



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu nr ———

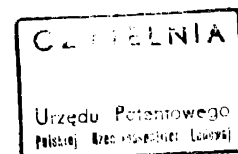
Zgłoszono: 85 01 26 (P. 251704)

Pierwszeństwo: 84 01 27 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 85 10 08

Opis patentowy opublikowano: 1990 03 31

Int. Cl.⁴ D21D 3/00
C07D 307/60
C07D 309/12



Twórca wynalazku ———

Uprawniony z patentu: Nalco Chemical Company,
Oak Brook (Stany Zjednoczone Ameryki)

Emulsja do zaklejania papieru

Przedmiotem wynalazku jest emulsja do zaklejania papieru zawierająca bezwodnik kwasu alkenylobursztynowego, wodę i środek kationowy.

Bezwodniki kwasów alkenylobursztynowych, oznaczane dalej symbolem ASA, użyteczne przy zaklejaniu materiałów celulozowych, nabrały dużego znaczenia w technice. Po raz pierwszy omówiono je dokładnie w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 102 064. W opisie tym ujawniono pewną klasę związków chemicznych o przedstawionym na rysunku wzorze ogólnym, w którym R oznacza rodnik dwumetylenowy lub trójmetylenowy, a R¹ oznacza grupę hydrofobową zawierającą więcej niż 5 atomów węgla, taką jak grupa alkilowa, alkenylova, aralkilowa lub aralkenylova.

Przy omawianiu stosowania ujawnionych w tym opisie wytworzonych z użyciem ASA środków zaklejających do papieru podano, że aby te środki mogły być skutecznie wykorzystywane, trzeba je stosować razem z substancją, która ma charakter kationowy, albo może rozpadać się na jony, czyli dysocjować, z wytworzeniem jednego lub większej liczby kationów lub innych grup naładowanych dodatnio. W powołanym wyżej opisie patentowym substancje takie nazwano środkami kationowymi i podano, że mogą to być substancje takie jak „ałun, chlorek glinowy, długołańcuchowe aminy tłuszczowe, glinian sodowy, poliakryloamid, siarczan chromowy, klej zwierzęcy, kationowe żywice termoutwardzalne i polimery poliamidowe“. W publikacji tej podkreślono, że szczególnie korzystnymi środkami kationowymi są różne kationowe pochodne skrobi, w tym pierwszorzędowe, drugorzędowe, trzeciorzędowe lub czwartorzędowe aminopochodne skrobi, jak również inne kationowe pochodne skrobi podstawione azotem, a także kationowe pochodne sulfoniowe i fosfoniowe. W powołanym opisie patentowym stwierdzono, że pochodne takie można wytwarzać ze wszystkich rodzajów skrobi, np. kukurydzianej, tapiokowej i ziemniaczanej.

W miarę wzrostu wykorzystywania w technice opisanych wyżej środków do zaklejania papieru wystąpiły jednak poważne problemy przy stosowaniu tych środków do masy papierowej lub celulozowej przed wytworzeniem z niej papieru w arkuszach lub innych postaciach użytkowych.

Problemy te polegały częściowo na tym, że ASA są nierozpuszczalne w wodzie, toteż konieczne było wytwarzanie ich równomiernej zawiesiny w masie papierowej tak, aby środek zaklejający mógł należycie stykać się z włóknami celulozowymi, umożliwiając uzyskiwanieżądanego efektu w produkcie końcowym. Dalsze trudności ujawniły się już w trakcie wytwarzania postaci użytkowych papieru w maszynach papierniczych. Okazało się, że pod wpływem emulsji ASA zawierających pochodne skrobi lub polimery o wysokiej masie cząsteczkowej, np. wysokocząsteczkowy poliakryloamid, prasy ulegają zatykaniu, i zatrzymują się, a filc, którym wyłożone są walce pras wypełnia się zanieczyszczeniami, głównie produktami hydrolizy i produktami oddziaływań tych hydrolizatów ze środkami kationowymi. Tak więc cykl produkcyjny ulega często zatrzymaniu, a pracochłonność, czas i koszty procesu znacznie wzrastają.

Wprawdzie środki kationowe podane w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 102 064 zyskały uznanie, ale w przemyśle papierniczym powstała konieczność wytworzenia „środka kationowego“ bardziej skutecznego w odniesieniu do środków zaklejających na podstawie ASA. Poza tym taki środek kationowy powinien wpływać korzystnie na zatrzymywanie się środka zaklejającego na włóknach i w razie potrzeby zwiększać wytrzymałość na mokro i/albo na sucho końcowego produktu w postaci arkusza, a także eliminować trudności związane z zatykaniem się maszyn papierniczych.

