



SUOMI—FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 60570
UTLÄGGNINGSSKRIFT**

**C (45) Patentti myönnetty 10 02 1982
Patent meddelat**

**(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 08 J 3/20, 3/06
// C 09 D 3/48, D 06 N 3/04
D 21 H 3/38**

(21) Patentihakemus — Patentansökning 3692/74

(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 19.12.74

(23) Alkupaivä — Giltighetsdag 19.12.74

(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 22.06.75

**(44) Nähtäväksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 30.10.81**

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 21.12.73

Ruotsi-Sverige(SE) 7317389-0

(71) Elektrokemiska Aktiebolaget, S-445 00 Surte, Ruotsi-Sverige(SE)

(72) Olof Sundén, Lidingö, Hans Erik Johansson, Kungälv, Ruotsi-Sverige(SE)

(74) Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab

(54) Veteen suspendoitu sidoslateksi ja tapa sen valmistamiseksi -
Vattensuspenderat bindemedelslatex och sätt att framställa densamma

Tämä keksintö koskee erikoisia koagulointi- ja kalvonmuodostusominaisuuksia omaavaa modifioitua lateksiainetta joka on osoittautunut käyttökelpoiseksi harsokankaiden (non-woven) ja maalien sekä muiden tuotteiden sideaineeksi.

Non-woven-tuotteiden ominaisuuksien parantamiseksi on pyritty keskittämään lateksisideaine kuitujen risteyskohtiin, joissa sitominen on tarpeen, mutta välttämään kuitupintojen peittämistä sideaineella samoinkuin jatkuvien muovikalvojen muodostumista kuitujen välille, mikä aiheuttaa huonompia non-woven-ominaisuuksia. Nämä yritykset eivät ole olleet menestyksellisiä eikä päämäärää ole saavutettu pelkästään lateksiainetta modifioimalla. Esillä olevan keksinnön avulla on tämä kuitenkin voitu saavuttaa.

Paperiteollisuudessa on tehty suuria ponnistuksia paperin tai selluloosakuitujen yhdistämiseksi termoplastisten lateksisideaineiden kanssa. On yritetty kehittää uusia ja parannettuja nahka- tai tekstiilityyppejä aineita. Nämä yritykset eivät kuitenkaan ole onnistuneet selluloosakuitujen ja lateksihiukkasten välisen alhaisen retention ja tahmeiden termoplastisten sideaineiden epäedullisen tarttumi-

sen johdosta viiroihin ja muihin laitteisiin. Esillä olevan keksinnön avulla on kuitenkin nämä vaikeudet voitettu.

Viime vuosina on taipumuksena ollut liuotinperusteisten maalien korvaaminen veteen perustuvilla lateksimaaleilla. Orgaanisten liuotinten hinnat ovat nousseet ja niitä pidetään terveydellisesti yhä vaarallisempina. Lateksimaalien eräs vakava epäkohta on niiden suuri taipumus likaantua ja niiden huono kestokyky pesua ja puhdistusta vastaan. Esillä olevan keksinnön avulla saavutettavien ainutlaatuisten kalvo- ja kalvonmuodostumisominaisuuksien ansiosta voidaan myös nämä epäkohdat poistaa.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti on osoittautunut että lateksiaine, jota on käsitelty monomeerisellä ja/tai oligomeerisellä piihapolla happamassa vesiliuoksessa, jäljempänä esitettävissä olosuhteissa, toimii sideaineena jolla saavutetaan edellä mainitut edulliset tulokset.

On tunnettua että polymeerilateksia, kuten kumilateksia, voidaan sekoittaa erittäin pienien silikahiukkasten kanssa emulsioiden tai jauheiden muodossa ja ne antavat tällöin parannettuja ominaisuuksia vulkanoidulle kumille (white carbon black).

Amerikkalaisen patenttijulkaisun 2 885 366 mukaan on tunnettua että vahvasti alkaliseen liuokseen suspendoituja partikkeleita voidaan kapseloida tiiviillä, läpäisemättömällä "piihappo"kuorella lisäämällä suspensioon 60-125°C:n lämpötilassa alkalisisilikaattiliuosta ja säätämällä pH arvoon 8-11. Suspendoitujen partikkeleiden ollessa orgaanista polymeeristä ainetta, tapahtuu saostus edullisesti moniarvoisten metalli-ionien, kuten kromin ja alumiinin läsnäollessa, jotka edistävät adheesiota partikkeleiden ja saostetun "piihapon" välillä. Tämän patentin mukaisessa menetelmässä saadaan siis tiivis, läpäisemätön saostetun "piihapon" kerros, josta seuraa että sidosominaisuudet kapseloituun polymeeriin jäävät hyväksikäyttämättä.

Vastakohtana tähän, keksinnön mukainen sidoslateksi, jolle on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen tunnusmerkkiosassa, ja joka valmistetaan niin kuin vaatimuksessa 3 on mainittu, vaikuttaa sideaineena lateksin kuivuessa ja polymeerisen sideainemateriaalin tunkeutuessa ulos oligomeerisen piihappogeeelin läpäisevän kerroksen läpi, jolloin polymeerinen sideaine pääsee kosketukseen sidottavan aineen kanssa "kapseloidun" sideaineen ottaessa aktiivisesti osaa sidosprosessiin.

Erheellisesti puhutaan US-patentissa 2 855 366 myös "monopiihapposta" pH-arvossa noin 10 ja on itsestään selvää että "piihappo" pH-arvossa 10 eroaa kemiallisesti ja fysikaalisesti "happamasta monomeerisestä ja/tai oligomeerisestä piihaposta pH-arvossa 1-6" jota käytetään esillä

olevan keksinnön mukaisesti. Vuonna 1970 julkaistujen tutkimusten mukaan (E.G.Acher, Journal of Colloid and Interface Science, vol 32, no 1) eroavat jopa happamesta piihaposta muodostetut geelit täysin niistä piigeeleistä, jotka muodostetaan emäksisistä silikaateista, sekä mitä kemialliseen rakenteeseen, että fysikaalisiin ominaisuuksiin tulee.

