



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

88928

C (15) Patentti myönnetty
Patent meddelat 20 07 1993

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 08F 220/18, 220/44, D 21H 21/16 // D 21H 17/37

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	873236
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	23.07.87
(24) Alkuperä - Löpdag	23.07.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	15.02.88
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.04.93
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	14.08.86 DE 3627594 P

(71) Hakija - Sökande

1. BASF Aktiengesellschaft, 6700 Ludwigshafen, BRD, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Degen, Hans-Juergen, Schillerstrasse 6, 6143 Lorsch, BRD, (DE)
2. Reichel, Fritz, Holunderweg 3, 6945 Hirschberg, BRD, (DE)
3. Riebeling, Ulrich, Goerlitzer Strasse 39, 6707 Schifferstadt, BRD, (DE)
4. Hoehr, Lothar, Giselherstrasse 14, 6520 Worms 1, BRD, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Hienojakoiseen vesidispersioon perustuva paperiliima
På findelad vattendispersion baserat papperslim

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE A 2163850 (D 21h 3/48)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Paperiliima, joka perustuu sellaisten kopolymerien hienojakoisiin vesidispersioihin, jotka on valmistettu kopolymeroimalla 10-56 paino-osaa monomeeriseosta, joka sisältää (a) 20-65 paino-% (met)akryylnitriiliä, (b) 80-35 paino-% yksiarvoisen tyydytetyn C₃-C₈-alkoholin akryylihapoesteriä ja (c) 0-10 paino-% muita etyleenisesti tyydyttämättömiä kopolymeroitavissa olevia monomeerejä, emulsiopolymerointia käyttäen 100 paino-osassa vesiliuosta, joka sisältää liuenneena 1,7-25 paino-% hajotettua tärkkelystä, jonka viskositeetti on $\eta_1 = 12-50$ ml/g, lämpötiloissa 40-100°C peroksidiryhmiä sisältävän initiaattorin läsnäollessa.

Limningsmedel för papper på basis av finfördelade vattendispersioner av sampolymeriserat, vilka erhålls genom sampo-lymerisering av 10-56 viktdelar av en monomerblandning, vilken består av (a) 20-65 vikt% (met)akrylnitril, (b) 35-80 vikt% av en eller flera akrylsyraestrar av envärda, mättade C₃-C₈-alkoholer, och (c) 0-10 vikt% av andra etyleniskt omättade, sampolymeriserbara monomerer, genom en emulsionspolymerisation i enlighet med 100 viktdelar i en vattenlösning, vilken innehåller 1,7-25 vikt% av en nedbruten stärkelse med en viskositet $\eta_1 = 0,12-0,50$ dl/g vid temperaturer av 40-100°C och i närvaro av en peroxidgruppig initiator.

Hienojakoiseen vesidispersioon perustuva paperiliima

US-patenttijulkaisusta 3 061 471 on tunnettua ak-
5 ryylihappestereiden, jotka ovat 2-4 hiiliatomia sisältä-
vien alkoholien johdannaisia, polymerointi radikaaleja
muodostavien polymerointi-initiaattoreiden läsnäollessa
tärkkelyksen vesiliuoksessa. Saadaan stabiileja vesidis-
persioita, joita käytetään liisteröintiaineena. US-pa-
10 tenttijulkaisun 3 061 472 mukaan 2-4 hiiliatomia sisältä-
vistä alkoholeista peräisin olevien akryylihappesterei-
den polymerointi suoritetaan tärkkelyksen vesiliuoksessa
vielä lisäksi ei-ionisen pinta-aktiivisen aineen läsnä
ollessa. Myös näin saatuja vesidispersioita käytetään
15 liisteröintiaineena.

DE-hakemusjulkaisusta 31 16 797 on tunnettu sta-
biili polymeeridispersio, jota saadaan kopolymeroimalla
vähintään yhtä vinyylimonomeeria johdetun ja laimennetun
tärkkelyksen vesiliuoksessa. Tällöin käytetyn tärkkelyk-
20 sen substituutioaste on vähintään 0,05 ja sen rajavis-
kositeetti on vähintään 12 ml/g. Näin saatuja polymeeri-
dispersioita käytetään liisteröintiaineena ja päälly-
sytysaineena. EP-hakemusjulkaisusta 134 449 tunnetun
menetelmän mukaan polymeroidaan vesipitoisia polymeeri-
25 dispersioita polymeroimalla etyleenin suhteen tyydyttä-
mättömiä yhdisteitä vesipitoisessa väliaineessa, niin et-
tä läsnä on monomeerien kokonaispainon suhteen laskettuna
vähintään 0,6 paino-% vesiliukoista tärkkelystä tai hajo-
tettua tärkkelystä, käyttämällä kutakin kilogrammaa kohti
30 monomeeria vähintään 30 mmol vetyperoksidia, ketoniperok-
sideja ja/tai orgaanisia hydroperoksideja sekä redoxkata-
lysaattoreita lämpötiloissa 10-100 °C. Näin saatavia po-
lymeeridispersioita käytetään liima-aineiden valmistuk-
seen, värien, tekstiilien tai paperin apuaineina tai hyd-
35 raulisesti sitoutuviissa massoissa. Dispersioilla on kui-

tenkin vain huono paperinliimauskyky.

JP-hakemusjulkaisusta 58/115 196 on tunnettu paperin apuaine, joka lisää paperin lujuutta ja samalla liimaa paperin. Paperin apuaine perustuu styreenin alkyyliakrylaattien kanssa muodostaman oksaskopolymeraatin dispersioon tärkkelyksessä. Oksaskopolymeraatteja saadaan polymeroimalla styreeniä ja akryyliesteriä, esim. n-butyyliaakrylaattia, vesipitoisessa väliaineessa lämpötiloissa 20-100 °C, niin että muodostuu vesidispersio. Näiden dispersioiden avulla saatavissa paperin liimauste-
hoissa on vielä parantamisen varaa.

Keksinnön perustana on tehtävä saada käyttöön tekniikan tilaan nähden parannettu paperiliima, joka perustuu kopolymeraattien hienojakoisiin vesidispersioihin, joita saadaan kopolymeroimalla etyleenisesti tyydyttämättömiä monomeereja emulsiopolymeraatiota käyttäen tärkkelyksen läsnäollessa.

Tehtävä ratkaistaan keksinnön mukaisesti niin, että kopolymeroidaan 10-56 paino-osaa monomeeriseosta, joka sisältää (a) 20-65 paino-% akryylinitriiliä ja/tai metakryylinitriiliä, (b) 80-35 paino-% yksiarvoisen tyydytetyn C₃-C₈-alkoholin akryylihappoesteriä ja (c) 0-10 paino-% muita etyleenisesti tyydyttämättömiä kopolymeroita-vissa olevia monomeerejä, jolloin painoprosenttien (a), (b) ja (c) summa on aina 100, 100 paino-osassa vesiliuosta, joka sisältää liuenneena 1,5-25 paino-% hajotettua tärkkelystä, jonka viskositeetti on $\eta_1 = 12-50$ ml/g, lämpötiloissa 40-100 °C peroksidiryhmiä sisältävän initiaattorin läsnäollessa.

Liimadispersioiden valmistamiseksi käytetään ryhmän (a) monomeerinä akryylinitriiliä tai metakryylinitriiliä tai myös akryylinitriilin ja metakryylinitriilin seoksia. Polymeroinnissa käytettyjen kaikkien monomeerien summan suhteen ryhmän (a) monomeerejä käytetään 20-65, edullisesti 25-62 paino-%.

Ryhmän (b) monomeereinä tulevat kyseeseen akryyli-
happoesterit, jotka ovat peräisin yksiarvoisista, tyydy-
tetyistä C_3 - C_8 -alkoholeista. Sopivia tämän kaltaisia es-
tereitä ovat esimerkiksi n-propyyliakrylaatti, isopropyy-
5 liakrylaatti, n-butyliakrylaatti, isobutyliakrylaatti,
tert-butyliakrylaatti, neopentyliakrylaatti, n-heksyy-
liakrylaatti, sykloheksyyliakrylaatti ja 2-etyyliheksyy-
liakrylaatti. Edullisesti ryhmästä (b) käytetään akryyli-
hapon butyylimestereitä ja näistä erityisesti n-butyliak-
10 rylaattia ja isobutyliakrylaattia tai n-butyliakrylaa-
tin ja isobutyliakrylaatin seoksia sekä n-butyliakry-
laatin ja tert-butyliakrylaatin seoksia kaikissa halu-
tuissa suhteissa. Ryhmän (b) monomeerejä käytetään kopo-
lymeroinnissa käytettyjen monomeerien summan suhteen
15 35-80, edullisesti 38-75 paino-%. Kopolymerointi voidaan
sitä paitsi suorittaa ryhmän (c) monomeerien läsnäolles-
sa, joita käytetään mahdollisesti ryhmien (a) ja (b) ko-
polymeraattien modifiointiin. Ryhmän (c) monomeereinä
käytetään 0-10 paino-% muita etyleenin suhteen tyydyttä-
20 mättömiä kopolymeroitumiskykyisiä monomeerejä, jotka ei-
vät kuulu ryhmien (a) ja (b) monomeerien määritelmiin.
Ryhmien (a), (b) ja (c) painoprosenttien summa on aina
100. Ryhmän (c) monomeereinä voidaan käyttää esimerkiksi
etyleenin suhteen tyydyttämättömiä C_3 - C_5 -karboksyylihap-
25 poja kuten akryylihappoa, metakryylihappoa, maleiinihap-
poa, fumaarihappoa, itakonihappoa ja maleiinihappopuo-
liesteriä. Tähän monomeerien ryhmään kuuluvat myös viny-
lisulfonaatti ja 2-akryyliamidopropaanisulfonihappo tai
niiden alkalisuolat. Etyleenin suhteen tyydyttämättömät
30 karboksyylihapot voivat olla kokonaan tai osittain, esim.
10-80 %, neutraloituja natriumhydroksidilla, kaliumhyd-
roksidilla, ammoniakilla ja/tai amiineilla.