Obecnie nieoczekiwanie stwierdzono, że powyższe wymagania spełnia emulsja stanowiąca przedmiot wynalazku, a mianowicie emulsja do zaklejania papieru, zawierająca bezwodnik kwasu alkenylobursztynowego, wodę, i środek kationowy, której cechą jest to, że zawiera 50-99,9% wagowych wody, 0,01-50% wagowych bezwodnika kwasu alkenylobursztynowego i 0,001-25,0% wagowych liczonego jako substancja stała rozpuszczalnego w wodzie kationowego addycyjnego polimeru winylowego o masie cząsteczkowej większej niż 10 000, a mniejszej niż 1 000 000, korzystnie 50-99,9% wagowych wody, 0,01-40% wagowych bezwodnika alkenylobursztynowego i 0,010-10% wagowych polimeru.

Stosowane zgodnie z wynalazkiem kationowe addycyjne polimery winylowe stanowią środka emulgujące, a poza tym zwiększają zatrzymywanie środka zaklejającego (emulsji według wynalazku) na arkuszu celulozowym.

Nieoczekiwanie okazało się, że zastosowanie emulsji do zaklejania papieru według wynalazku wyeliminowało wszelkie trudności z pracą maszyn papierniczych, właściwe emulsjom znanym. Przy stosowaniu tych nowych emulsji filc nie ulega wypełnianiu zanieczyszczeniami pochodzącymi od emulsji, w związku z czym nie występują przerwy w pracy pras, a jakość otrzymywanego papieru jest znacznie lepsza.

Jako bezwodnik kwasu alkenylobursztynowego w emulsji według wynalazku można z powodzeniem stosować związki ujawnione w opisach patentowych St. Zjedn. Ameryki nr 3 102 064, 4 040 900, 3 968 005 i 3 821 069. Są to związki o przedstawionym na rysunku wzorze ogólnym, w którym R i R¹ mają wyżej podane znaczenie.

Zgodnie z korzystnym wariantem sposobu wytwarzania emulsji według wynalazku emulgowaniu poddaje się ASA wraz z dodatkiem środka powierzchniowo czynnego, anionowego, niejonowego lub kationowego. Na ogół stosuje się środki powierzchniowo czynne rozpuszczalne w wodzie i mające wartości HLB od około 8 do 30 lub wyższe, a korzystnie wynoszącą około 8-15.

Zgodnie z korzystnym wariantem emulgowaniu poddaje się mieszaninę zawierającą zazwyczaj 75-99,5, a korzystnie 90-99 części wagowych bezwodnika kwasu alkenylobursztynowego i 0,5-25 części, korzystnie 0,75-10 części, a najkorzystniej 1,0-5 części środka powierzchniowo czynnego.

Środki powierzchniowo czynne korzystnie dodaje się do ASA przed emulgowaniem w środowisku wodnym, ale można je też dodawać do wodnego środowiska przed dodaniem ASA.

Środki powierzchniowo czynne przydatne zgodnie z wynalazkiem są omówione w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 4 040 900, zwłaszcza w kolumnie 4, wiersz 54, do wiersza 46 w kolumnie 5. Takie środki powierzchniowo czynne obejmują etoksylované alkilofenole, takie jak nonylofenoksypolietoksytanole i oktylofenoksypolietoksytanole, a także glikole polietylenowe, takie jak jednooleinian glikolu polietylenowego 400 i dwulaurynian glikolu polietylenowego 600, jak również inne substancje, np. etoksylované estry kwasu fosforowego.

Korzystnymi środkami powierzchniowo czynnymi stosowanymi do wytwarzania emulsji według wynalazku są GAFAC RM510 i GAFAC RE610, będące wolnymi kwasami otrzymanymi z kompleksowych estrów organicznych kwasu fosforowego, wytwarzanymi przez GAF Corporation.

Rozpuszczalne w wodzie polimery, przydatne jako środki kationowe w emulsji według wynalazku, obejmują addycyjne homopolimery i kopolimery winylowe o masie cząsteczkowej większej niż 10000, a mniejszej niż 1000000, korzystnie wynoszącej 20000-750000, najkorzystniej 50000-150000, w których od co najmniej 10% do 100% wagowych merów pochodzi od monomeru kationowego lub zmodyfikowanego kationowo. Korzystnie od co najmniej 15% do 95% wagowych merów w polimerze mogą stanowić mery pochodzące od monomerów kationowych lub kationowo zmodyfikowanych. Najkorzystniej, 20-75% wagowych merów w polimerze lub kopolimerze stanowią mery pochodzące od monomerów kationowych lub kationowo zmodyfikowanych.