GB-patenttijulkaisu 1 144 767 käsittelee erästä silikasoolityyppiä, jota käytetään lisäaineena estämään tahmeutta. Tämä sooli on hienojen, kiinteiden piihappopartikkeleiden suspensio vedessä. Niitä vaikutuksia, joita kysymyksessä oleva keksintö vaatii, ei saavuteta em. patenttijulkaisun mukaisilla, tunnetuilla jauhemaisilla tuotteilla, vaan silloin vaaditaan juurivalmistettu piihappoliuos, jolla on tietty pH. Sellaisesta piihaposta ei mainita ko. patentissa mitään.

Keksinnön mukaiselle lateksiaineelle on tunnusomaista hidastunut kalvonmuodostus kuivauksen aikana, josta seuraa että lateksipartikkelit tulevat väkevöitymään niihin lopullisiin vesimeniskeihin jotka kuivattaessa viimeiseksi jäävät kuitujen risteyskohtien ympärille tai pigmenttijyvästen kosketuskohtiin. Näissä risteys- ja kosketuspisteissä muodostavat lateksipartikkelit tahmeita, piihapolla lopullisessa kuivauksessa vahvistettuja muovihiukkasia.

Lateksille on lisäksi tunnusomaista sen monomeerisen ja/tai oligomeerisen piihapon kapseloinnissa pH-arvossa alle 6, mieluummin välillä 1,5-4,5, saama partikkelirakenne. Kapselointilämpötilan tulisi olla alhainen, mieluummin välillä 5-25°C. Polyvalenttisten metalli-ionien läsnäoloa tulisi välttää koska ne eivät toimi kytkentäaineina happamessa väliaineessa ja koska ne tulevat myöhemmin vaikuttamaan prosessiin vähemmän edulliseen suuntaan. Lopuksi on lateksille tunnusomaista se tapa jolla piihappo on sitoutunut polymeeriin. Piihappo ei ole sitoutunut polyvalenttisten metalli-ionien, kuten aluminiumin muodostamilla silloilla. Piihappo on sitoutunut vetysidoksilla. Piihapon vetysidontakyky on erityisen selvä alemmissa pH-arvoissa, mutta puuttuu käytännöllisesti katsoen kokonaan alkalisella alueella.

Useimmissa latekistyypeissä joita käytetään harsokankaiden (non-woven) ja maalien sitomiseen on polymeeriryhmiä, jotka sopivat vetysidontaan piihapon kanssa. Tällaisia ryhmiä polymeerissä ovat akrylaattiryhmät ja vinyyliaasetattiryhmät. Nämä ryhmät eivät kuitenkaan ole erityisen vahvoja vetysitojia laimennetuissa vesisysteemeissä, minkä johdosta sellaiset kytkentäaineet saattavat olla edullisia, jotka konsentroivat piihappoa vähemmän liukoisena pinta-aktiivisena kompleksina lateksipartikkeleiden pintaan. Sopivia tämäntyyppisiä kytkentäaineita ovat pinta-aktiiviset emulgaattorit, joissa

on polyetyleenioksidia sitoutuneena hiilivetyryhmiin, kuten nonyyli-fenoliin. Myös polyvinyylialkoholi toimii tyydyttävästi kytkentäai-neena. Valmistusprosessin myöhemmässä vaiheessa vapautuvat nämä kytken-täaineet jälleen suuremmassa tai pienemmässä määrässä ja piihappo voi sitoutua polymeeriin. Kuivauksen aikana vapautuu myös se vesi joka on vetysidoksilla sidottu piihappoon niin että piihapon vetysidonta-kyky siirtyy polymeeriin. Tämä tapahtuu kun muovi kapillaarivoimin imeytyy piihapporakenteeseen ja läpäisee sen muodostaen polymeerisen piihappokomposition jossa piihappomolekyylit toimivat vahvistavana rakenteena muoviaiaineessa. Tällöin saadaan uusi rakenne, joka koostuu kovan ja jäykän piihappovahvistetun polymeerifaasin jatkuvasta mat-riisista johon on dispergoituneena pehmeämpää vahvistamatonta polymeeriä. Tämä rakenne on siis päinvastainen verrattuna siihen tavalliseen rakenteeseen joka saadaan kun silikapartikkeleita tai muita jauhetuot-teita sekoitetaan muovimassaan. Matriisi tulee tällöin pehmeämmäksi kun taas dispergoitunut faasi tulee kovaksi. Tämä ero rakenteessa on varmistettu elektronimikroskooppitutkimuksilla.

Keksintöä voidaan kuvata yksityiskohtaisemmin seuraavilla vaiheil-la:

- A. Monomeerisen ja/tai oligomeerisen piihapon vastavalmistettua vesiliuosta lisätään polymeeriseen lateksiin, jonka partikkeli-pinnoilla on kyky muodostaa vetysidoksia. Näiden vaikutuksesta kerääntyy piihappoa lateksipartikkeleiden pintaan. Prosessin tämä vaihe on suoritettava pH-arvossa alle 6, mieluummin vä-lillä 1,5-4,5. Pintapäälllystyksen nopeutta ja määrää voidaan parantaa pinta-aktiivista tyyppiä olevilla kytkentäaineilla, kuten etyleenioksidiaddukteilla, jotka rikastavat piihappoa vähemmän liukoisena väliyhdisteenä lateksipartikkeleiden pin-taan.
- B. Näin kapseloitu lateksi agglomeroidaan ilman irreversiibeliä koagulointia. Agglomerointitaipumus on selvin pH-arvossa 4-6. Haluttaessa voidaan lateksi tässä vaiheessa suodattaa, **lingota** ja pestä vapaaksi suoloista ja muista vesiliukoisista sivutuot-teista, jotka ovat peräisin itse lateksin polymeroinnista tai piihappoliuoksesta. Jos lateksi ei sisällä mitään haitallisia sivutuotteita polymeroinnista ja jos piihappo on suoloista ja muista epäpuhtauksista vapaa ei tässä vaiheessa tarvita mitään suodattamista tai pesua.