Monomeereistä (a) ja (b) saatavien kopolymeraat-
tien toinen modifiointimahdollisuus on sellainen, että
35 monomeereinä (c) polymeroidaan emäksisiä yhdisteitä,

esim. di-C₁-C₃-alkyyliamino-C₂-C₆-alkyyliakrylaatteja sekä vastaavia metakrylaatteja, N-vinyyli-imidatsoliiniä ja/tai N-vinyyli-2-metyyli-imidatsoliiniä. Emäksisistä akrylaateista käytetään edullisesti dimetyyliaminoetyyli-
5 metakrylaattia, dimetyyliaminoetyyliakrylaattia ja di-etyyliaminoetyyliakrylaattia. Emäksisiä akrylaatteja käytetään kopolymeroitaessa suoloina, joita ne muodostavat epäorgaanisten happojen kuten vetykloridihapon ja rikkihapon kanssa, orgaanisten happojen, esim. muurahaishapon,
10 etikkahapon ja propionihapon kanssa, sekä kvaternoidussa muodossa. Kvaternointiaineiksi sopivat ennen kaikkea metyylikloridi, dimetyylisulfaatti, dietyylisulfaatti, etyylikloridi ja bentsyylikloridi. Komponenteista (a) ja (b) koostuvien kopolymeraattien modifiointi emäksisillä
15 akrylaateilla tai N-vinyyli-imidatsoliineilla saa aikaan sen, että tällä tavoin modifioidut monomeereistä (a) ja (b) koostuvat hienojakoiset kopolymeraattidisersiöt vetäytyvät paremmin kuituihin kuin modifioimattomat kopolymeraattidisersiöt.

20 Yksi modifiointimahdollisuus on lisäksi sellainen, että monomeerit (a) ja (b) kopolymeroidaan ei-ionisten monomeerien läsnäollessa, jolloin monomeerien tällä ryhmällä (c) tarkoitetaan styreeniä, akryyliamidia, metakryyliamidia, metakryylihappestereitä, jotka ovat peräi-
25 sin C₁-C₁₈-alkoholeista, ja/tai akryyliestereitä, jotka ovat erilaisia kuin akryyliesterit (b), esimerkiksi metyyliakrylaatti, etyyliakrylaatti, dekyyliakrylaatti, palmityyliakrylaatti ja/tai stearyyliakrylaatti. Ryhmän (c) ei-ionisista monomeereistä on erityistä merkitystä
30 varsinkin styreenillä, akryyliamidilla ja metakryyliamidilla. Ryhmän (c) monomeerejä voidaan kopolymeroida samoin kuin muiden ryhmien monomeerejä yksin tai keskinäisinä seoksina.

Erityisen tehokkaita liimoja saadaan, kun kopoly-
35 meroidaan monomeeriseosta, joka sisältää akrylinitriiliä

ja vähintään yhtä butyyliakrylaattia, edullisesti 25-62 paino-% akryylnitriiliä ja 75-38 paino-% jotain butyyliakrylaattia tai butyyliakrylaattien seosta, hajotetun tärkkelyksen vesiliuoksessa, jonka viskositeetti on $\eta_1 =$
 5 12-50 ml/g, peroksidiryhmiä sisältävän initiaattorin läsnäollessa.

Monomeerien (a)-(c) kopolymerointi suoritetaan emulsiopolymerointina vesipitoisessa väliaineessa hajotetun tärkkelyksen läsnäollessa, jonka viskositeetti η_1 on
 10 12-50 ml/g. Tärkkelykset, joilla on tällainen viskositeetti, on jo hajotettu joko käyttäen oksidatiivista, termistä, asidolyttistä tai entsymaattista hajotusta. Tätä hajotusta varten voidaan käyttää luontaisia tärkkelyksiä kuten peruna-, vehnä-, riisi-, tapioka- ja maissi
 15 tärkkelystä. Sen lisäksi voidaan hajottaa kemiallisesti modifioituja tärkkelyksiä kuten hydroksietyyli-, hydroksipropyli- tai kvaternoituja aminoalkyyli-ryhmiä sisältäviä tärkkelyksiä, jotka ovat viskositeetiltaan η_1 12-50 ml/g. Edullisesti käytetään oksidatiivisesti hajotettua
 20 perunatärkkelystä, kationisoitua, hajotettua perunatärkkelystä tai hydroksietyylitärkkelystä, erityisesti sellaisia, joiden viskositeetti η_1 on 12-45 ml/g.

Tärkkelyksen viskositeetti η_1 - myös rajaviskositeetiksi kutsuttu - lasketaan suhteellisesta viskositeetista η_{rel} käyttäen seuraavaa yhtälöä:
 25

$$\eta_1 = (2,203 \cdot \log \eta_{rel}) / \text{konsentraatio}$$

Konsentraatio ilmoitetaan tällöin yksikkönä g/100 ml.
 30 Hajotetun tärkkelysliuoksen suhteellinen viskositeetti määritetään kapillaariviskosimetrin avulla lämpötilassa 25 °C olevan liuoksen viskositeetista, jolloin suhteellinen viskositeetti lasketaan korjatuista liuottimen ja liuoksen läpivirtausajoista t_0 ja t_1 seuraavan yhtälön mukaisesti:
 35

$$\eta_{rel} = t_1/t_0$$

Viskositeetin η , laskeminen suoritetaan edellä esitetyn
5 yhtälön avulla, joka perustuu teokseen "Methods in Carbo-
hydrate Chemistry", Vol. IV, Starch, Academic Press, New
York, London 1964, sivu 127.

Hienojakoisten kopolymeraattidispersioiden valmis-
tamiseksi valmistetaan ensin vesiliuos, joka sisältää
10 liuotettuna 1,5-25, edullisesti 1,7-21 paino-% hajotettua
tärkkelystä, jonka viskositeetti on 12-50 ml/g. Hajotet-
tuja tärkkelyksiä, joiden viskositeetti on alueella 30-50
ml/g, käytetään edullisesti silloin, kun halutaan valmis-
taa dispersio, jonka kiintoainepitoisuus on pieni. Hajo-
15 tettuja tärkkelyksiä, joilla on alhainen viskositeetti,
eli se on alueella 12-30 ml/g, käytetään edullisesti suu-
ren kiintoainepitoisuuden, esim. 25-40 %, sisältävien
dispersioiden valmistukseen. Voidaan käyttää myös erilai-
sen viskositeetin η , omaavien tärkkelysten seoksia suoja-
20 kolloidina, mutta seoksen viskositeetin on oltava anne-
tulla η -alueella 12-50 ml/g, eli tässä tapauksessa voi-
daan käyttää myös tärkkelyksiä, joiden viskositeetti on
alueen ulkopuolella. 100 paino-osaa kohti sellaista vesi-
pitoista tärkkelysdispersiota laitetaan 10-56 paino-osaa
25 kopolymeroinnin komponenteista (a)-(c) koostuvaa monomee-
riseosta. Monomeerit voidaan emulgoida joko seoksena tai
toisistaan erillään hajotetun tärkkelyksen muodostamaan
vesiliuokseen. Emulsion stabiloimiseksi vesipitoiseen
tärkkelysliuokseen voidaan lisätä pieni määrä emulgaatto-
30 ria. Monomeerit voidaan kuitenkin myös emulgoida
emulgaattorin avulla veteen ja lisätä ne sen jälkeen
emulsiona vesipitoiseen tärkkelysliuokseen. Emulgaatto-
reina tulevat tässä tapauksessa kyseeseen tuotteet, jotka
ovat luonteeltaan anionisia tai kationisia. Sellaaisia
35 emulgaattoreita ovat esimerkiksi natriumalkyyliulfonaat-

ti, natriumlauryylisulfaatti, natriumdodekyylibentseeni-sulfonaatti tai dibentsyylialkyylibentsyyliammonium-kloridi. On suositeltavaa käyttää anionisten tärkkelysten yhteydessä anionisia emulgaattoreita, kationisten tärkkelysten yhteydessä kationisia emulgaattoreita. Emulgaattorin määrä, jota mahdollisesti käytetään, on 0-0,3, edullisesti 0,05-0,2 paino-% käytettyjen monomeerien (a)-(c) summasta. Emulsiopolymerointi suoritetaan kuitenkin edullisesti ilman emulgaattoreita, koska emulgaattorit huo-
- 10 nontavat aina liimausta, ja käsiteltäessä liimoja tai käytettäessä liimoja ne saavat aikaan voimakasta vaahdonkehitystä.