Polimery, które można stosować w praktyce zgodnie z wynalazkiem obejmują na przykład takie kopolimery i homopolimery jak: akryloamid - akrylan dwumetyloaminoetylowy, akryloamid - akrylan dwumetyloaminoetylowy, czwartorzędowane, akryloamid - akrylan dwumetyloaminoetylowy, akryloamid - akrylan dwumetyloaminoetylowy, czwartorzędowane, akryloamid - metakrylan dwumetyloaminoetylowy, akryloamid - metakrylan dwumetyloaminoetylowy, czwartorzędowane, akryloamid - chlorek dwuallilodwumetyloamoniowy, poli/chlorek dwuallilodwumetyloamoniowy/, polimetakrylan dwumetyloaminoetylowy i produkty jego czwartorzędowania, poli/chlorek metakryloamidopropylotrójmetyloamoniowy oraz akryloamid - chlorek metakryloamidopropylotrójmetyloamoniowy.

Przydatne są też polimery i kopolimery akryloamidu, które były poddane reakcji Mannicha z aldehydem mrówkowym i niższą, drugorzędową alkiloaminą. Polimery te mogą też być poddawane czwartorzędowaniu.

Jak wynika z powyższego, wszystkie polimery przydatne w sposobie wytwarzania emulsji według wynalazku są naładowane kationowo i rozpuszczalne w wodzie. Wiele z nich wytwarza się z addycyjnych monomerów winylowych, jakkolwiek można też stosować polimery kondensacyjne. Ponieważ liczba możliwych kationowo naładowanych monomerów, które dają polimery rozpuszczalne w wodzie, jest zasadniczo nieograniczona i należy oczekiwać, że wszystkie rozpuszczalne w wodzie kationowo naładowane addycyjne polimery winylowe o masie cząsteczkowej 10000 lub wyższej, ale niższej niż 1000000, będą działać przeto wynalazek nie jest ograniczony podaną wyżej listą polimerów.

Jak podano wyżej, polimery stosowane w emulsji według wynalazku mogą być kopolimerami, a nawet terpolimerami różnych addycyjnych monomerów winylowych. Akryloamid stanowi korzystny niejonowy monomer do wytwarzania kopolimerów stosowanych zgodnie z wynalazkiem, jednak można również stosować i inne niejonowe monomery, takie jak metakryloamid, a nawet pewne monomery naładowane anionowo, takie jak kwas akrylowy, kwas metakrylowy, różne sulfonowane rozpuszczalne w wodzie addycyjne monomery winylowe, itp.

Polimery stosowane zgodnie z wynalazkiem mogą mieć postać emulsji typu woda w oleju (takich jak wymienione w opisach patentowych St. Zjedn. Ameryki nr nr Re, 28 747 i Re, 28 576), suchych proszków lub rozcieńczonych roztworów wodnych. W celu ich stosowania do emulgowania ASA należy najpierw przygotować wodny roztwór polimeru. Stwierdzono, że rozpuszczalne w wodzie środki powierzchniowo czynne stosowane do inwertowania emulsji addycyjnych polimerów winylowych typu woda w oleju, nie mają szkodliwego wpływu na aktywność polimeru użytego do emulgowania ASA. Sposób lub urządzenie do wytwarzania roztworu polimeru z emulsji polimeru typu woda w oleju podano w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 4 057 223, w którym omówiono urządzenie do mieszania.

Addycyjne polimery można stosować do emulgowania bezwodnika kwasu alkenyloburszynowego lub dodawać je do uprzednio wytworzonych emulsji bezwodnika. Gdy polimer dodaje się do już wytworzonej emulsji bezwodnika kwasu alkenyloburszynowego, to oprócz polimeru trzeba stosować dodatek znanych emulgatorów, natomiast przy dodawaniu polimeru w toku wytwarzania emulsji bezwodnika zbędne jest stosowanie dodatkowego emulgatora.

Wynalazek zilustrowano poniżej w przykładach. Polimery stosowane w przykładach są produktami handlowymi lub wytworzono je w podanym składzie. Przy określaniu budowy polimerów

w przykładach zastosowano dla uproszczenia skrótów, których znaczenie jest następujące: DMAEA oznacza akrylan dwumetyloaminoetylowy, DEAEA oznacza akrylan dwuetyloaminoetylowy, DMAEM oznacza metakrylan dwumetyloaminoetylowy, DADMAC oznacza chlorek dwuallilodwumetyloamoniowy, MeCl oznacza chlorek metylowy, MAPTAC oznacza chlorek metakryloamidopropylotrójmetyloamoniowy i MESQ oznacza produkt czwartorzędowania akryloamidu poddanego reakcji Mannicha.