- C. Näin kapseloitu ja agglomeroitu lateksi emulgoidaan uudestaan stabiiliksi lateksiksi lisäämällä alkalia pH-arvoon 8-12, mieluiten 9-11, edellyttäen että kaikki piihappo on asettunut partikkelipintoihin ja ettei vesifaasi sisällä mitään huomattavia määriä liuennutta piihappoa tai polyvalenttisia metallioneja. Vesifaasiin jäävä liukoinen piihappo muuttuu muutoin piigeeliksi ilman sitoutumista polymeeripartikkeleihin ja polyvalenttisten metalli-ionien läsnäolo tekee agglomeroinnin irreversiibeliksi ja estää uudelleenemulgoinnin.
- D. Näin kapseloidulle, agglomeroidulle ja uudelleenemulgoidulle lateksille on ominaista kuivauksen aikana myöhästynyt kalvonmuodostus, josta seuraa että lateksipartikkeleita kerääntyy niihin vesimeniskeihin jotka kuivauksen loppuvaiheessa muodostuvat kuitujen tai pigmenttien kosketuskohtiin. Tiettyihin kohtiin väkevöitynyt lateksi muodostaa kuivuessaan lopullisesti kovan jatkuvan matriisirakenteen, johon on dispergoituneena pehmeämpiä lateksipartikkelijäännöksiä. Nämä pehmeämmät partikkelit koostuvat puhtaasta polymeeristä. Keksinnön mukaiselle lateksille on siis edelleen tunnusomaista että se kuivuessaan muodostaa "päinvastaisen rakenteen" joka koostuu jatkuvasta kovasta matriisista johon on dispergoituneena pehmeämpiä partikkeleita. Kuivaus voi tapahtua missä lämpötilassa tahansa, kuitenkin mieluiten 50-130°C:ssa. Voidaan kuitenkin vaikuttaa positiivisesti lujuuteen ja kovuuteen alentamalla pH-arvoon 2-4 itse kuivausprosessin aikana.

Niin kauan kuin lateksi on märkä ei orgaaninen polymeeri läpäise piihappokapselointia mutta kuivausprosessin loppuvaiheessa sisäänsuljettu orgaaninen polymeeri korvaa vähitellen piihaposta haihtuvan veden joka on ollut sitoutunut siihen vetysidoksilla. Täten saadaan siis orgaanisella polymeerillä penetroitu piihapporakenne.

Monomeerisessä ja oligomeerisessä muodossa oleva piihappo on edelleen hyvin epätäydellisesti tunnettu pääasiassa johtuen sen nopeasta polykondensaatiosta sooleiksi ja liukenemattomiksi geeleiksi. Sen tekninen valmistustapa käsittää alkalisilikaattiliuoksen erittäin nopean neutraloinnin ja hapottamisen alhaiseen pH-arvoon. pH-arvon, joka siis tulisi saavuttaa erittäin nopeasti, tulee olla alle 2 jossa polymeerinen tai oligomeerinen piihappo vapautuu ja jossa sen

edelleenpolymerointi korkeimmiksi liukenemattomiksi polymeereiksi tapahtuu hitaasti. Johtuen vaaditusta nopeasta hapottamisesta ja pH-arvon 11-5 nopeasta ohittamisesta on alkalisisilikaattiliuos lisättävä vahvaan happoon erittäin hienona virtana ja samalla erittäin intensiivisesti hämmentäen. Silikaattiliuos ei myöskään saa olla liian viskoottinen. Voidaan käyttää metasilikaattiliuoksia ja vesilasiliuoksia, joissa moolisuhde $\text{SiO}_2:\text{NaO}_2$ vaihtelee välillä 1,5 ja 4,0, mutta niiden on oltava laimennettuja liian korkean viskositeetin välttämiseksi.

Käytännössä käyttökelpoisten vesilasiliuosten konsentraatio vastaa enintään 200 g/l SiO_2 sellaisen vesilasin ollessa kysymyksessä, jossa moolisuhde on 3,3. Hapon konsentraatio ei myöskään saa olla liian suuri koska liukoista piihappoa saostuu helposti korkeissa ionivahvuuksissa. Käytettäessä suolahappoa tai rikkihappoa on käytännössä käyttökelpoinen konsentraatio alueella 4-6 normaalit hapot. Vahvojen happojen asemesta voidaan myös käyttää kationivaihtajia happamessa muodossa. Tässä tapauksessa vesilasin alkali-ioni absorboituu ioninvaihtajaan kun taas liukoista piihappoa jossa ei ole suolaepäpuhtauksia liukenee liuokseen. Toinen tapa välttää suolaepäpuhtauksia on käyttää rikkihappoa ja poistaa sitten muodostunut natriumsulfaatti kiteyttämällä 0° :ssa tai jopa -3°C :ssa. Tällä tavalla voidaan saada piihappoliuoksia joiden konsentraatio on 100-180 g/l SiO_2 , jotka ovat stabiileja muutamia tunteja edellyttäen että pH on alhainen, mieluummin välillä 1 ja 3. Vesiliukoisen monomeerisen ja oligomeerisen pihapon polykondensaation johdosta muodostuu muutaman tunnin kuluttua valoa taittava sooli ja lopuksi kiinteä geeli. Piihappoliuos on lisättävä lateksiin ennenkuin valoa taittavaa soolia on kehittynyt. Piihappo voidaan valmistaa myös in situ itse lateksissa jos tämä hapotetaan pH-arvoon joka mieluummin on alle 3 ja alkalisisilikaattia lisätään erittäin varovasti ylläpitäen samalla alhainen pH-arvo.

Tiettyjä ehtoja on asetettava keksinnön mukaisesti modifioitavalle lateksille. Ensimmäinen ehto on että polymeerin on oltava kalvonmuodostava lopputuotteen kuivaukseen käytettävässä lämpötilassa. Tämä tarkoittaa että polymeerillä on oltava tietty plastisiteetti kuivauslämpötilassa niin että se pystyy penetroimaan piihapporakenteessa muodostuvan erittäin hienon kapillaaristruktuurin kun vetysidoksilla sidottu vesi haihtuu pois siitä.

Laskelmien mukaan voivat ne kapillaarivoimat jotka tässä vaikuttavat ja työntävät polymeeriainetta piihapporakenteeseen, olla jopa 10.000 atmosfääriä. Jos polymeeri on liian epäplastinen ja jäykkä eivät edes nämä suuret voimat pysty työntämään sitä niin että se tunkeutuisi piihapporakenteeseen. Tässä tapauksessa muuttuu piihappo silika-"kalvoksi", joka murenee ja irtoa kuivausprosessin aikana.