Monomeerien kopolymerointi hajotetun tärkkelyksen vesiliuoksessa suoritetaan lämpötilassa 40-110, edullisesti 50-100 °C peroksidiryhmiä sisältävän initiaattorin läsnäollessa. Polymerointi-initiaattoreina tulevat ensi-
15 sijassa kyseeseen vetyperoksidi, vetyperoksidin ja raskasmetallisuolojen, esim. rauta(II)sulfaatin yhdistelmät tai vetyperoksidin ja jonkin sopivan pelkistimen kuten
20 natriumformaldehydisulfoksylaatin, askorbiinihapon, natriumdisulfiitin ja/tai natriumditioniitin muodostama redoxsysteemi. Edullisesti käytetään vetyperoksidin, pelkistimen tai mainittujen pelkistimien seoksen muodostamaa redoxsysteemiä ja lisäksi pientä määrää raskasmetallisuola-
25 laa, kuten esimerkiksi rauta(II)sulfaattia. Muita sopivia peroksidiryhmiä sisältäviä initiaattorerita ovat esimerkiksi orgaaniset peroksidit, hydroperoksidit ja peroksidisulfaatit. Sopivia tämän kaltaisia yhdisteitä ovat esimerkiksi tert-butyylhydroperoksidi, asetyyli sykloheksyy-
30 lisulfonyyliperoksidi, natriumperoksidisulfaatti, kaliumperoksidisulfaatti tai ammoniumperoksidisulfaatti.

Polymeroinnin aikana on huolehdittava komponenttien hyvästä sekoituksesta. Niinpä reaktioseosta sekoitetaan edullisesti koko polymeroinnin ajan ja sitä mahdollisesti seuraavan jäännösmonomeeripitoisuuden alentami-
35

seksi suoritettuna jälkipolymeroinnin aikana. Polymerointi suoritetaan hapettomassa tilassa inertin kaasun muodostamassa atmosfäärissä, esim. työssä. Polymeroinnin aloittamiseksi poistetaan ensin happi tärkkelyksen vesiliuoksesta sekä monomeereistä ja lisätään tärkkelyksen vesiliuokseen ensin 1-40 % polymeroitavia monomeerejä ja emulgoidaan monomeerit sekoittamalla reaktioseosta. Lisättäessä vesipitoinen initiaattoriliuos etukäteen, samanaikaisesti tai jälkikäteen polymerointi alkaa - tavallisesti lyhyen induktiojakson jälkeen. Tällöin voidaan polymeroinnin alussa syntyvä polymerointilämpö käyttää reaktioseoksen lämmittämiseen. Lämpötila voi tällöin kohota arvoon 90 °C. Kun käytetyt monomeerit ovat polymeroituneet, lisätään loppu monomeereistä ja initiaattoriliuoksesta keskeytymättä tai annoksittain ja polymeroidaan samalla sekoittaen. Kopolymerointi voidaan kuitenkin suorittaa epäjatkuvasti tai jatkuvasti. Saadaan hienojakoinen vesidispersio, jossa kopolymeraattiosaset ovat hajotettuun tärkkelykseen pohjautuvan suojakolloidikerroksen ympäröiminä. Dispersio hienojakoisuuden mitta on LD-arvo (dispersion valonläpäisevyysarvo). LD-arvo mitataan mittaamalla dispersion 0,01 paino-% vesiliuos käyttäen kyvettiä, jonka paksuus on 2,5 cm, ja aallonpituutta 546 nm ja vertaamalla veden läpäisevyyteen, joka on mitattu samoissa olosuhteissa. Veden läpäisevyydelle annetaan tällöin arvo 100 %. Mitä hienojakoisempi dispersio on, sitä suurempi on LD-arvo, joka on mitattu edellä kuvatulla menetelmällä.

Kopolymeraattihiukkasten keskimääräinen hiukkaskoko ilman hajotetusta tärkkelyksestä muodostunutta suojakolloidikerrosta voidaan ilmoittaa, jos lateksihiukkasten tärkkelyskerros hajotetaan entsymaattisesti käytännöllisesti katsoen täydellisesti. Kopolymeraattidispersio mahdollinen koaguloituminen voidaan tällöin estää lisäämällä sopivaa emulgaattoria. Entsymaattisen hajotuksen

jälkeen kopolymeraattidispersion hiukkaskoko voidaan mitata kaupallisilla laitteilla, esim. Nanosizer (Coulter Electronics). Kopolymeraattihiukkasten keskimääräinen halkaisija ilman suojakolloidikerrosta on 75-110 nm.

- 5 Edellä kuvattuja kopolymeraattien hienojakoisia vesidispersioita voidaan käyttää paperin massa- ja pintakäsittelyaineina. Paperin pintaliimauksessa kopolymeraattidispersio säädetään lisäämällä vettä kokonaispolyme-
10 raattikonsentraatioon, joka tavallisesti käytetään paperin liimaukseen tarkoitetuissa liuoksissa, esim. polyme-
raattipitoisuuteen 0,05-3,0 paino-%. Kopolymeraatin määrä, joka lisätään paperiin liimaustarkoituksessa, on tavallisesti 0,02-1,5, edullisesti 0,3-0,8 paino-% kuivan kuituaineen suhteen laskettuna. Käsittelyliuosten valmis-
15 tamiseksi dispersiot, joiden kuiva-ainepitoisuus on 15-40 paino-%, laimennetaan vedellä. Käsittelyliuokset voivat lisäksi sisältää muita apuaineita, esim. luontaista tärkelystä paperin lujuuden lisäämiseksi, märkä- ja kuiva-
lujuutta lisääviä aineita, jotka perustuvat synteettisiin
20 tuotteisiin, väriaineita ja vahaemulsioita.

- Käsittelyliuokset laitetaan paperin pinnalle tavallisesti liimapuristimen avulla. On tietenkin mahdollista levittää käsittelyliuokset paperiradoille sumuttamalla tai kastamalla tai esim. vesikaapimen avulla. Kä-
25 sittelyliuoksella käsitelty paperi kuumakuivataan sen jälkeen. Liimaus on paperiradan kuivauksen jälkeen jo täysin suoritettu.

- Esimerkeissä ilmoitetut osat ovat paino-osia, samoin prosenttiluvut on ilmoitettu aineen painon suhteen.
30 Paperin liimausaste määritettiin DIN-normin 53 132 mukaisen Cobb-arvon avulla. Kopolymeraattidispersion liimauskyvyn määrittämiseksi käytettiin kahta erilaista koepaperia. Niillä oli seuraava ainekoostumus:

- Koepaperi A: 50 % valkaistua sulfiittiselluloosaa,
35 50 % valkaistua sulfaattiselluloosaa, 30 % liitua lasket-

tuna kuivan selluloosan suhteen. Paperin valmistus suoritettiin pH:n ollessa 7.

Koepaperi B: 50 % valkaistua sulfiittiselluloosaa, 50 % valkaistua sulfaattiselluloosaa, 25 % kaoliinia laskettuna kuivan selluloosan suhteen, 2 % alunaa laskettuna kuivan paperin suhteen.

Molempien koepapereiden massa oli liimaamatonta, niiden neliömassa oli 70 g/m². Jauhautuvuusaste oli 25 °SR (Schopper-Riegler), tuhkapitoisuus 14 %. Käsittelyliuokset sisälsivät, ellei toisin ilmoiteta, kukin 2,5 g/l kopolymeraattia laskettuna dispersioiden kuiva-ainepitoisuudesta ja 60 g/l oksidatiivisesti hajotettua tärkkelystä, jonka n_i oli 36 ml/g. Kellumiskyky oli kaikissa tapauksissa 90 % kuivaan paperiin verrattuna.

Kopolymeraattidispersion keskimääräinen hiukkaskoko mitattiin suojakolloidikerroksen käytännöllisesti täydellisen entsymaattisen hajotuksen jälkeen Nanosizer'illä (Coulter Electronics). Tällöin 10 ml dispersiota laimennettiin 30 ml:lla vettä. Sen jälkeen sekoitettiin 1 ml näin saatua vesiliuosta 0,03 g:n kanssa sitruunahappoa ja 0,2 g:n kanssa 1 mol:n iso-oktyylifenolia ja 25 mol:n etyleenioksidia reagoidessa syntyvän reaktiotuotteen rikkihappopuoliesterin natriumsuolan kanssa. Kun pH oli säädetty arvoon 5,0 lisäämällä laimeaa ammoniakiliuosta, lisättiin 3 ml 1-% vesipitoista kaupallista entsyymiliuosta (α-amylaasi B) ja seosta kuumennettiin 1 tunti lämpötilaan 55 °C. Näyte laimennettiin sen jälkeen vedellä konsentraatioon noin 0,001 paino-%. Sen jälkeen hiukkaskoko määritettiin Nanosizer'illä.