Przykład I. Roztwory kopolimerów akryloamidu, takich jak czwartorzędowany DMAEM-MeCl, MAPTAC i poli-DADMAC, o ciężarze cząsteczkowym 10000-400000, oceniano pod kątem ich przydatności jako środków pomocniczych przy emulgowaniu ASA i zwiększających zatrzymywanie kleju na włóknach celulozowych. Porównywano wielkość cząstek ASA w emulsji, fizyczną trwałość emulsji i zdolność środków do zaklejania papieru, czyli emulsji według wynalazku, z odpowiednimi danymi dla znanych emulsji ASA w wodzie lub w kationowej skrobi. Opis badanych polimerów podano w tabeli 1, a wyniki prób w tabeli 2.

Emulsje ASA w wodzie przygotowywano mieszając 95 części destylowanej wody z 5 częściami ASA w kubku Eberbacha do wytwarzania półmirkoemulsji. Mieszaninę dyspergowano w ciągu 3 minut z dużą prędkością i wytworzoną emulsję rozcieńczono wodą do zawartości 0,50% wagowych stałego ASA, a następnie zastosowano w próbie I/1 przedstawionej w tabeli 2.

Emulsje ASA w kationowej skrobi przygotowano uwadniając najpierw 5 części uprzednio zżelowanej kationowej skrobi ziemniaczanej w 95 częściach wody i następnie mieszając w ciągu 30 minut. Emulsje klejowe wytwarzano mieszając 75 części roztworu skrobi z 25 częściami ASA w kubku emulsyjnym i wytwarzając dyspersję w ciągu 20 sekund. Emulsje te rozcieńczono do zawartości 0,50% wagowych stałego ASA i zastosowano w próbie I/2 przedstawionej w tabeli 2. Emulsje ASA w addycyjnych polimerach winylowych, wytwarzane sposobem według wynalazku, przygotowano dyspergując ASA w roztworach polimerów w stosunku 5:1 w przeliczeniu na suchą masę i rozcieńczono w opisany wyżej sposób do zawartości 0,50% wagowych w przeliczeniu na stały ASA. Te zgodne z wynalazkiem emulsje, zawierające addycyjne polimery, zastosowano w próbach I/3 - I/8 przedstawionych w tabeli 2.

Opisane wyżej emulsje ASA badano oddzielnie w masie papierniczej, zawierającej 50% zawracanej sfałdowanej tektury pudełkowej, 50% zawracanego papieru gazetowego. Stężenie masy wynosiło 0,5%, chudość masy wynosiła 400 według wzorca kanadyjskiego, wartość pH wynosiła 7,5 i masa miała temperaturę 25°C. Do masy tej dodawano uwodniony siarczan glinowy w ilości 12,5 części na 1 milion w stosunku wagowym. Arkusze czerpane o ciężarze 69 g/m² wytwarzano zgodnie z normą TAPPI T-205. Opisane wyżej środki klejące dodawano do masy papierniczej w ilości 0,10 i 0,15% wagowych w stosunku do stałych składników papieru, krótko przed utworzeniem mokrej wstęgi. Czerpane arkusze suszono niezwłocznie na obrotowym bębnie o zawartości 98% wagowych stałej substancji. Wyniki podano w tabeli 2. Badano polimery, których właściwości podano w tabeli 1.

Tabela 1

Oznaczenie polimerów	Opis polimeru	Stosunek wagowy składników polimeru	Masa cząsteczkowa obliczona na podstawie lepkości istotnej 1/
A	Czwartorzędowany chlorek dwuallilodwumetyloamoniowy	-	82 000
B	Czwartorzędowany chlorek dwuallilodwumetyloamoniowy	-	235 000
C	Akryloamid - DMAEM chlorek metylowy czwartorzędowany	75 : 25	40 000
D	Akryloamid - DMAEM chlorek metylowy czwartorzędowany	75 : 25	210 000
E	Akryloamid - MAPTAC	75 : 25	50 000
F	Akryloamid - MAPTAC	75 : 25	380 000

Tabela 2

Numer próby	Środowisko emulgowania ASA ^{2/}	Stosunek Stałych substancji kleju i środowiska	Średnia wielkość cząstek emulsji (mikrometry)	Fizyczna trwałość emulsji ^{4/} (postać)	Próba przenikania kwaśnego atramentu ^{5/} (w sekundach), w zależności od ilości kleju w % wagowych do stałej substancji masy papierniczej	
					0,100%	0,150%
I/1	Woda destylowana (przykład porównawczy/	-	2-10	Nietrwała, 2 wyraźne fazy	2	15
I/2	Kationowa skrobia ziemniaczana (STALOK 500) ^{3/} (przykład porównawczy)	5 : 1	1-2	Nietrwała, występuje osad	157	377
I/3	Polimer A	5 : 1	0,5-2	Nietrwała, 2 wyraźne fazy	191	392
I/4	Polimer B	5 : 1	1-2	Trwała	263	434
I/5	Polimer C	5 : 1	1-3	Trwała	116	249
I/6	Polimer D	5 : 1	0,5-2	Trwała	157	322
I/7	Polimer E	5 : 1	1-2	Trwała	71	204
I/8	Polimer F	5 : 1	1-2	Trwała	135	278