Toinen lateksiaineelle asetettava ehto on että sen täytyy sisältää vetysidontaan kykeneviä ryhmiä kuten akrylaattiryhmiä tai vinyyliasetaattiryhmiä. Voi olla eduksi käsitellä lateksipartikkeleiden pintaa tietyllä tavalla, esimerkiksi karboksyloimalla butadieeni-styreenilateksin pinta ja lisäämällä pinta-aktiivisia eteenioksidituotteita lateksiin. Koska kapselointiprosessin on tapahduttava happamalla alueella on kolmas vaatimus että emulgaattorisysteemin on kestettävä hapottamista ja happamia olosuhteita pH-arvossa 2-4. Tämä saavutetaan parhaiten edellämäinituutyypisillä pinta-aktiivisilla aineilla, kuten polyetyleenioksidi-tuotteilla ja polyvinyylialkoholilla. Kapselointia piihapolla seuraa lateksin viskositeetin huomattava nousu. Tämä johtuu siitä että lateksipartikkeleiden tilavuus kasvaa melko huomattavasti johtuen siitä että partikkelipintoihin asettuva piihappo on erittäin vesipitoinen ja että sillä näinollen on verraten suuri tilavuus. Käsiteltävällä lateksilla ei näin ollen tulisi olla liian suuri konsentraatio. 15-40%:n konsentraatiot ovat käytännössä käyttökelpoisia ilman että viskositeetti tulee liian suureksi piihapon lisäämisen jälkeen. Suurempi mainituista konsentraatioista edellyttää kuitenkin että käytetään suolavapaata piihappoliuosta, koska suolat edistävät agglomerointia ja näinollen myös korkeampaa viskositeettia.

Piihappomäärä joka tarvitaan antamaan lateksille haluttu ominaisuus voi vaihdella välillä 2 ja 15% riippuen polymeerin pehmeystä ja emulgointisysteemistä. Erikoistarkoituksia varten voidaan käyttää myös pienempiä ja suurempia konsentraatioita, tai 0,5- noin 50% laskettuna SiO_2 :na orgaanisen polymeerin kuivapainosta.

Kun yli 2 tai 3% piihappoa monomeerin tai oligomeerin muodossa on asettunut lateksipartikkeleiden pinnoille näiden luonne muuttuu ja lateksi toimii lähinnä saven tai kaoliinin suspensionä eikä orgaanisen polymeerin lateksina. Näyttää siltä että tarvitaan 2-3% piihappoa täysin "tiivin" kapseloinnin aikaansaamiseksi määrässä tilassa. Tämä määrä riippuu tietysti lateksin partikkelikoosta.

Partikkelit, joiden halkaisija on 10^{-4} mm, vaativat enemmän piihappoa kuin partikkelit, joiden halkaisija on vain 10^{-2} mm.

Monomeerisen ja/tai oligomeerisen piihapon lisäämisen alkuperäiseen polymeerilateksiin täytyy tapahtua hitaasti ja sopivasti hämmentäen koska on erittäin tärkeätä ettei lateksi koaguloi eikä saostu, sekä ettei piihappoa saostu vapaan piigeelin muodossa. Piihapolle on myös annettava riittävästi aikaa kiinnittyä partikkelipintoihin. Kiinnittymisnopeutta lateksipartikkeleiden pintoihin nopeutetaan käyttämällä mukana vetyä sitovia pinta-aktiivisia aineita, kuten polyetyleenioksidiaddukteja. Suurempien piihappomäärien kiinnittyminen partikkelipintoihin saattaa kestää 24, jopa 48 tuntia, jolloin suuremmilla piihappomäärillä tarkoitetaan 8-20%. Kiinnittymisnopeutta voidaan myös jouduttaa nostamalla pH arvoon 4-6 ja lämpötilaa $40-50^{\circ}\text{C}$:seen, mutta nämä toimenpiteet ovat hieman vaarallisia koska ne edistävät myös inaktiivisen ja haitallisen silikan muodostumista itse polymeeripartikkeleihin halutun piihappokapseloinnin ohella. Niin kauan kun lateksi sisältää huomattavia määriä liukoista piihappoa on erityisen vaarallista nostaa pH-arvoa ja lämpötilaa, mitä siis on vältettävä. Kun piihapon lisääminen alkaa ei lateksin pH saisi olla suurempi kuin 6 ja kun piihappokonsentraatio lateksissa on noussut arvoon 3-12% polymeeristä laskettuna, mikä tarkoittaa noin 1,5-6% vedestä laskettuna, on pH-arvon oltava alle 4 niin kauan kun piihappoa jatkuvasti kiinnittyy partikkelipintoihin. Piihappoliuoksen konsentraatio voi olla arvosta 150-180 g/l SiO_2 :ta aina muutamaan g/l:aan eikä pH-arvon tulisi olla yli 3, ainakaan edellään mainituissa korkeimmissa konsentraatioissa. Muussa tapauksessa muodostuu helposti vapaata piigeeliä lisäyksen yhteydessä. Piihappoliuos voi sisältää sen neutraloinnin ja hapottamisen aikana muodostuneita suoloja, tai nämä suolat on voitu poistaa ennen lisäämistä lateksiin. Mikäli suoloja on läsnä on normaalisti agglomerointi, suodatus ja pesu tarpeen seuraavan prosessivaiheen mukaisesti.

Päättäneen kapseloinnin jälkeen on lateksi useimmiten enemmän tai vähemmän agglomeroitu. Niissä tapauksissa joissa pesu ja väkevöinti ovat tarpeen voidaan lateksi suodattaa, lingota ja lopuksi pestä vedellä. Tällöin muodostuu kiinteä suodatinkakku joka ei ole tahmea märkänä vaan joka lähinnä muistuttaa savi- tai tärkkelyskakkua. Suodatinkakku voidaan suspensoida veteen vallitsevassa pH-arvossa 4-8 pesun jälkeen, mutta se ei ole tyydyttävästi uudelleenemulgoitavissa tässä pH-arvossa.