Käytettyjen tärkkelysten ja entsyymien karakteri-
sointi

		η_i ml/g	Substituutioaste mol/mol glukoosiyks.
5			
	Tärkkelys I:		
	oksidatiivisesti hajotettu	34	0,04 -COOH
	perunatärkkelys		
10			
	Tärkkelys II:		
	oksidatiivisesti hajotettu	28	0,034 -COOH
	perunatärkkelys		
15			
	Tärkkelys III:		
	hajotettu, kationinen	47	0,015 -COOH
	perunatärkkelys		0,027 N
	Tärkkelys IV:		
20	hajotettu hydroksietyyli-	47	0,015 -COOH
	perunatärkkelys		0,07 hydroksietyyli- ryhmiä
	Tärkkelys V:		
25	kationinen perunatärkkelys	160	0,09 N

α -amylaasi A

- α -amylaasi A on termisesti enemmän kuormitettavis-
sa oleva α -amylaasi. Käyttämällä 16,7 mg 100-% α -amylaasi
30 A:ta voidaan 7-20 min:n aikana lämpötilassa 37 °C pH-ar-
von ollessa 5,6 ja liuoksen kalsiumpitoisuuden 0,0043
mol/l hajottaa 5,26 g tärkkelystä "Amylum Solubile"
(Merck). α -amylaasi A:lla on aktiivisuusmaksimi lämpöti-
lassa 90 °C pH:n ollessa 6,5.

α -amylaasi B

α -amylaasi B:llä on aktiivisuusmaksimi lämpötilassa 55 °C pH-arvon ollessa 5,0. Käyttämällä 1,25 mg 100-% α -amylaasi B:tä voidaan 7-20 min:n aikana lämpötilassa 37 °C pH-arvon ollessa 4,7 hajottaa 5,26 g tärkkelystä "Amylum Solubile" (Merck).

Käytetyt lyhenteet: AN akryylnitriili, BA n-butyliakrylaatti, tBA t-butyliakrylaatti, iBA i-butyliakrylaatti, DMAEMA dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti, NFS natriumformaldehydisulfoksyalaatti

Esimerkki 1

1 l:n nelikaupalliseen pulloon, jossa on sekoitin, palautusjäähdytin, annostelulaitteisto ja laitteisto typpiattomosfäärissä työskentelemiseksi, laitetaan 31,8 g tärkkelystä I ja 219 g vettä ja lämmitetään samalla sekoittaen lämpötilaan 85 °C 30 min. Sen jälkeen lisätään 1 g 1-% kalsiumasetatin vesiliuosta ja 1,6 g 1-% kaupallista entsyymiliuosta (α -amylaasi A). 20 min:n kuluttua tärkkelyksen entsyymaattinen hajottaminen pysäytetään lisäämällä 4 g jääetikkaa. Tärkkelyksen rajaviskositeetti on tämän käsittelyn jälkeen 21 ml/g. Lisäksi lisätään 7 g rautasulfaatin 1-% vesiliuosta ja 0,34 g 30-% vetyperoksidia. Reaktioseoksen lämpötila pidetään arvossa 85 °C. Tässä lämpötilassa lisätään sen jälkeen 1 tunnin aikana seos, joka sisältää 40 g akryylnitriiliä ja 33,5 g n-butyliakrylaattia, ja niistä erillään samoin 1 tunnin kuluessa 61 ml 0,7-% vetyperoksidiliuosta. Sen jälkeen kun kaikki monomeerit on lisätty, polymeroidaan vielä 1 tunti lämpötilassa 85 °C. Saadaan dispersio, jonka kiintoainepitoisuus on 26,3 %. Dispersion LD-arvo on 96 %.

Laimentamalla polymeeriliuos vedellä kopolymeraattipitoisuuteen 2,5 g/l valmistetaan käsittelyliuos ja liimataan edellä kuvatut koepaperit A ja B. Koepaperin A Cobb-arvo on 22, koepaperin B Cobb-arvo on 34.

Esimerkki 2

1 1:n nelikaulapulloon, jossa on sekoitin, palau-
tusjäähdytin, 2 tiputussuppiloa ja laitteisto typpiatmos-
fäärissä työskentelemiseksi, laitetaan 31,8 g tärkkelystä
5 I ja 260 g vettä ja lämmitetään samalla sekoittaen lämpö-
tilaan 85 °C 30 min. Sen jälkeen lisätään 1 g 1-% kal-
siumasetaatin vesiliuosta ja 1,6 g 1-% kaupallista ent-
syymluosta (α -amylaasi A) ja reaktioseosta lämmitetään
20 min lämpötilaan 85 °C. Liuotetun tärkkelyksen raja-
10 viskositeetti on tämän käsittelyn jälkeen 20 ml/g.
Tähän liuotettuun tärkkelykseen lisätään sen jälkeen 7 g
rauta(II)sulfaatin 1-% vesiliuosta ja 0,34 g 30-% vetyper-
oksidia yhdellä kertaa ja sen jälkeen keskeytymättä 1,5
tunnin aikana monomeeriseos, joka sisältää 33 g akryyli-
15 nitriiliä, 18,3 g n-butyyliaakrylaattia, 18,3 g tert-bu-
tyyliaakrylaattia ja 3,5 g styreeniä. Tiputussuppilosta 2
lisätään samanaikaisesti monomeeriliuoksen kanssa keskey-
tymättä seos, joka sisältää 1,4 g 30-% vetyperoksidia 50
ml:ssa vettä. Monomeeri- ja initiaattorilisäyksen pääTTY-
20 misen jälkeen reaktioseoksen lämpötila pidetään vielä 1
tunnin ajan arvossa 85 °C. Saadaan hienojakoinen vesidis-
persio, jonka kiintoainepitoisuus on 22,6 %. LD-arvo on
97 %, dispersion hiukkaskoko entsymaattisen hajotuksen
jälkeen on 78 nm.

25 Näin saadusta vesipitoisesta polymeeridispersiosta
valmistetaan käsittelyliuos säätämällä kiintoainepitoi-
suus arvoon 2,5 g/l laimentamalla vedellä. Tätä käsitte-
lyliuosta käytetään edellä esitettyjen koepaperien A ja B
liimaukseen. Liimatun koepaperin A Cobb-arvo on 24,5,
30 liimatun koepaperin B Cobb-arvo on 19.

Esimerkki 3

Esimerkissä 2 kuvattuun laitteistoon laitetaan
41,7 g tärkkelystä I ja 228 g vettä ja kuumennetaan sa-
mallalla sekoittaen 30 min:n ajan lämpötilaan 85 °C. Sen
35 jälkeen lisätään 2,5 g 1-% kaupallista entsyymiliuosta

(α -amylaasi A) ja 1 g 1-% kalsiumasetaatin vesiliuosta. Tärkkelyksen hajoaminen keskeytetään 20 min:n kuluttua lisäämällä 4 g jääetikkaa. Käytetyn oksidatiivisesti hajoitetun perunatärkkelyksen rajaviskositeetti on silloin
5 22 ml/g. Lisätään 3 g 1-% rauta(II)suolaliuosta ja 0,34 g 30-% vetyperoksidia kerralla ja sen jälkeen reaktioseoksen lämpötilassa 85 °C aletaan lisätä monomeeriseosta, joka sisältää 28 g akryylinitriiliä, 20,2 g n-butyyliakrylaattia ja 19,2 g tert-butyyliakrylaattia, sekä keskeytymättä initiaattoriliuosta, joka sisältää 1,3 g
10 30-% vetyperoksidia 50 ml:ssa vettä. Samanaikainen mono-meri- ja initiaattorilisäys päättyy 1,5 tunnin kuluttua. Sen jälkeen reaktioseosta pidetään vielä 1 tunti lämpötilassa 85 °C. Saadaan vesipitoinen hienojakoinen kopolymeraattidispersio, jonka kiintoainepitoisuus on 28,7 % ja
15 LD-arvo 96 %. Kopolymeraattihiukkasten halkaisija on entsymaattisen hajotuksen jälkeen 63 nm.

Lisäämällä vettä kopolymeraattidisersion kiintoainepitoisuus säädetään arvoon 2,5 g/l ja se käytetään
20 koepaperien A ja B liimaukseen. Liimatun koepaperin A Cobb-arvo on 22, liimatun koepaperin B Cobb-arvo on 23.