Wyjaśnienie odnośników w tabeli 1 i 2:

- 1/ Lepkość istotną (n_1) oznaczano w 1 m roztworu NaNO_3 w temperaturze 30°C i ciężar cząsteczkowy MW obliczano za pomocą wzoru Mark-Houwink ($n_1 = (K)(MW)^2$).
- 2/ Dostępny w handlu bezwodnik kwasu alkenyloburszynowego, przeznaczony do stosowania w papiernictwie.
- 3/ Produkt firmy A.E. Staley, Decatur, Illinois, St. Zjedn. Am.
- 4/ Stan fizyczny emulsji przechowywanej w pokojowej temperaturze w ciągu 7 dni.
- 5/ Próba w aparacie Hercules do oznaczania zaklejania papieru, prowadzona przy 80% odbiciu światła z 1% kwasem mrówkowym i 1,25% zielenią naftolową jako atramentem do prób.

Przykład II. Addycyjne polimery winylowe, takie jak czwartorzędowy polimer akryloamidu z DMAEM-MeCl albo MAPTAC lub poli DADMAC, oceniano również jako środki do emulgowania ASA i zwiększania zatrzymywania kleju na włóknach celulozowych. Te nowe środki porównywano pod kątem wielkości cząstek emulsji ASA, fizycznej odporności emulsji na starzenie się oraz zdolności zaklejania papieru ze znanymi emulsjami ASA w wodzie lub kationowej skrobi. Masa cząsteczkowa tych polimerów wynosiła od 10 000 do 400 000, a opis tych polimerów podano w tabeli 1 oraz w tabeli 3.

Emulsje ASA w wodzie przygotowywano mieszając 95 części destylowanej wody z 5 częściami ASA w kubku laboratoryjnym Osterizer'a o pojemności 230 ml. Mieszaninę zdyspergowano z dużą prędkością w ciągu 3 minut i wytworzoną emulsję rozcieńczono wodą destylowaną do zawartości 0,50% wagowych ASA w przeliczeniu na stałą masę, a następnie zastosowano w próbie II/1.

Emulsje ASA w roztworach kationowej skrobi przygotowano uwadniając najpierw 5 części uprzednio żelowanej, kationowej skrobi ziemniaczanej w 95 częściach wody i mieszając w ciągu 30 minut. Emulsje klejowe wytworzono mieszając 95 części tego roztworu skrobi z 5 częściami ASA w kubku Osterizer'a i dyspergując klej w ciągu 25 sekund. Otrzymaną emulsję rozcieńczono do zawartości 0,50% wagowych ASA w przeliczeniu na suchą masę i zastosowano w próbie II/2. Emulsje ASA w addycyjnych polimerach winylowych przygotowano dyspergując ASA w roztworach polimerów w stosunku 1:1 w przeliczeniu na substancję stałą ASA i polimeru, prowadząc dyspergowanie w kubku Osterizer'a w ciągu 5-10 sekund i rozcieńczając emulsje jak podano wyżej, do zawartości 0,50% wagowych stałego ASA. Próby II/3 - II/8 ilustrują stosowanie tych addycyjnych polimerów winylowych zgodnie z wynalazkiem.

Opisane wyżej emulsje ASA badano oddzielnie w masie papierniczej, zawierającej 50% bielonej masy celulozy z drewna iglastego i 50% bielonej masy celulozowej z drewna liściastego. Stężenie masy wynosiło 0,5, chudość masy wynosiła 330 według wzorca kanadyjskiego, wartość $\text{pH} = 7,3$ i masa miała temperaturę 27°C . Arkusze czerpane o ciężarze 69 g/m^2 wytwarzano z godnie z normą TAPPI T-205. Opisane wyżej środki klejące dodawano do masy papierniczej krótko przed wytworzeniem mokrej wstęgi w ilości 0,20% wagowych stałej substancji ASA w stosunku do substancji stałej w papierze. Czerpane arkusze suszono niezwłocznie w suszarni z bębniem obrotowym do zawartości 98% wagowych stałej substancji. Wyniki podano w tabeli 4. Badane polimery przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Oznaczenie polimeru	Opis polimeru	Wagowy stosunek akryloamidu do składnika czwartorzędowanego	Masa cząsteczkowa ^{1/} obliczona na podstawie lepkości istotnej
A	Czwartorzędowany chlorek dwuallilodwumetyloamoniowy	—	82 000
B	Czwartorzędowany chlorek dwuallilodwumetyloamoniowy	—	235 000
F	Akryloamid - MAPTAC	75 : 25	380 000
G	Akryloamid - MAPTAC	50 : 50	140 000
D	Akryloamid - DMAEM chlorek metylowy czwartorzędowany	75 : 25	210 000
H	Akryloamid - DMAEM chlorek metylowy czwartorzędowany	50 : 50	90 000

