kondensationsprodukt blandas med oljeämnet och det ytaktiva emulgeringsmedlet.

11. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t av att de nämnda polymerpartiklarna avlägsnas från polymeringszonen och ingår i vatten-i-olja emulsionens oljefas.

12. Förfarande enligt patentkravet 11, k ä n n e t e c k n a t av att emulsionen innehållande nämnda polymerpartiklar behandlas för avskiljning av polymerpartiklarna från en del av vatten-i-olja emulsionens oljeämne och de nämnda avskiljda polymerpartiklarna dispergeras i olja-i-vatten emulsionens oljefas.

13. Förfarande enligt patentkravet 12, k ä n n e t e c k n a t av att nämnda olja-i-vatten emulsion torkas för avlägsning av olja-i-vatten emulsionens oljeämnesdel och vattnet.

14. Förfarande enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a t av att nämnda olja-i-vatten emulsion behandlas för neutralisering av restkatalysatorn före torkningen.

15. Förfarande enligt patentkravet 12, k ä n n e t e c k n a t av att nämnda olja-i-vatten emulsion blandas med vatten genom högskjuvkraftsomrörning, under samtidig uppvärmning av olja-i-vatten emulsionen vid en temperatur som är tillräckligt hög för att åstadkomma bildning av väsentligen sfärformiga agglomerat av de nämnda polymerpartiklarna.

16. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t av att nämnda vatten-i-olja emulsion blandas med vatten sålunda, att en

olja-i-vatten emulsion bildas, vari de nämnda polymerpartiklarna stannar i olja-i-vatten emulsionens oljefas, och att den nämnda emulsionen uppvärms vid en temperatur, som är tillräckligt hög för att åstadkomma bildning av väsentligen sfärformiga agglomerat av de nämnda polymerpartiklarna.

17. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t av att den nämnda vatten-i-olja emulsionens viskositet ligger inom området omkring 5 till omkring 5000 centipois.

18. Förfarande enligt patentkravet 16, k ä n n e t e c k n a t av att nämnda olja-i-vatten emulsion ångdestilleras.

19. Opacierat underlag, på vilket lagrats en beläggning innehållande opacitetspartiklar enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att nämnda beläggning väsentligen består av opacierande partiklar, vilka å sin sida väsentligen består av huvudsakligen sfärformiga superpartiklar, vilka alla har ett väsentligen sfärformigt, diskontinuerligt skal, vilket består av agglomererade enskilda sekundärpartiklar och vilket omsluter den väsentligen sfärformiga ihåliga kärnan, och vilka sekundärpartiklar är väsentligen sfärformiga och är väsentligen alltigenom kompakta.