Esimerkki 4

Esimerkissä 2 kuvattuun laitteistoon laitetaan 41,3 g tärkkelystä I ja 222 g vettä ja sekoitetaan 60 min
25 lämpötilassa 85 °C. Sen jälkeen lisätään 0,12 g kalsiumasetaatia ja 2,5 g 1-% kaupallista entsyymiliuosta (α -amylaasi A) ja reaktioseosta sekoitetaan lämpötilassa 85 °C 20 min. Entsymaattinen hajotus keskeytetään lisäämällä 5 g jääetikkaa. Tärkkelyksen viskositeetti η_1 on
30 tämän käsittelyn jälkeen 23 ml/g. Sen jälkeen lisätään 3 g 1-% rauta(II)sulfaatin vesiliuosta ja 1,3 g 30-% vetyperoksidia. Välittömästi vetyperoksidilisäyksen jälkeen lisätään keskeytymättä 1,5 tunnin aikana syöttönä 1 emulsio, jolla on seuraava koostumus: 36 g akryylinitriiliä,
35 24 g n-butyyliakrylaattia, 8 g isobutyyliakrylaattia, 1 g

natriumformaldehydisulfoksylaattia ja 10 g vettä. Saman-
aikaisesti syötön 1 alun kanssa reaktioseokseen annostel-
laan syöttö 2, joka koostuu liuoksesta, jossa on 1,3 g
30-% vetyperoksidia 50 g:ssa vettä. Syötöt 1 ja 2 annos-
5 tellaan reaktioseokseen 1,5 tunnin aikana. Polymerointi
tapahtuu lämpötilassa 85 °C. Initiaattori- ja monomeeri-
lisäyksen päätyttyä reaktioseosta jälkipolymeroidaan vie-
lä 1 tunti. Saadaan dispersio, jonka kiintoainepitoisuus
on 25,6 % ja LD-arvo 95 %. Polymeerihiukkasten halkaisija
10 on entsymaattisen hajotuksen jälkeen 90 nm.

Vedellä laimentamalla valmistetaan 2,5 g/l kiin-
toainetta sisältävä käsittelyliuos ja sitä käytetään
edellä kuvattujen koepaperien A ja B liimaukseen. Liima-
tun koepaperin A Cobb-arvo on 23, liimatun koepaperin B
15 Cobb-arvo on 22.

Esimerkit 5-18

Esimerkissä 4 kuvatulla tavalla hajotetaan taulu-
kossa 1 annettujen tietojen mukaisesti esimerkissä 4 esi-
tetty tärkkelys I myös esimerkissä 4 kuvatulla α -amylaasi
20 A:lla entsymaattisesti edellä mainituissa olosuhteissa.
Taulukossa 1 on esitetty kulloinkin valmistettujen entsy-
maattisesti hajotettujen tärkkelysten rajaviskositeetit
sekä rauta(II)sulfaatin ja vetyperoksidin määrät.

Taulukko 1

Huomautus: määrät grammoina

5	Esi-	Vesi	TärkkelysI	Amylaasi	Ents. hajotetun	Fe-suola	H ₂ O ₂
	merkki		82-%	1-%	tärkkelyksen n ₁	1-%	30-%
	4	225	41,3	2,5	23	3	1,3
	5	225	41,3	2,5	21	3	1,3
	6	225	41,3	2,5	24	3	1,3
10	7	225	41,3	2,5	20	3	1,3
	8	225	41,5	1,9	25	3	1,3
	9	225	41,5	1,9	24	3	1,3
	10	225	41,5	2,5	23	3	1,3
	11	225	41,5	2,5	23	3	1,3
15	12	225	41,5	2,5	21	3	1,3
	13	225	41,5	2,5	22	3	1,3
	14	175	41,5	3	19	3	1,3
	15	175	41,5	2,5	22	6	1,3
	16	143	36,6 ¹⁾		28	4	0,5
20	17	225	41,3	2,5	23	3	1,3
	18	225	41,3	2,5	21	3	1,3

¹⁾ Tärkkelystä II käytettiin tärkkelyksen I tilalla.

- 25 Sen jälkeen lisätään syöttönä 1 emulsio, jonka koostumus on taulukon 2 mukainen, ja sen kanssa samanaikaisesti syöttö 2, joka koostuu seoksesta, joka sisältää 1,3 g 30-% vetyperoksidia 50 g:ssa vettä. Syöttöjen 1 ja 2 kesto on kulloinkin sama, ja se on ilmoitettu taulukossa 2. Kaikissa tapauksissa saadaan hienojakoisia vesidis-
- 30 persioita, joiden kiintoainepitoisuus, LD-arvo ja polymeerihiukkasten halkaisija entsymaattisen hajotuksen jälkeen on ilmoitettu taulukossa 2. Lisäksi taulukossa 2 on esitetty 2,5 g/l kiintoainetta sisältävällä vesipitoisella käsittelyliuoksella liimattujen koepaperien A ja B
- 35

Cobb-arvot.

Taulukko 2 Syöttö 1: emulsion koostumus

5	Esi- merk- ki no.	NFS	H ₂ O	AN	BA	tBA	iBA	Syötön kesto tuntia %	FG	LD- arvo	Halkai- sija nm	Liimaus Polym. hiukkasten Cobb-arvo koepape- reille
10												A B
	4	1	10	36	24		8	1,5	25,6	95	90	23 22
	5	1	10	37	30			1,5	26,6	94	84	25 17
15	6	1	10	28	20	19		1,5	25,9	96	100	22 20
	7	1	10	34	6	27		1,5	26,8	94	110	29 23
	8	1	10	34	17		16	1,5	28,4	96	96	19 22
	9	1	10	36	24		8	1,5	29,2	95	99	21 27
	10	1	10	30	27		10	1	24,6	97	87	21 27
20	11	1	10	30	27	10		3	19,7	96	87	24 33
	12	1	10	20	30	17		3	22,0	97	96	22 53
	13	1	10	30	27	10		1,5	23	97	86	23 37
	14	1	10	30	27	10		1,5	22,3	94	103	21 27
	15	1,5 ¹	10	30	27	10		1,5	22,2	96	93	22 35
25	16	0,5 ¹	175	35	18	18		2,3	20,0	95	81	25 20
	17	1	10	33	13	20		3	21,6	97	82	21 33
	18	1	10	23	27	17		3	24,0	96	89	25 52

¹ lisäksi vielä 0,1 g emulgaattoria, natriumlauryylisulfonaattia

30

Esimerkit 19-23

Sekoittimella, palautusjäähdyttimellä ja kahdella tiputussuppilolla varustettuun 1 l pullossa suspendoidaan typpi-atmosfäärissä 40,2 g tärkkelystä I 300 ml:an vettä ja lämmitetään 20 min lämpötilaan 85 °C. Sen jälkeen li-

35

sätään 2,3 g 1-% kaupallista entsyymiliuosta (α -amylaasi A) ja hajotetaan jo liuennutta perunatärkkelystä 20 min:n ajan lämpötilassa 85 °C, kunnes sillä on taulukossa 3 kussakin tapauksessa annetut viskositeetti-arvot. Entsyymi
5 inaktivoidaan sen jälkeen lisäämällä 4 ml jääetikkaa ja 2,7 g 1-% rauta(II)sulfaatin vesiliuosta. Laitetaan taulukossa 3 kulloinkin ilmoitettu määrä 30-% vetyperoksidia ja 36 % samoin taulukossa 3 ilmoitettua monomeerisyöttöä astiaan. Monomeerisyöttö koostuu emulsiosta, jota saadaan
10 emulgoimalla taulukossa 3 esitetyt monomeerit kulloinkin 27 g:an vettä käyttämällä 0,07 g natrium- C_{14} -alkyyli-sulfonaattiin perustuvaa kaupallista emulgaattoria. Sen jälkeen astiaan laitetaan 10 min:n aikana taulukossa 3 ilmoitetut määrät natriumformaldehydisulfoksyalaattia liuo-
15 tettuna kulloinkin 14 ml:an vettä. Monomeeriemulsion jäännös lisätään sen jälkeen taulukossa 3 ilmoitetun syötön keston aikana kulloinkin samanaikaisesti initiaattorisyötön kanssa, joka sisältää 0,94 g 30-% vetyperoksidia 42 g:ssa vettä. Saadaan hienojakoinen dispersio, jonka
20 kiintoainepitoisuus, LD-arvo ja polymeerihiukkasten halkaisija (tärkkelyskerroksen poiston jälkeen) on ilmoitettu taulukossa 3.

2,5 g/l kiintoainetta sisältävillä dispersioilla, jotka on saatu laimentamalla esimerkkien 19-24 mukaan
25 valmistettuja dispersioita, on liimattu koepapereita A ja B. Koepapereiden A ja B liimausarvot on ilmoitettu myös taulukossa 3.

Taulukko 3

Esi- merk- ki no.	Vesi	Tätkke- lys	82-%	Amy- laa- si	Tätkke- lyksen η	Fe- suola	H ₂ O ₂	NFS	...osaa monom.	AN	BA	tBA	Syötön kesto	FG	LD- arvo	Polymee- mihiukk.	Lilmaus
				1-%	ents.	1-%	30-%						tuntia	%	%	nm	Cobb-arvo
					hajot.				emulgoit. 27								koepapereille
					jälkeen				osaan vettä								A B
19	300	40,2		2,3	21	2,7	2,0	0,72	30	27	10		1	19,6	95	106	24 21
20	299	48,8		2,9	20	2,7	2	0,72	30	27	10		0,5	19,7	97	88	22 23
21	307	36,6		2,3	23	2,7	1,4	0,5	32	28	11		1,3	19,6	95	99	22 27
22	307	48,8		2,9	23	2,7	1,4	0,5	27	24	9		1,3	20,3	96	95	22 31
23	308	40		2,3	19	2,7	1,3	0,5	37	30			1,5	18,9	96	88	31 26

19

88928

Esimerkki 24

Esimerkissä 2 kuvatussa laitteistossa liuotetaan 73 g tärkkelystä IV 470 g:an vettä lämpötilassa 90 °C. Lämpötilaan 85 °C jäähdytyksen jälkeen lisätään 4 g 1-%
5 α -amylaasi-A:ta. 20 min:n kuluttua entsyymi inaktivoidaan lisäämällä 10 g jääetikkaa ja 6 g 1-% rautasulfaatti-liuosta ($\eta_1 = 16$ ml/g). Sitten lisätään suoraan vetyperoksidin lisäyksen (1 g, 30-%) jälkeen 2 tunnin aikana seos, joka sisältää 63 g akryylinitriiliä, 56 g n-butyylimakrylaattia ja 21 g t-butyylimakrylaattia, ja samanaikaisesti
10 liuos, joka sisältää 4 g vetyperoksidia (30-%) 97,5 g:ssa vettä. Tunnin kestävän jälkipolymeroinnin jälkeen saadaan dispersio, jonka kiintoainepitoisuus on 25,7 % ja LD-arvo 90.