Tabela 4

Numer próby	Środowisko emulgowania ASA ^{2/}	Stosunek stałych substancji kleju i środowiska	Średnia wielkość cząstek ASA w emulsji (mikrometry)	Fizyczna trwałość emulsji ^{4/} (postać)	Próba przenikania obojętnego atramentu ^{5/} (w sekundach) przy stosunku wagowym ASA do stałej substancji masy wynoszącym 0,40%
II/1	Destylowana woda (przykład porównawczy)	—	1-5	Nietrwała, 2 wyraźne fazy	< 1
II/2	Kationowa skrobia ziemniaczana (STALOK 500) ^{3/} (przykład porównawczy)	1 : 1	1-3	Nietrwała, występuje osad	273
II/3	Polimer A	1 : 1	1-3	Nietrwała, 2 wyraźne fazy	9
II/4	Polimer B	1 : 1	1-3	Trwała	5
II/5	Polimer F	1 : 1	0,5-2	Trwała	71
II/6	Polimer G	1 : 1	1-2	Trwała	246
II/7	Polimer D	1 : 1	0,5-1	Trwała	227
II/8	Polimer H	1 : 1	0,5-2	Trwała	17

Odnośniki 1-5 w tabelach 3 i 4 mają znaczenie takie jak odnośniki w tabelach 1 i 2, z tą tylko różnicą, że próbę przenikania atramentu obojętnego (tabela 2) prowadzono stosując zamiast roztworu kwasu mrówkowego 1% roztwór mrówczanu sodowego, przy wartości $\text{pH} = 7,0$.

Przykład III. Podane niżej próby ilustrują zastosowanie kopolimerów typu DMAEM -MESQ, DMAEA - MESQ, DMAEA - MESQ oraz DADMAC o masie cząsteczkowej 10000 -1000000, jako emulgatorów i środków zwiększających zatrzymywanie kleju na włóknach celulozowych przy wytwarzaniu środków do zaklejania papieru, opartych na bezwodnikach kwasów alkenylobursztynowych. Wytworzone przy użyciu takich polimerów emulsje ASA porównywano pod kątem wielkości cząstek emulsji oraz zdolności zaklejania z wodnymi emulsjami ASA oraz z emulsjami ASA wytworzonymi przy użyciu kationowej skrobi.

Emulsje ASA w wodzie wytwarzano łącząc 95 części destylowanej wody z 5 częściami w kubku pół-mikroemulsyjnym Eberbacha i dyspergując klej w ciągu 60 sekund. Otrzymaną emulsję rozcieńczano wodą do zawartości 0,50% wagowych stałego ASA i stosowano w próbie III/1.

Emulsje ASA w kationowej skrobi przygotowano uwadniając najpierw 3 części uprzednio zżelowanej skrobi ziemniaczanej w 97 częściach zimnej wody i mieszając w ciągu 30 minut. Następnie wytwarzano emulsje w dwóch różnych stosunkach wagowych ASA do substancji stałej w skrobi, wynoszących 10:1 oraz 3:1. Emulsję pierwszego typu wytwarzano dyspergując 30 części ASA w 70 częściach 3% roztworu kationowej skrobi, a emulsję drugiego typu dyspergując 9 części ASA w 91 częściach 3% roztworu kationowej skrobi. Dyspergowanie prowadzono przy użyciu kubka pół-mikroemulsyjnego. Otrzymane emulsje rozcieńczono wodą do zawartości 0,5% wagowych ASA w przeliczeniu na suchą masę i zastosowano w próbach III/3 i III/4.

Roztwory polimerów przygotowano uwadniając 0,6 części stałych polimerów (podane w tablicy 3 kopolimery akryloamidu) w 99,4 częściach wagowych wody i mieszając w czasie niezbędnym dla całkowitego uwodnienia. Przygotowano dwa typy takich emulsji, w których stosunek ASA do stałych substancji polimeru wynosił 10:1 lub 3:1. Emulsje te wytworzono dyspergując 0,6 części ASA w 94 częściach roztworu zawierającego 0,6% wagowych stałego polimeru, albo dyspergując 1,8 części ASA w 98,2 częściach takiego roztworu polimeru. Dyspergowanie prowadzono przy użyciu kubka do wytwarzania pół-mikroemulsji. Otrzymane emulsje rozcieńczono do zawartości 0,5% wagowych ASA w przeliczeniu na suchą substancję. Podane niżej próby ilustrują korzyści osiągane przy stosowaniu emulsji według wynalazku, a mianowicie to, że te kationowe, rozpuszczalne w wodzie kopolimery akryloamidu mają zdolność inicjowania procesu emulgowania ASA oraz nadają cząstkom emulsji ASA powinowactwo do celulozy.