Agglomeroitujen partikkeleiden todellista uudelleenemulgointia varten vaaditaan pH-arvo 8-12, mieluummin 9-11. Tällainen pH-nousu aikaansaadaan helpoimmin lisäämällä natriumhydroksidia, kuten tämän 1-5 normaalia liuosta, kiinteään tai puolikiinteään suodatinkakkuun vast. agglomeroituun lateksiin. Tämän lisäyksen on tapahduttava samalla intensiivisesti hämmentäen monopumpun tai vastaavan laitteen avulla. Tällöin on tärkeätä ettei väkevä alkaliliuos tiivisty joihinkin muutamiin kohtiin koska se saattaa tällöin liuottaa piihappokapseloinnin näissä kohdissa jolloin muodostuu liukoista piihappoa silikaatin muodossa, joka puolestaan muodostaa piigeelejä kun pH tasoitetaan haluttuun arvoon joka on 9-10. Lisäksi täytyy pH-nousun arvoon 9 tapahtua mahdollisimman nopeasti koska agglomerointi lisääntyy pH-alueella 6-8 ja on vaikeampi keskeyttää nostamalla pH:ta. Uudelleenemulgointi suoritetaan täten parhaiten laskemalla etukäteen tarvittava alkalimäärä ja lisäämällä se pumppukapasiteetista ja sekoitusvarusteista riippuvan ohjelman mukaan. Välittömästi alkalisen lopullisen lisäämisen jälkeen voi pH olla 10-11. Agglomeraatit erottuvat tällöin toisistaan ja muodostuu todellinen emulsio samalla kun pH-arvo hitaasti laskee yhden yksikön verran arvoon 9-10. Tämän uudelleenemulgoimisprosessin aikana vapautuu osittain mahdollisesti läsnäolevia kytkentäaineita, kuten etyleenioksidididukteja, samalla kun piihappo jää lateksipartikkeleiden kapselointikuoreksi. Laskelmat osoittavat että uudelleenemulgointiin tarvittava alkalimäärä vastaa noin 1 moolia Na_2O :ta 6-20 moolia kohti SiO_2 , mieluummin noin 1 moolia Na_2O :tä 10 moolia kohti SiO_2 laskettuna siitä piihaposta joka on läsnä kapselointikerroksessa. Tällaiset emulsiot ovat stabiileja vuoden verran 30-45 %:n konsentraatiossa. Suurempia konsentraatioita on vaikeampaa saavuttaa korkeasta viskositeetista riippuen.

On huomionarvoista että piihappo, pH-noususta huolimatta lateksin vesifaasissa, säilyttää happamen ja vetyä sitovan luonteensa johon piihappoon, lateksin kuivuessa, orgaaninen polymeeri tunkeutuu muodostaen piihapolla submikroskooppisesti vahvistetun ja lujitetun muovirakenteen. Jos piihappoa sitävästoin olisi saostettu suoraan alkalisisella alueella, pH-arvossa 9-11, ei tämä sisääntunkeutuminen tapahtuisi eikä tätä submikroskooppisesti vahvistettua rakennetta muodostuisi. Tämän asemesta muodostuu tavallinen muovimatriisi joka sisältää dispergoituja piigeeleipartikkeleita.

Näin kapseloituja latekseja voidaan käyttää suoraan sideaineina non-woven-tuotteita ja maaleja varten. Käytettäessä niitä non-woven-

tuotteille on tärkeätä että lateksi applikoidaan verraten laimennettuna noin 2-10%:n kuivapitoisuuteen, koska kapseloidut lateksipartikkelit vaativat verraten paljon vettä jotta ne voisivat kerääntyä kuitujen ristyskohtiin. Mikäli käytetään väkevää ja viskoottista lateksia eivät lateksipartikkelit pysty liikkumaan kuituja pitkin. Tässä tapauksessa jäävät lateksipartikkelit niihin kohtiin joihin ne applikoidaan eikä tulos tällöin ole optimaalinen. Käytettäessä lateksia non-woven-sideaineina on lisäksi edullista tehdä se happamaksi laimennetussa muodossa välittömästi ennen sen levittämistä harsoille. Tähän on olemassa kaksi syytä. Kuten edellä mainittiin tulee piihapon ja orgaanisen polymeerin välillä kuivauksen aikana muodostuva komposiitio vahvemmaksi ja kovemmaksi pH-arvossa 2-4 kuin pH-arvossa 8-9. Lisäksi on useimmiten alhainen pH-arvo tarpeen orgaanisen polymeerin ristikytkemiseksi märkälujaan sideaineeseen.

Optimaalisissa tapauksissa on saavutettu aina 150%:n lujuusnousuja non-woven-tuotteissa verrattuna samaan sideaineeseen ilman piihappokapselointia. Jos halutaan muuttumaton lujuus voidaan lisättyä lateksimäärää vähentää 40 tai jopa 30%:iin verrattuna samaan lateksiin ilman piihappokapselointia. Yllättävä tosiasia on lisäksi se että vaikutus sidotun non-woven-tuotteen jäykkyyteen on erittäin pieni verrattuna suureen lujuusnousuun. Selitys tähän voi olla se että kuidut paljon vähemmässä määrin ovat muovikalvon peittäminä ja se ettei mitään muovikalvoa muodostu kuitujen välille.

Samat edut saavutetaan jos käytetään kapseloitua lateksia, tekonahkaa, pakkauksia jne varten tarkoitettun erikoispaperin sitomiseksi. Eräs etu tässä tapauksessa on että voidaan aikaansaada lateksin erittäin suuri retentio selluloosaan massassa käyttämällä Al-sulfaattia kytkentäaineena.

Käytettyinä pigmenttien sideaineina maaleissa aikaansaadaan piihapolla kapseloituilla latekseilla uuden rakenteen omaavia maalattuja pintoja. Tämä rakenne on paljon enemmän likaa kestävä kuin tavallisten lateksien muodostamat maalipinnat. Se on helpompi pestä ja puhdistaa. Se on lisäksi vähemmän vettäläpäisevä mutta läpäisee enemmän höyryä kuin tavallisiin lateksihin perustuvat maalit.