15 Esimerkki 25

Esimerkissä 2 kuvatussa laitteistossa liuotetaan 73 g tärkkelystä I 470 g:an vettä lämpötilassa 90 °C. Lämpötilaan 85 °C jäähdytyksen jälkeen lisätään 4 g 1-%
20 α -amylaasi-A:ta. 20 min:n kuluttua entsyymi inaktivoidaan lisäämällä 10 g jääetikkaa ja 6 g 1-% rautasulfaatti-liuosta ($\eta_1 = 15$ ml/g). Sitten aletaan suoraan vetyperoksidin lisäyksen (1 g, 30-%) jälkeen lisätä 2 tunnin aikana seos, joka sisältää 63 g akryylinitriiliä, 56 g n-butyylimakrylaattia, 21 g t-butyylimakrylaattia ja 2,8 g akryylihap-
25 pyä, ja samanaikaisesti liuos, joka sisältää 4 g vetyperoksidia (30-%) 97,5 g:ssa vettä. Tunnin kestävän jälkipolymeroinnin jälkeen saadaan dispersio, jonka kiintoainepitoisuus on 25,8 % ja LD-arvo 93.

Esimerkki 26

30 Esimerkissä 2 kuvatussa laitteistossa liuotetaan 61 g tärkkelystä III 470 g:an vettä lämpötilassa 90 °C. Lämpötilaan 85 °C jäähdytyksen jälkeen lisätään 4 g 1-%
 α -amylaasi-A:ta. 20 min:n kuluttua entsyymi inaktivoidaan lisäämällä 10 g jääetikkaa ja 6 g 1-% rautasulfaatti-
35 liuosta ($\eta_1 = 17$ ml/g). Sitten lisätään suoraan vetyperok-

- sidin lisäyksen (1 g, 30-%) jälkeen 3 tunnin aikana seos, joka sisältää 67,5 g akryylinitriiliä, 60 g n-butyylimakrylaattia ja 22,5 g t-butyylimakrylaattia, ja samanaikaisesti liuos, joka sisältää 4 g vetyperoksidia (30-%) 97,5 g:ssa vettä. Tunnin kestävän jälkipolymeroinnin jälkeen saadaan dispersio, jonka kiintoainepitoisuus on 24,0 % ja LD-arvo 91.

Esimerkki 27

- Esimerkissä 2 kuvatussa laitteistossa liuotetaan 24 g tärkkelystä III 345 g:an vettä lämpötilassa 90 °C. Lämpötilaan 55 °C jäähtymisen jälkeen lisätään 0,6 g 1-% α -amylaasi-B:tä. 30 min:n kuluttua entsyymi inaktivoidaan lisäämällä 10 g jääetikkaa ja 6 g 1-% rautasulfaattiliuosta ($\eta_i = 35$ ml/g). Sitten aletaan suoraan vetyperoksidin lisäyksen (2,5 g, 30-%) jälkeen lisätä 3 tunnin aikana seos, joka sisältää 45 g akryylinitriiliä, 40 g n-butyylimakrylaattia, 15 g t-butyylimakrylaattia, 2 g natriumformaldehydisulfoksyalaattia ja 20 g vettä, sekä samanaikaisesti liuos, joka sisältää 2,5 g vetyperoksidia (30-%) 97,5 g:ssa vettä. Tunnin kestävän jälkipolymeroinnin jälkeen saadaan dispersio, jonka kiintoainepitoisuus on 19,8 % ja LD-arvo 88.

Esimerkki 28

- Esimerkissä 2 kuvatussa laitteistossa liuotetaan 24 g tärkkelystä III 345 g:an vettä lämpötilassa 90 °C. Lämpötilaan 55 °C jäähtymisen jälkeen lisätään 0,6 g 1-% α -amylaasi-B:tä. 30 min:n kuluttua entsyymi inaktivoidaan lisäämällä 10 g jääetikkaa ja 6 g 1-% rautasulfaattiliuosta ($\eta_i = 34$ ml/g). Sitten aletaan suoraan vetyperoksidin lisäyksen (2,5 g, 30-%) jälkeen lisätä 3 tunnin aikana seos, joka sisältää 45 g akryylinitriiliä, 40 g n-butyylimakrylaattia, 15 g t-butyylimakrylaattia, 2 g natriumformaldehydisulfoksyalaattia, 20 g vettä ja 5 g dimetyylisulfaattilla kvaternoitua vinyyli-imidatsolia, sekä samanaikaisesti liuos, joka sisältää 2,5 g vetyperoksidia

(30-%) 97,5 g:ssa vettä. Tunnin kestävän jälkipolymeroinnin jälkeen saadaan dispersio, jonka kiintoainepitoisuus on 20,0 % ja LD-arvo 90.

Esimerkki 29

5 Esimerkissä 2 kuvatussa laitteistossa liuotetaan
24 g tärkkelystä III 345 g:an vettä lämpötilassa 90 °C.
Lämpötilaan 55 °C jäädytyksen jälkeen lisätään 0,6 g 1-%
α-amylaasi-B:tä. 30 min:n kuluttua entsyymi inaktivoidaan
lisäämällä 10 g jääetikkaa ja 6 g 1-% rautasulfaatti-
10 liuosta ($\eta_i = 36$ ml/g). Sitten aletaan suoraan vetyperok-
sidin lisäyksen (2,5 g, 30-%) jälkeen lisätä 3 tunnin ai-
kana seos, joka sisältää 45 g akryylnitriiliä, 40 g n-
butyyliakrylaattia, 15 g t-butyliakrylaattia, 2 g nat-
riumformaldehydisulfoksyalaattia, 20 g vettä ja 2,5 g di-
15 etyyliaminoetyyliakrylaattia, sekä samanaikaisesti liuos,
joka sisältää 2,5 g vetyperoksidia (30-%) 97,5 g:ssa vet-
tää. Tunnin kestävän jälkipolymeroinnin jälkeen saadaan
dispersio, jonka kiintoainepitoisuus on 19,0 % ja LD-arvo
95.

20 Esimerkki 30

Esimerkissä 2 kuvatussa laitteistossa liuotetaan
24 g tärkkelystä III 345 g:an vettä lämpötilassa 90 °C.
Lämpötilaan 55 °C jäädytyksen jälkeen lisätään 0,6 g 1-%
α-amylaasi-B:tä. 30 min:n kuluttua entsyymi inaktivoidaan
25 lisäämällä 10 g jääetikkaa ja 6 g 1-% rautasulfaatti-
liuosta ($\eta_i = 35$ ml/g). Sitten aletaan suoraan vetyperok-
sidin lisäyksen (2,5 g, 30-%) jälkeen lisätä 3 tunnin ai-
kana seos, joka sisältää 45 g akryylnitriiliä, 40 g n-
butyyliakrylaattia, 15 g t-butyliakrylaattia, 2 g nat-
30 riumformaldehydisulfoksyalaattia, 20 g vettä ja 2,5 g di-
metyyliaminoetyylimetakrylaattia, sekä samanaikaisesti
liuos, joka sisältää 2,5 g vetyperoksidia (30-%) 97,5
g:ssa vettä. Tunnin kestävän jälkipolymeroinnin jälkeen
saadaan dispersio, jonka kiintoainepitoisuus on 20,0 % ja
35 LD-arvo 87 %.

Esimerkki 31

Esimerkissä 2 kuvatussa laitteistossa liuotetaan 24 g tärkkelystä III 345 g:an vettä lämpötilassa 90 °C. Lämpötilaan 55 °C jäähtymisen jälkeen lisätään 0,6 g 1-%
5 α -amylaasi-B:tä. 30 min:n kuluttua entsyymi inaktivoidaan lisäämällä 10 g jääetikkaa ja 6 g 1-% rautasulfaatti-liuosta ($\eta_i = 33$ ml/g). Sitten aletaan suoraan vetyperoksidin lisäyksen (2,5 g, 30-%) jälkeen lisätä 3-tunnin aikana seos, joka sisältää 45 g akryylinitriiliä, 40 g n-
10 butyyliakrylaattia, 15 g t-butyliakrylaattia, 2 g natriumformaldehydisulfoksylaattia, 20 g vettä, 2,5 g dimetyyliaminoetyylimetakrylaattia ja 1 g akryylihappoa, sekä samanaikaisesti liuos, joka sisältää 2,5 g vetyperoksidia (30-%) 97,5 g:ssa vettä. Tunnin kestävän jälkipolymeroin-
15 nin jälkeen saadaan dispersio, jonka kiintoainepitoisuus on 20,3 % ja LD-arvo 87 %.