Każdą z opisanych wyżej emulsji ASA dodawano oddzielnie do masy papierniczej o stężeniu 0,5, zawierającej 40% bielonej celulozy siarczanowej z drewna liściastego, 40% bielonej celulozy siarczanowej z drewna iglastego i 20% węgla wapniowego, mającej chudość 300 według wzorca kanadyjskiego oraz wartość $\text{pH} = 8,2$. Arkusze czerpane o ciężarze 69 g/m^2 wytwarzano zgodnie z normą TAPPI T-205. Emulsje ASA dodawano do masy papierniczej krótko przed wytwarzaniem mokrej wstęgi, w ilości 0,250% i 2,00% w stosunku wagowym do suchej substancji masy. Czerpane arkusze suszono niezwłocznie w suszarni z obrotowym bębniem do zawartości 98% wagowych w przeliczeniu na suchą masę (pozostała wilgoć stanowiła 2% wagowe). Wyniki prób podano w tablicy 6. Badane polimery przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5

Oznaczenie polimerów	Czwartorzędowane kopolimery akryloamidu	Masa cząsteczkowa ^{1/} obliczona na podstawie lepkości istotnej	Postać
I	czwartorzędowany DMAEA, chlorek metylowy	5 700 000	suchy proszek
J	12% wagowych DEAEA, siarczan monometylowy	9 200 000	suchy proszek
K	12,5% wagowych DMAEM, siarczan dwumetylowy, czwartorzędowany	—	suchy proszek
L	35% wagowych DMAEM, siarczan monometylowy, czwartorzędowany	8 900 000	emulsja
M	28,6% wagowych DADMAC	4 300 000	emulsja

Tabela 6

Numer przykłady	Środowisko emulgowania ASA ²	Stosunek stałych substancji kleju i środowiska	Średnia wielkość cząstek emulsji (mikrometry)	Próba przenikania obojętnego atramentu ^{5/} (w sekundach) przy stosunku wagowym kleju do stałej substancji suchej w masie wynoszącym	
				0,250%	2,000%
III/1	Woda destylowana (przykład porównawczy)	—	2-20	1	423
III/2	Woda destylowana i środek powierzchniowo czynny ^{3/} (przykład porównawczy)	—	1-4	1	255
III/3	Kationowa skrobia ziemniaczana (STALOK 400) ^{4/} (środek porównawczy)	3 : 1	1-2	310	—
III/4	jak w próbie III/3	10 : 1	1-3	282	—
III/5	Polimer I	3 : 1	1-3	656	—
III/6	Polimer J	3 : 1	1-3	426	—
III/7	Polimer K	3 : 1	1-3	464	—
III/8	Polimer L	10 : 1	0,5-4	468	—
III/9	Polimer M	10 : 1	0,5-2	313	—

Stosowane w tabelach 5 i 6 odnośniki 1, 2 i 4 mają takie znaczenie jak odnośniki 1, 2 i 3 w tabelach 1 i 2.

3/ oznacza stosowanie etoksylovanego nonylofenolu jako środka powierzchniowo czynnego, w dawce 5,0% wagowych w stosunku do ilości substancji klejącej.

5/ oznacza prowadzenie próby w aparacie Hercules, przy 80% odbiciu światła.

polimery o masie cząsteczkowej wyższej niż 10 000, ale niższej niż 1 000 000, a korzystnie wynoszącej 20 000–75 000, działają w zasadzie tak samo jak polimery o wyższej masie cząsteczkowej. Poza tym stosując polimery o najodpowiedniejszej masie cząsteczkowej, wynoszącej 50 000–1 000 000, unika się wspomnianego wyżej powstawania osadu i uzyskuje się emulsje ASA o większej trwałości.

Przykład IV. Opracowano test pozwalający zbadać przydatność emulsji ASA zawierających różne środki kationowe do stosowania w procesie wytwarzania postaci użytkowych papieru zaklejanego tymi emulsjami. Test ten pozwala przewidzieć trudności jakie przy stosowaniu danej emulsji występować będą w pracy maszyn papierniczych, a mianowicie zatrzymywanie się pras na skutek zbytowego nagromadzenia zanieczyszczeń i wypełnianie się zanieczyszczeniami filcu, którym wyłożone są prasy. Test ten, zwany „testem filcowym Nowaka”, polega na tym, że przez urządzenie filtrujące zawierające jako filtr próbkę filcu używanego w prasach papierniczych przepuszcza się emulsje ASA zawierające różne ilości różnych środków kationowych. Emulsje przepompowuje się przez filtr ze stałą prędkością 0,5 g/minutę przy użyciu pompki tłokowej z podwójnym tłokiem o długości 2,54 cm. Temperaturę utrzymuje się na stałym poziomie recyrkulując emulsje przez wymiennik ciepła. Pomiaru temperatury i ciśnienia dokonuje się standardowymi przyrządami. W miarę cyrkulowania emulsji przez filtr filc ulega zatykaniu, głównie produktami oddziaływania hydrolizatów ASA i środka kationowego. Miarą zatykania się filtra jest wzrost ciśnienia między pompką i filtrem.