15

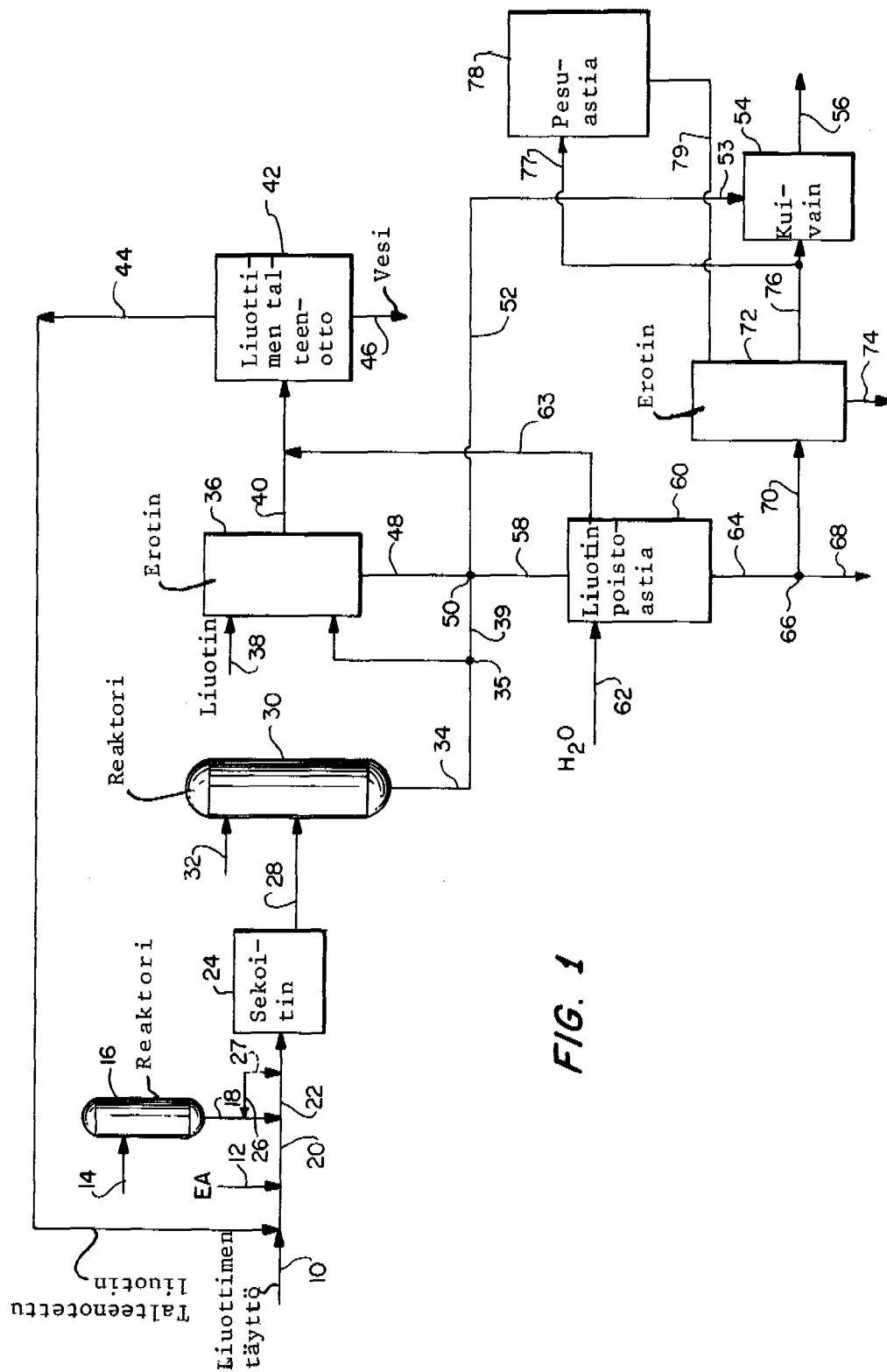


FIG. 1

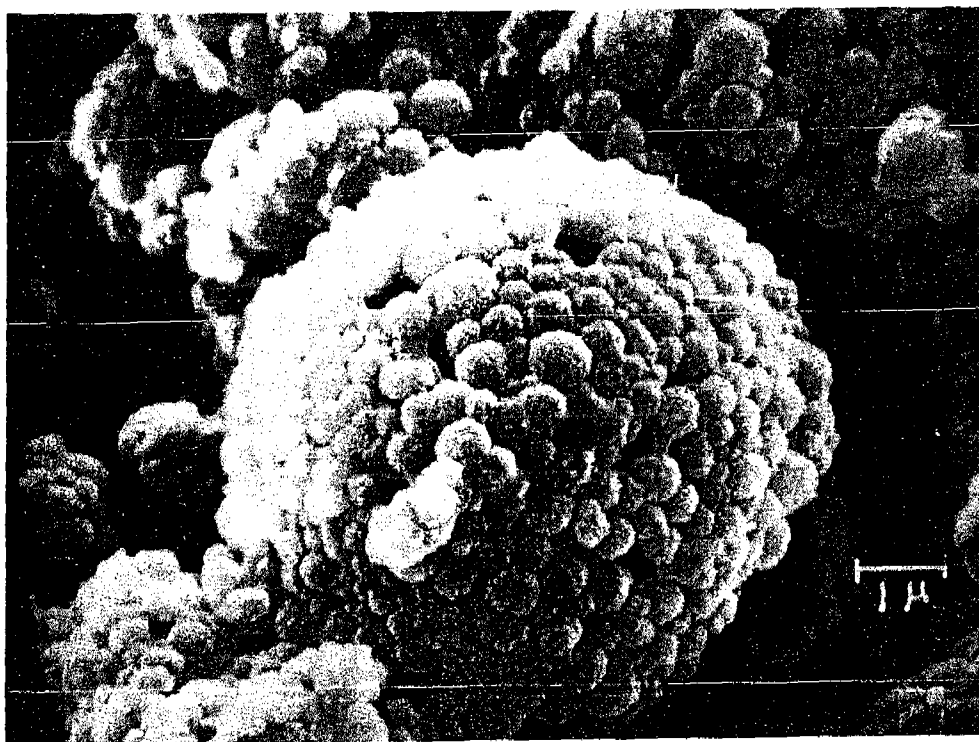


FIG.2

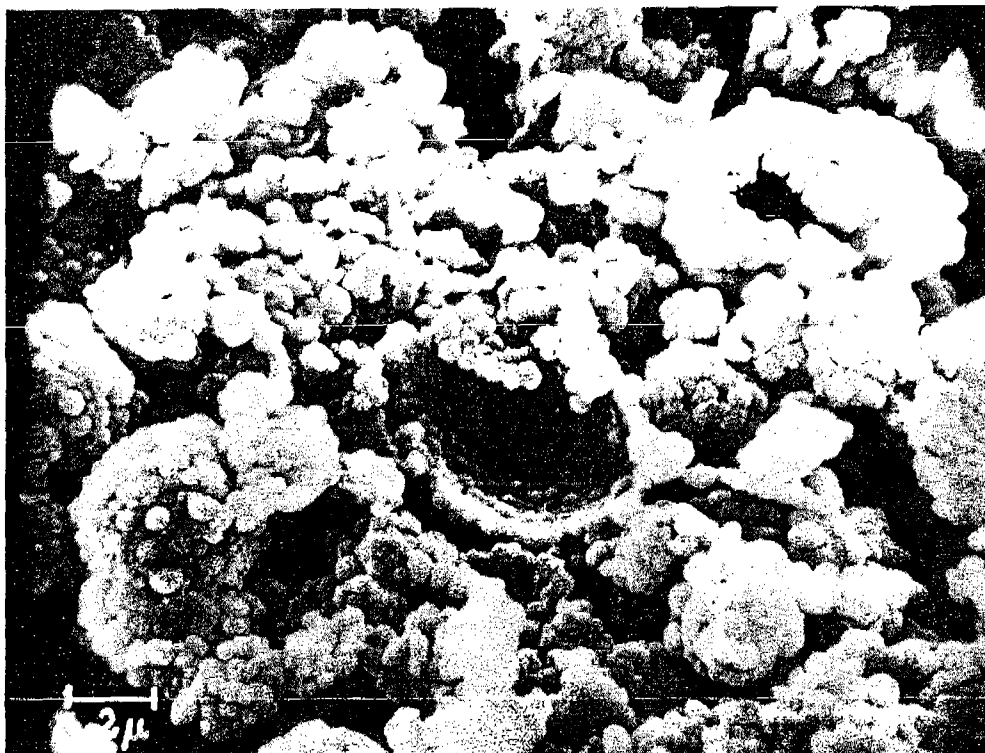


FIG. 3

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patent-
ansökningar: _____

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja - Ansökningspublikationer,
utläggings- och patenskrifter: _____

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA P 3.669.899 (B01 J13/02)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer: _____

25.6.80 A. Suola

Allekirjoitus

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