Esimerkki 32

Esimerkissä 1 kuvatussa laitteistossa liuotetaan 33 g tärkkelystä III ja 3 g tärkkelystä V 260 g:an vettä
20 lämpötilassa 85 °C. Sen jälkeen lisätään 0,37 g kalsiumasetaatia ja 3,75 g 1-% α -amylaasi A:ta. 20 min:n kuluttua entsyymi inaktivoidaan lisäämällä 7,5 g jääetikkaa ja 3,75 g 1-% rautasulfaattiliuosta. Tärkkelysliuoksen η_i -
arvo on silloin 31 ml/g. Vetyperoksidin (1,0 g, 30-%) li-
25 säyksen jälkeen lisätään monomeeriseos, joka sisältää 31,6 g akryylinitriiliä, 28,0 g n-butyliakrylaattia ja 10,4 g t-butyliakrylaattia. Sen jälkeen lisätään 10 min:n aikana liuos, joka sisältää 0,5 g natriumformaldehydisulfoksylaattia 20 g:ssa vettä. Sen jälkeen pumpataan
30 2 tunnin aikana monomeerien jäännös ja samanaikaisesti liuos, joka sisältää 0,24 g vetyperoksidia 30 g:ssa vettä. Lopuksi suoritetaan vielä 1 tunnin kestävä jälkipolymerointi. Saadaan dispersio, jonka kiintoainepitoisuus on 23,4 % ja LD-arvo 93 %.

Taulukko 4 Paperien A ja B pintaliimaus liimoilla, joita valmistetaan esimerkkien 24-32 mukaisesti

	Esimerkki	Koepaperi A	Koepaperi B
		Cobb-arvo	Cobb-arvo
5			
	24	23	37
	25	20	75
	26	19	23
10	27	22	24
	28	21	22
	29	18	23
	30	21	23
	31	18	23
15	32	20	25

Kationisia tärkkelyksiä käyttämällä valmistetut dispersiot ovat käyttökelpoisia paperin massaliimausaineiksi. Testattiin kahta erilaista paperilaatua. Lähtöaineilla, joita käytettiin valmistettaessa papereita C ja D, oli seuraavat koostumukset:

Paperi C: 100 % sulfiittiselluloosaa, 30 % CaCO_3 , 0,3 % akryyliamidista ja akryylihaposta koostuvaa kopolymeraattia kuivan paperin suhteen laskettuna, 12 % tuhkaa (CaCO_3 :na).

Paperi D: 50 % jät-paperia, 50 % aaltopahvia; 80 g/m²; alunaa ei lisätty.

Taulukko 5 Esimerkkien 26-32 mukaisten dispersioi-
den käyttö paperimassan liimaukseen

	Esi- merkki	Kons. %	Paperi C Cobb-arvo	Paperi D Cobb-arvo
5	26	1	37	66
		1,5	26	30
	27	1	37	130
10		1,5	29	54
	28	1	30	23
		1,5	23	18
	29	1	32	22
		1,5	28	18
15	30	1	28	19
		1,5	22	18
	31	1	35	36
		1,5	28	22
	32	1	28	30
20		1,5	22	30

Vertailuesimerkki 1

US-patenttijulkaisun 3 061 471 esimerkin 3 ohjei-
den mukaan liuotettiin 45,7 g tärkkelystä I 422 g:an vet-
tää lämpötilassa 85 °C. Kalsiumasetaatin (0,16 g) lisäyk-
sen jälkeen lisättiin 2,3 g 1-% entsyymiliuosta (α -amy-
laasi A). 30 min:n kuluttua η_{sp} oli 28 ml/g. Sen jälkeen
lisättiin 1 g jääetikkaa ja 0,05 g rauta(II)ammoniumsul-
faattiliuosta ja reaktioseoksen lämpötila laskettiin ar-
voon 50 °C. Sen jälkeen siihen sekoitettiin 45,2 g etyy-
liakrylaattia, 0,2 g askorbiinihappoa ja 0,67 g 30-% ve-
typeroksidia. Reaktioseoksen lämpötila kohosi nopeasti
arvoon 75 °C ja se pidettiin 1,1 tuntia tässä arvossa.
Saatavan dispersion kiintoainepitoisuus oli 16,6 % ja LD-
arvo 99.

Näin valmistettu dispersio laimennettiin kiintoainepitoisuuteen 2,5 g/l ja sitä käytettiin tässä muodossa edellä kuvattujen koepapereiden A ja B liimaukseen. Koepaperin A Cobb-arvo oli 81, kun taas koepaperin B Cobb-arvo oli 86.

Vertailuesimerkki 2

US-patenttijulkaisun 3 061 472 esimerkin 7 mukaisesti liuotettiin 67,5 g tärkkelystä II 270 ml:an vettä ja vesipitoinen liuos laimennettiin 487 g:lla vettä ja saatettiin lämpötilaan 50 °C ($\eta_i = 28$ ml/g). Lisättiin 1 ml jääetikkaa, 0,3 g rauta(II)ammoniumsulfaattia, 6,6 g kaupallista emulgaattoria (polyoksietyleenin, jossa keskimäärin 10 oksietyleeniryhmää, alkyyliifenoksieetteri), 67,5 g tert-butyyliaakrylaattia ja 1,5 g 30-% vetyperoksidia. Polymerointi suoritettiin lämpötilassa 60 °C. 2 tunnin kuluttua reaktioseos jäädytettiin. Saatin dispersio, jonka kiintoainepitoisuus oli 15,1 % ja LD-arvo 85 %. Polymeerihiukkasten halkaisija oli 177 nm. Edellä esitetyt koepaperit A ja B liimattiin kukin 2,5 g/l kiintoainetta sisältävällä dispersiolla. Koepaperin A Cobb-arvo oli 76, koepaperin B 89.

Vertailuesimerkki 3

DE-hakemusjulkaisun 3 116 797 esimerkin 3 mukaisesti polymerointiastiasissa suspendoitiin 182 g 82-% tärkkelystä IV 260 g:ssa vettä ja liuotettiin kuumentamalla lämpötilaan 85 °C. Tärkkelysliuos hajotettiin sitten 0,1 g:lla kaupallista entsyymiä (α -amylaasi Termamyl 60 L) η_i -arvoon 24 ml/g. Sitten lisättiin 5 g jääetikkaa ja sen jälkeen 5 g 30-% vetyperoksidia. Lisättiin 20 g monomeeriseosta, joka sisälsi 54 g styreeniä ja 6 g akryylinitriiliä, ja odotettiin, kunnes polymeroituminen pääsi käyntiin, ja lisättiin vasta sitten monomeeriseoksen jäännös. Polymerointi suoritettiin lämpötilassa 90 °C. Se oli lopussa 2,5 tunnin kuluttua. Dispersion kiintoainepitoisuus oli 41,6 % ja LD-arvo 57.

Vertailuesimerkki 4

EP-hakemusjulkaisun 134 449 esimerkin 6 mukaisesti liuotettiin 8 g dekstriiniä 55 g:an vettä lämpötilassa 70 °C. Lisäämällä jääetikkaa pH säädettiin arvoon 2,8 ja lisättiin 1,1 g 80-% tert-butyylhydroperoksidia. Sen jälkeen lisättiin seos, joka sisälsi 40 g styreeniä ja 60 g n-butyylakrylaattia, ja samanaikaisesti 2 tunnin sisällä liuos, joka sisälsi 0,6 g natriumformaldehydisulfoksy-
laattia ja 0,6 g natriumsulfiittia 50 g:ssa vettä. Li-
säyksen päätyttyä reaktioseosta jälkipolymeroitiin vielä
1 tunti lämpötilassa 70 °C. Saatiin dispersio, jonka
kiintoainepitoisuus oli 51,6 % ja LD-arvo 56 %. Disper-
goituneiden polymeerihiukkasten keskimääräinen halkaisija
oli 179 nm.

Näin saatu polymeeridispersio laimennettiin kiintoainepitoisuuteen 2,5 g/l ja sitä käytettiin koepapereiden A ja B liimaukseen. Liimattujen papereiden Cobb-arvon määrittämisessä koepaperin A Cobb-arvoksi saatiin 80 ja koepaperin B arvoksi 85.