Jos lateksiaine kuivataan puhtaana ilman kuitujen tai pigmenttien läsnäoloa saadaan muoviaine jolla on edellä selitetty "piinvastainen" rakenne, siis muovi joka on submikroskooppisesti vahvistettu ja lujitettu piihappomolekyyleillä. Tätä vahvistettua muovirakennetta voidaan puristaa ja muovilla vaikkakin nämä toimenpiteet vaativat korkeampia lämpötiloja kuin vastaavat, lujitta-

mattomalla muovilla suoritettut toimenpiteet. Valssaus ja suulakepuristus näyttävät hajottavan rakennetta hieman minkä johdosta tällaisen työstön on tapahduttava mitä suurimmalla varovaisuudella. Näin saadulla muovirakenteella on erinomaisia elastisia ominaisuuksia myös erittäin korkeissa lämpötiloissa, minkä johdosta ne sopivat erityisesti sellaisia pakkauksia ja rakennusaineita varten joilta vaaditaan pieni plastinen muodonmuutos suurista ja vaihtelevista kuormituksista riippumatta.

Esimerkki 1:

Muovi-piihappokomposition ominaisuuksien tutkimiseksi vaihtelevissa pH-olosuhteissa kapseloitaessa ja kuivattaessa suoritettiin seuraava koe käyttäen vinyyliasetatti-eteeni-kopolymeeriä.

Kopolymeeriin (Vinnapas®EV-2) 50%:sen emulsion muodossa lisättiin vastavalmistettua 12%:sta monomeeri-oligomeerista piihappoa vastaten 10% SiO₂:ta kuivasta polymeeristä. Kapselointi suoritettiin lisäämällä 3% KF-ioneja laskettuna piihappomäärästä, ja pH pidettiin arvossa 2,5 12 tunnin aikana. Sen jälkeen näyte kuivattiin toisaalta pH-arvossa 2,5 ja toisaalta pH-arvossa 9,5 NaOH:lla säätämisen jälkeen. Samaan emulsioon lisättiin toisessa kokeessa vesilasia vastaten 10% SiO₂:ta minkä jälkeen pH säädettiin arvoon 9,5. Myös tämä näyte kuivattiin pH-arvossa 9,5 vastaavasti 2,5 (suolahapolla säätämisen jälkeen). Kuivaamisen jälkeen näytteistä lämpöpuristettiin levyjä.

Saatujen näytteiden kovuus mitattiin.

Sama koesarja suoritettiin myös käyttäen akrylaattipolymeeriä, Acronal® 290 D:tä.

Polymeeri	pH kapselointi	pH kuivaus	kovuus Shore A 32°C:ssa
Vinnapas	2,5	2,5	72
Vinnapas	2,5	9,5	52
Vinnapas	9,5	9,5	34
Vinnapas	9,5	2,5	58
Acronal	2,5	2,5	95
Acronal	2,5	9,5	87
Acronal	9,5	9,5	75
Acronal	9,5	2,5	82

Elektronimikroskooppikuvat kuivatusta aineesta osoittavat että se koostuu puhtaan muovin muodostamista saarista joiden suuruusluokka on 1 μm (sama kuin emulsiossa olevien EVA-partikkeleiden) ja joita ympäröi muovin ja piihapon yhtenäinen muovirakenne homogeenisena komposiittina. Sitävastoin ei voitu havaita puhdasta piihappoa olevia partikkeleita.

Koelevyt ovat myös täysin läpinäkyviä aina 15%:n SiO_2 -pitoisuuksiin saakka ja sillä on huomattavasti lisääntynyt lujuus ja huomattavasti parannettu kulutuslujuus verrattuna kapseloimattomaan kuivattuun EVA-polymeeriin.

Esimerkki 2:

100 ml:aan 4 N HCl:ää lisätään samalla intensiivisesti hämmennetään seos jossa on 105 ml vesilasia ($\text{SiO}_2 = 27,5\%$; $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,3$), 135 ml vettä ja 4 ml formaliinia. Kun kaikki silikaatti noin 30 minuutin kuluttua on lisätty on muodostuneen oligomeerisen piihapon (I) pH välillä 1-2 ja sen SiO_2 -pitoisuus on 10,0 paino-%.

500 g 47%:sta akrylaattilateksia (Primal[®]HA-8) laimennetaan vedellä 1 litraan. Sen jälkeen lisätään 94 g vastavalmistettua piihappoa (I) samalla voimakkaasti hämmennetään tipoittain yhden tunnin kuluessa.

Lateksi sisältää nyt 4% SiO_2 :ta laskettuna kuivasta muovista ja sen kuivapitoisuus on 22%. pH säädetään arvoon 3,5 NaOH:lla ja lateksin annetaan seistä yli yön kapselointiprosessin saattamiseksi hitaasti loppuun. Sen jälkeen nostetaan pH-arvoon 5,0 NaOH:lla, jolloin lateksin agglomeroitumista alkaa esiintyä. Tätä agglomerointia voidaan jouduttaa lämmittämällä 60°C:seen. Kun agglomerointiprosessi noin 2 tunnin kuluttua on valmis, näyte suodatetaan ja pestään, jolloin saadaan täysin kirkas, emulgaattoreista vaahtoava suodos.

Suodatinkakku imetään noin 40%:n kuivapitoisuuteen ja lisätään 4N NaOH:ta samalla säätäen pH-arvoon 9,5. Noin 30 minuutin kuluttua ovat agglomeraatit täysin liuenneet ja on muodostunut varastointistabiilia lateksia (II) pH-arvossa 9,5, jonka kuivapitoisuus on 38% ja joka sisältää 4% SiO_2 :ta (laskettuna kuivasta muovista).

Noin 60 g/m^2 :n pintapainon omaavaa harsokangasta (III) karstataan puhtaasta rayonkuidusta (40 mm; 2 den.). 500 ml kapseloidusta

lateksista (11) laimennettiin 4 litraan, ts. noin 5%:n kuivapitoisuuteen, ja siirrettiin sitten kyllästyskylpyyn jonka läpi johdettiin harsokangas (III). Tämän kyllästystyksen jälkeen siirtyi harsokangas kahden joustavan kumitelan välistä ja kuivattiin sitten 130°C:ssa kuivapuristimessa (näyte A).