Wyżej opisanemu testowi poddano emulsje ASA zawierające niskocząsteczkowe, rozpuszczalne w wodzie kationowe polimery winylowe (emulsje według wynalazku), wysokocząsteczkowe poliakrylamidy zmodyfikowane kationowo lub zawierające monomery kationowe oraz modyfikowane kationowo pochodne skrobi ziemniaczanej. Wyniki testu przedstawiono na rysunku w postaci wykresu zależności wzrostu nadciśnienia od czasu recyrkulacji emulsji przez filtr. Wykres oznaczony trójkątami odpowiada emulsjom ASA zawierającym kationowo zmodyfikowany wysokocząsteczkowy poliakrylamid, wykres oznaczony kwadratami odpowiada emulsjom zawierającym zmodyfikowaną kationowo skrobię ziemniaczaną, zaś wykres oznaczony kół-

kami odpowiada emulsjom ASA według wynalazku. Próbkę prowadzono w stałej temperaturze 49,5°C. Zawartość ASA w badanych emulsjach wynosiła 0,1%.

Jak wynika z wykresu, emulsje ASA według wynalazku są wyraźnie korzystniejsze od emulsji znanych, które powodują bardzo szybkie lub wręcz prawie natychmiastowe (emulsje z wysokocząsteczkowym poliakryloamidem) zatykanie filtra w wyniku napełnienia filcu zanieczyszczeniami. Tak więc mimo dobrych właściwości zaklejających znanych emulsji ich praktyczne stosowanie w papierniach jest niezwykle utrudnione i prowadzi do wzrostu pracochłonności, czasochłonności i kosztów procesu. W przypadku stosowania emulsji według wynalazku filtr nie ulega zatykaniu, tak więc nieoczekiwane korzyści wynikające z tego faktu są oczywiste.

Zastrzeżenia patentowe

1. Emulsja do zaklejania papieru zawierająca bezwodnik kwasu alkenylobursztynowego, wodę i środek kationowy, **znamienna tym**, że zawiera 50-99,9% wagowych wody, 0,01-50% wagowych bezwodnika kwasu alkenylobursztynowego i 0,001-25,0% wagowych liczonego jako substancja stała rozpuszczalnego w wodzie kationowego addycyjnego polimeru winylowego o masie cząsteczkowej większej niż 10 000, a mniejszej niż 1 000 000, korzystnie 50-99,9% wagowych wody, 0,01-40% wagowych bezwodnika alkenylobursztynowego i 0,010-10% wagowych polimeru.

2. Emulsja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako rozpuszczalny w wodzie kationowy addycyjny polimer winylowy zawiera polimer wybrany z grupy obejmującej homopolimery i kopolimery związków takich jak chlorek dwuallilodwumetyloamoniowy, chlorek metakryloamidopropylotrójmetyloamoniowy, metakrylan dwumetyloaminoetylowy, produkty czwartorzędowania metakrylanu dwumetyloaminoetylowego, akrylan dwumetyloaminoetylowy, produkty czwartorzędowania akrylanu dwumetyloaminoetylowego, akrylan dwuetyloaminoetylowy, produkty czwartorzędowania akrylanu dwuetyloaminoetylowego, produkty reakcji akryloamidu z aldehydem mrówkowym i niższą drugorzędową aminą metodą Mannicha i produkty czwartorzędowania akryloamidu poddanego reakcji Mannicha.

Przykład ten wykazuje jasno, że stosowanie kationowych, addycyjnych kopolimerów winylowych w emulsjach według wynalazku wzmaga proces emulgowania ASA i sprzyja zatrzymywaniu emulsji na włóknach celulozowych i umożliwia uzyskanie wytrzymałości papieru wyższej od tej, jaką osiąga się przy stosowaniu znanych emulsji ASA w wodzie lub w roztworach kationowej skrobi. Poza tym próby oddzielnego dodawania tych kationowych polimerów do wsadu papierniczego wykazały, że zwiększonej odporności papieru na działanie wody nie można przypisywać jedynie lepszemu zatrzymywaniu wody w maszynie papierniczej.

Stosowanie polimerów o masie cząsteczkowej tak wysokiej, jak podana w tabeli 5 powoduje jednak wytwarzanie się kleistych osadów oraz nietrwałych emulsji. Wyniki prób wykazują, że