Vertailuesimerkki 5

JP-hakemusjulkaisun 58/115 196 esimerkin 1 mukaisesti sekoittimella ja palautusjäähdyttimellä varustetussa 2 l:n pullossa suspendoidaan 18,5 g tärkkelystä II 400 ml:ssa vettä ja lämmitetään 40 min lämpötilaan 90 °C. Kun liuennut tärkkelys oli jäähdytetty lämpötilaan 30 °C, lisättiin seos, joka sisälsi 58 g styreeniä ja 43,5 g n-butyylakrylaattia, ja initiaattorina liuos, jossa on 1 g kaliumperoksididisulfaattia 50 ml:ssa vettä. Reaktioseos kuumennettiin lämpötilaan 80 °C samalla sekoittaen ja pidettiin tässä lämpötilassa 3 tuntia. Sen jälkeen polymerointia jatkettiin vielä 3 tuntia lämpötilassa 90 °C ja sen jälkeen suoritettiin jäähdytys. Saatiin dispersio, jonka kiintoainepitoisuus on 20,6 % ja LD-arvo 84. Polymeerihiukkasten halkaisija oli 101 nm.

Näin saatu dispersio laimennettiin kiintoainepi-

toisuuteen 2,5 g/l ja sitä käytettiin edellä esitettyjen koepapereiden A ja B liimana. Liimatun koepaperin A Cobb-arvo oli 58, liimatun koepaperin B 29.

Vertailuesimerkki 6

- 5 Vertailuesimerkissä 5 kuvatulla tavalla suspendoi-
tiin 18,5 g tärkkelystä II 400 ml:an vettä ja liuotettiin
lämpötilassa 90 °C. Seos jäädytettiin sen jälkeen lämpö-
tilaan 85 °C ja siihen sekoitettiin 0,5 g 10-% kalsium-
asetaattiliuosta ja 1 g 1-% α -amylaasi A:ta. 20 min kes-
10 täneen entsymaattisen hajotuksen jälkeen lämpötilassa 85
°C entsyymi inaktivoitiin lisäämällä 4 ml jääetikkaa.
Tärkkelyksen n_1 -arvo on silloin 21 ml/g. Sitten reaktio-
seos jäädytettiin lämpötilaan 30 °C ja sekoitettiin
seokseen, jossa oli 46 g akryylnitriiliä, 40,5 g n-bu-
15 tyyliakrylaattia ja 15 g tert-butyliakrylaattia, ja li-
sättiin vielä initiaattoriliuos, joka sisälsi 1 g kalium-
peroksididisulfaattia 50 ml:ssa vettä. Seosta sekoitet-
tiin, kuumennettiin lämpötilaan 80 °C ja pidettiin 3 tun-
tia tässä lämpötilassa. Jälkipolymerointi suoritettiin 3
20 tunnin aikana lämpötilassa 90 °C. Sen jälkeen seos jääh-
dytettiin. Saatiin dispersio, jonka kiintoainepitoisuus
oli 20,4 % ja LD-arvo 44. Dispergoitujen polymeerihiuk-
kasten halkaisija oli 278 nm.

- Näin saatu polymeeridispersio laimennettiin kiin-
25 toainepitoisuuteen 2,5 g/l ja sitä käytettiin edellä esi-
tettyjen koepapereiden A ja B liimaukseen. Koepaperin A
Cobb-arvo oli 95, koepaperin B Cobb-arvo oli 90.

Patenttivaatimukset

1. Paperiliima, joka pohjautuu kopolymeerien hienojakoisiin, vesipitoisiin, dispersioihin, jotka kopolymerit on saatu kopolymeroimalla etyleenisesti tyydyttämättömiä monomeerejä emulsiopolymeroointitapaa käyttäen tärkkelyksen läsnä ollessa, t u n n e t t u siitä, että kopolymeroidaan 10-56 paino-osaa monomeeriseosta, joka sisältää (a) 20-65 paino-% akryylnitriiliä ja/tai metakryylnitriiliä, (b) 80-35 paino-% yksiarvoisen tyydytetyn C_3-C_8 -alkoholin akryylihappoesteriä ja (c) 0-10 paino-% muita etyleenisesti tyydyttämättömiä kopolymeroitavissa olevia monomeerejä, jolloin painoprosenttien (a), (b) ja (c) summa on aina 100, 100 paino-osassa vesiliuosta, joka sisältää liuenneena 1,5-25 paino-% hajotettua tärkkelystä, jonka viskositeetti on $\eta_1 = 12-50$ ml/g, lämpötiloissa 40-100 °C peroksidiryhmiä sisältävän initaattorin läsnä ollessa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liima, t u n n e t t u siitä, että kopolymeroidaan monomeeriseosta, joka sisältää (a) akryylnitriiliä ja (b) vähintään yhtä butyyliakrylaattia.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen liima, t u n n e t t u siitä, että kopolymeroidaan monomeeriseosta, joka sisältää monomeerinä (c) etyleenisesti tyydyttämätöntä C_3-C_5 -karboksyylihappoa, vinyylisulfonaattia ja/tai 2-akryyliamidopropaanisulfonihappoa.

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen liima, t u n n e t t u siitä, että kopolymeroidaan monomeeriseosta, joka sisältää monomeerinä (c) di- C_1-C_3 -alkyyliamino- C_2-C_6 -alkyyli(met)akrylaattia, N-vinyyli-imidatsoliiniä ja/tai N-vinyyli-2-metyyli-imidatsoliiniä tai niiden kvaternointituotteita.

5. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen liima, t u n n e t t u siitä, että kopolymeroidaan monomeeri-

seosta, joka sisältää monomeerinä (c) styreeniä, akryyliamidia, metakryyliamidia, metakryylihappestereitä ja/tai akryylihappestereitä, jotka ovat erilaisia kuin akryyliesterit (b).

- 5 6. Kopolymeerien, joita saadaan, kun kopolymeroidaan 10-56 paino-osaa monomeeriseosta, joka sisältää (a) 20-65 paino-% akryliinitriiliä ja/tai metakryliinitriiliä, (b) 80-35 paino-% yksiarvoisen tyydytetyn C_3-C_8 -alkoholin akryylihappesteriä ja (c) 0-10 paino-% muita
- 10 etyleenisesti tyydyttämättömiä kopolymeroitavissa olevia monomeerejä, jolloin painoprosenttien (a), (b) ja (c) summa on aina 100, 100 paino-osassa vesiliuosta, joka sisältää liuenneena 1,5-25 paino-% hajotettua tärkkelystä, jonka viskositeetti on $\eta_i = 12-50$ ml/g, lämpötiloissa 40-
- 15 100 °C peroksidiryhmiä sisältävän initiaattorin läsnä ollessa, käyttö paperiliimana.

Patentkrav

1. Papperslim, som baserar sig på finfördelade vattenhaltiga dispersioner av sampolymerer, vilka erhålls genom sampolymerisering av etyleniskt omättade monomerer genom att använda emulsionspolymerisation i närvaro av stärkelse, k ä n n e t e c k n a t därav, att man sampolymeriserar 10-56 viktdelar av en monomerblandning, som innehåller (a) 20-65 vikt-% akrylnitril och/eller metakrylnitril, (b) 80-35 vikt-% akrylsyraester av en envärd mättad C₃-C₈-alkohol och (c) 0-10 vikt-% övriga etyleniskt omättade monomerer som kan sampolymeriseras, varvid summan av viktprocenterna (a), (b) och (c) alltid är 100, i en 100 vikt-delars vattenlösning, som innehåller upplöst 1,5-25 vikt-% nedbruten stärkelse, vars viskositet är $\eta_1 = 12-50$ ml/g, i temperaturer av 40-100 °C i närvaro av en initiator som innehåller peroxidgrupper.

2. Lim enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man sampolymeriserar en monomerblandning, som innehåller (a) akrylnitril och (b) åtminstone ett butylakrylat.

3. Lim enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att man sampolymeriserar en monomerblandning, som innehåller som monomer (c) etyleniskt omättad C₃-C₅-karboxylsyra, vinylsulfonat och/eller 2-akrylamidopropansulfonsyra.

4. Lim enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att man sampolymeriserar en monomerblandning, som innehåller som monomer (c) di-C₁-C₃-alkylamino-C₂-C₆-alkyl(met)akrylat, N-vinyl-imidazolin och/eller N-vinyl-2-metyl-imidazolin eller kvaterneringsprodukter av dessa.

5. Lim enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att man sampolymeriserar en mono-
merblandning, som innehåller som monomer (c) styren,
akrylamid, metakrylamid, metakrylsyraestrar och/eller
5 akrylsyraestrar, vilka är olika akrylestrarna (b).

6. Användning av sampolymerer, vilka erhålls vid
sampolymerisation av en 10-56 viktdelars monomerbland-
ning, som innehåller (a) 20-65 vikt-% akrylnitril och/el-
10 ler metakrylnitril, (b) 80-35 vikt-% akrylsyraester av en
envärd mättad C₃-C₈-alkohol och (c) 0-10 vikt-% övriga
etyleniskt omättade monomerer som kan sampolymeriseras,
varvid summan av viktprocenterna (a), (b) och (c) alltid
är 100, i en 100 vikt-delars vattenlösning, som innehåll-
15 ler upplöst 1,5-25 vikt-% nedbruten stärkelse, vars vis-
kositet är $\eta_{\text{sp}} = 12-50$ ml/g, i temperaturer av 40-100 °C i
närvaro av en initiator som innehåller peroxidgrupper,
som papperslim.