Sen jälkeen kyllästyskylpy hapotettiin fosforihapolla pH-arvoon 3,0 minkä jälkeen kyllästettiin nopeasti toinen harsokangas (näyte B). Samaa lateksia kuin edellä, mutta jossa oli 8% SiO₂:ta, kokeiltiin myös alkalisisena (näyte C) ja happamana (näyte D). Vertailun vuoksi kyllästettiin myös 5%:sella käsittelemättömällä Primal® HA-8:lla (näyte E). Eri näytteitä verrataan seuraavassa taulukossa.

Koesarja	SiO ₂ %	Kylvyn pH	Vetolujuus x) 15% sideainetta kg/1,5 cm	Sideainemäärän %:nen väheneminen vakiolujuudessa 1,5 kg/1,5 cm vertailunäytteen seen L	Koetai- vutuspi- tuus SIS 650043 cm
A	4	9	1,90	50	11,0
B	4	3	3,0	70	10,7
C	8	9	2,60	65	11,2
D	8	3	3,0	70	12,0
E	0	3	1,25	-	11,7

x) Kaikki kokeet esimerkeissä 2 ja 3 on suoritettu koneen suunnassa

xx) On suoritettu useita kokeita vaihtelevilla sideainemäärillä, jolloin on piirretty käyrä vetolujuudesta sideainemäärän funktiona.

Tästä voidaan tietyille halutulle lujuudelle tarvittavat sideainemäärät lukea.

Esimerkki 3:

1 kg akrylaattilateksia (Primal® HA-8) laimennetaan 2 litraksi vedellä. Sen jälkeen lisätään tipoittain kahdesta eri johdosta laimennettua vesilasia ja laimennettua fosforihappoa sellaisessa suhteessa että pH koko ajan vaihtelee välillä 2,0 ja 3,0. Vesilasi on laimennettu 4 osalla vettä ja sisältää 0,077 g SiO₂:ta/ml. Lisätään yhteensä 430 ml vesilasia jolloin SiO₂-pitoisuus on 7,0% laskettuna kuivasta muovista ja kuivapitoisuus on noin 20%. Suodatus ja uudelleenemulgointi lipeällä tapahtuu kuten esimerkissä 2. Saa-
dun lateksin (IV) kuivapitoisuus on 37%; pH 9,5 ja siinä on 7% SiO₂:ta.

61 g/m² pintapainon omaavalle sitomattomalle harsokankaalle (V)

(60% rayonia 8 mm + 40% sulfaattiselluloosaa) ruiskutettiin lateksia (IV) laimentamisen jälkeen 5%:n kuivapitoisuuteen.

Näyte siirrettiin viiralla ruiskutusvyöhykkeen läpi kuivausvyöhykkeeseen, jossa näytettä kuivattiin 2 min. 130-135°C:ssa. Sen jälkeen ruiskutettiin toinen puoli ja kuivattiin samalla tavalla (näyte A Toisessa kokeessa ruiskutettiin harsokangasta (V) ensin puskuriliuoksella (sitrunnahappofosfaattia) pH 3,0 käyttäen sellaista määrää että pH jäi happameksi kun siihen sitten ruiskutettiin lateksia (IV) (näyte B). Myös käsittelemätöntä Primal® HA-8:aa, kuivapitoisuuden ollessa 5%, ruiskutettiin harsokankaalle (V) (näyte C). Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Koe- sarja	SiO ₂ %	pH ruis- kuttami- sen jäl- keen	Sideai- netta %	Vetolujuus kg/2,5 cm	Sideainemäärän ^{x)} %:nen väheneminen vakiolujuudessa 1,7 kg/2,5 cm vert. näyte C	xx)		Koetaivu- tuspituu- s cm
						Elastinen taivutusmodu- li dyn.cm ² /cm	Kitkaosa dyn. cm/cm	
A	7	9	18	2,38	50	271	16	18,4
B	7	3	13	1,65	37	254	113	15,4
C	0	3	20	1,65	-	260	154	15,4

x) Vrt. huom. esimerkissä 2

xx) Shirley Bending Tester, julkaisussa Journal of Textile
Institute 1964, T 516 kuvatun menetelmän mukaan

Monomeeri-oligomeerisen piihapon valmistus in situ lateksissa on vaikeaa koska muodostuu helposti silikaa tai piigeeliä koska pH-arvoa ei voida pitää riittävän alhaisena ja koska sekoitusintensiteettiä on rajoitettava ottaen huomioon lateksin stabiliteetti alhaisessa pH-arvossa. Edellä annetut arvot vastaavat täten optimaaliarvoja onnistu-
neessa in situ-valmistuksessa. Parhaimmat ja helpoimmin reproducitavat arvot saadaan lisäämällä lateksiin vastavalmistetun monomeeri-oligomeerisen piihapon suolavapaata liuosta. Tällainenhan saadaan käyttämällä voimakkaasti hapanta kationivaihtajaa tai kiteyttämällä natrium-sulfaattia mikäli rikkihappoa on käytetty happona piihapon valmistuksessa.

Esimerkki 4:

16,0 g paperimassaa jonka kuivapitoisuus on 92% josta 2/3 on valkaisuamatonta hiokemassaa ja 1/3 valkaistua mäntysulfaattimassaa, vastaten pääasiassa aikakauslehtipaperimassan koostumusta, lietetään 2,0 litraan H₂O:ta ja annetaan seistä 18 tuntia. Sen jälkeen kaadetaan

massa lab.-laitteeseen 20 s. aikana. Näin saatuun massasuspensioon lisätään samalla hämmentäen 18,3 g SiO_2 -kapseloitua EVA-emulsiota, joka on samaa tyyppiä kuin esimerkissä 1 ja joka sisältää 8% SiO_2 :ta jonka kuivapitoisuus on 40%.

Sen jälkeen lisätään $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ -liuos joka vastaa 0,26 g laskettuna $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:na . 2 minuutin kuluttua muodostetaan arkkeja tavanomaiseen tapaan arkkimuotissa. Retentio ja fysikaaliset ominaisuudet on annettu taulukossa 4.

Vertailun vuoksi suoritetaan koe jossa on vain 3% SiO_2 :ta laskettuna kuivasta polymeeristä, koe käyttäen puhdasta EVA:a sekä koe ilman polymeerilisäystä.

Lisätty lateksi- tuote % massas- ta	SiO_2 %:na EVA: sta	Retentio %	Lujuus (kuiva) kg/1,5 cm	Märkälujuus % kuivasta	Veden imeytyminen mm/2 min.
50	8	96	3,1	13	12
50	3	86	3,4	11	12
50	0	59	3,8	13	6
0	-	-	2,0	<5	14

Esimerkki 5:

1 kg Acronal® 290 D:tä (50%:sta) laimennetaan 1 litralla vettä ja pH säädetään arvoon 2,5 laimennetulla etikkahapolla. Kapselointi tapahtuu jonkin esimerkeissä 1-3 selitetyn menetelmän mukaan niin että saadaan 5%:n SiO_2 -pitoisuus laskettuna kuivasta muovista. Agglomerointi, suodatus ja uudelleenemulgointi tapahtuvat kuten esimerkissä 2 jolloin saadaan noin 35%:sta varastointistabiilia lateksia (VI) jonka pH on 9,5 ja jossa on 5% SiO_2 :a.

Tämä lateksi levitettynä esimerkiksi puulle tai betonille muodostaa täysin kirkkaan kalvon ilman halkeamia tai rakkuloita. Lateksin alhaisen puskurikapasiteetin johdosta pH laskee levitettäessä sitä puulle nopeasti arvosta 9,5 neutraaliarvoon. Pigmenttien sekoittamisen jälkeen lateksiin (VI) tämä muodostaa maalikerroksia joilla on pienempi taipumus likaantua ja joita on helpompi puhdistaa verrattuna käsittelemättömään lateksiin.

Patenttivaatimukset:

1. Veteen suspendoitu sidoslakteksi, joka perustuu orgaaniseen kalvon muodostavaan polymeeriin ja piihappoon, joka lateksi lopulliseksi sidosaineeksi kuivattaessa antaa tuloksena kaksifaasirakenteen, jossa dehydratoitu piihappo on vallitsevana jatkuvana faasina ja orgaaninen polymeeri on kapillaaridispergoituna, pehmeämpänä faasina, t u n n e t t u siitä, että lateksin suspendoidut polymeeripartikkelit on päällystetty jatkuvalla, polymeeripartikkeleihin vetysidotulla, happamesta piihaposta muodostetulla piihappogeelikerroksella, oligomeerimuodossa, joka saadaan tekemällä alkalisilikaattiliuos nopeasti happamaksi alle pH 3, sekä oligomeeriseen piihappoon vetysidotulla vedellä, joka lateksin kuivauksen yhteydessä korvautuu orgaanisella polymeerillä, joka siis kapillaarisesti tunkeutuu dehydratoituun piihapporakenteeseen ja täyttää sen tilan, minkä aikaisemmin täytti vetysidottu vesi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lateksi, t u n n e t t u siitä, että piihapon polymeeripartikkeleiden päällystämiseen käytettävä määrä on 0,5-50 %, mieluummin 2-15 % laskettuna SiO_2 :na orgaanisen polymeerin painosta.

3. Tapa valmistaa patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaista veteen suspendoitua sidoslakteksia, joka perustuu orgaaniseen kalvon muodostavaan polymeeriin ja piihappoon ja joka lateksi lopulliseksi sidosaineeksi kuivattaessa antaa tuloksena kaksifaasirakenteen, jossa dehydratoitu piihappo on vallitsevana jatkuvana faasina ja orgaaninen polymeeri kapillaaridispergoituna, pehmeämpänä faasina, t u n n e t t u siitä, että orgaanisen, kalvon muodostavan polymeerin lateksiin lisätään vesiliukoista, hapanta piihappoa oligomeerimuodossa, joka on valmistettu tekemällä alkalisisilikaattiliuos nopeasti happamaksi alle pH 3, jatkuvan vetysidotun piihappogeelikerroksen saostamiseksi orgaanisten polymeeripartikkeleiden pinnalle, joka geeli on muodostettu oligomeerisesta piihappogeelistä, joka on verkkoutettu geeliksi vetysitomalla veden kanssa, pitämällä pH alle 6 lateksissa niin kauan kuin päällystysprosessi kestää.

Patentkrav:

1. Vattensuspenderad bindemedelslatex på basis av en organisk, filmbildande polymer och kiselsyra, vilken latex vid intorkning till det slutliga bindemedlet ger en tvåfasstruktur med dehydratiserad kiselsyra som den dominerande, kontinuerliga fasen och den organiska polymeren som kapillärt dispergerad mjukare fas, k ä n n e t e c k n a d därav, att latexens suspenderade polymerpartiklar är omgivna av ett kontinuerligt, till polymerpartiklarna vätebundet skikt av kiselsyrage, uppbyggd av sur kiselsyra, i oligomer form, erhållen medelst snabb surgörning av en alkaliskatlösning till pH under 3, samt till den oligomera kiselsyran vätebundet vatten, vilket vatten vid intorkning av latexen ersätts av den organiska polymeren som således kapillärt penetrerar den dehydratiserade kiselsyrastrukturen och upptar det rum som tidigare var upptaget av vätebundet vatten.

2. Latex enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att mängden kiselsyra som ingår i skiktet runt polymerpartiklarna utgör 0,5-50 %, företrädesvis 2-15 % räknat som SiO_2 på vikten organisk polymer.

3. Sätt att framställa vattensuspenderad bindemedelslatex enligt patentkravet 1 eller 2 på basis av en organisk filmbildande polymer och kiselsyra, vilken latex vid intorkning till det slutliga bindemedlet ger en tvåfasstruktur med dehydratiserad kiselsyra som den dominerande, kontinuerliga fasen och den organiska polymeren som kapillärt dispergerad mjukare fas, k ä n n e t e c k n a t därav, att man till en latex av en organisk filmbildande polymer tillför en vattenlöslig, sur kiselsyra i oligomer form, framställd genom snabb surgörning av en alkaliskatlösning till pH under 3, för utfällning på de organiska polymerpartiklarna av en kontinuerlig vätebunden beläggning av kiselsyrage uppbyggt av oligomer kiselsyrage förnätat till ett gel genom vätebindning med vatten, under upprätthållning av ett pH på under 6 i latexen så länge beläggningsprocessen pågår.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 1 144 767 (C 08 f 45/00). USA(US) 2 885 366 (252-313).