



F10000964188



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

96418

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 25 06 1996

(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6

C 07D 307/60, D 21H 17/16

(21) Patentihakemus - Patentansökning	944690
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	07.10.94
(24) Alkuperäpäivä - Löpdag	07.10.94
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	15.03.96
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.03.96

(71) Hakija - Sökande

1. Neste Oy, Keilaniemi, 02150 Espoo, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Kapanen, Mika, Pormestarinkatu 5 B 11, 06100 Porvoo, (FI)
2. Koskimies, Salme, Hämeenapajantie 7, 00850 Helsinki, (FI)
3. Rantanen, Jaana, Jyrkännekuja 4 E 87, 00940 Helsinki, (FI)
4. Halme, Erkki, Kyläkunnantie 7, 00660 Helsinki, (FI)
5. Savolainen, Raija, Jousimiehenkatu 2-4 A 1, 53850 Lappeenranta, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Neste Oy, Patenttialvelu

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Alkeenisubstituoituja syklisiä karboksyylihappoanhydridejä ja niiden käyttö paperin hydrofobisessa liimauksessa
Alkensubstituerade cykliska karboxylsyraanhydrider och deras användning i hydrofobisk papperslimning

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI B 74076 (D 21H 3/04), EP A 522564 (D 21H 17/16), SE B 461688 (D 21H 17/14),
US A 4576680 (C 07D 307/60)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö kohdistuu alkeenisubstituoituihin syklisiin karboksyylihappoanhydrideihin, jotka muodostuvat syklisen karboksyylihappoanhydridin, edullisesti meripihkahappoanhydridin, ja olefiiniseoksen reaktiotuotteesta. Olefiiniseos muodostuu sisäisistä lineaarisista ja haaroittuneista olefiineista ja lineaarisista ja/tai haaroittuneista α -olefiineista, jossa seoksessa olefiinit sisältävät 13 - 25 hiiliatomia ja sisäisiä ja α -olefiineja on suhteessa 5 - 95 %/95 - 5 %. Keksintö kohdistuu myös näiden yhdisteiden valmistamismenetelmiin karboksyylihappoanhydridistä ja em. olefiiniseoksesta, joka on valmistettu oligomeroimalla 1- ja 2-buteeneja sisältävää ns. raffinaatti II -virtaa, pyrolysoimalla korkeamolekyyllipainoista polyeteeniä ja erottamalla saadusta tuotteesta pääosin 13 - 25 hiiliatomia sisältävä olefiinijae tai dehydraamalla sopivien alkoholien seos em. olefiiniseokseksi.

Saatu alkeenisubstituoituja syklisiä karboksyylihappoanhydridejä voidaan erityisesti käyttää paperin liimaukseen sopivan ASA-liiman valmistukseen, jolla liimalla on havaittu olevan erinomainen vedenläpäisykykyä ehkäisevä vaikutus.

Uppfinningen avser cykliska alkensubstituerade karboxylanhydrider, som består av en reaktionprodukt av en cyklisk karboxylsyra-anhydrid och en olefinblandning. Olefinblandningen består av lineariska och/eller förgrenade interna och alfa-olefiner, i vilken blandning olefinerna har 13 - 25 kolatomer och proportionen mellan interna och alfa-olefiner är 5-95%/95-5%. Uppfinningen avser också föreställningsmetoder av dessa föreningar från karboxylsyra-anhydrider och ovannämnda olefinblandningen, som är framställda genom att oligomera sc. Raffinat II -ström som innehåller 1- och 2-buten, genom att pyrolysera polyeten med hög molekylvikt och ta av produkten den fraktionen som innehåller huvudsakligen 13 - 25 kolatomer, eller dehydrera en lämplig alkoholblandning till den ovannämnda olefinblandning.

Den erhållna alkensubstituerade cykliska karboxylsyra-anhydriden kan användas särskilt för att framställa ett ASA-limmedel för att limma papper. Detta limmedel har observerats att ha ett utomordentligt inflytande att förhindra vattenpermeabilitet.

Alkeenisubstituoituja syklisiä karboksyylihapoanhydridejä ja niiden käyttö paperin hydrofobisessa liimauksessa

- 5 Esillä oleva keksintö koskee uusia alkeenisubstituoituja syklisiä karboksyylihapojen anhydridejä. Näistä erityisesti alkeenisubstituoituja meripihkahapon anhydridejä eli ns. ASA-liimoja käytetään mm. paperin hydrofobiliimauksessa. Keksimö koskee myös menetelmää näiden anhydridien valmistamiseksi. Lisäksi keksinnön kohteena on paperin hydrofobiliimausmenetelmä neutraalilla tai alkaalisella pH-alueella käyttäen keksinnön
10 mukaisella menetelmällä valmistettuja ASA-liimoja.

- Paperi- ja kartonkimateriaali käsitellään tavallisesti valmistuksen tai viimeistelyn yhteydessä ns. liimausaineilla hydrofobisen paperimateriaalin aikaansaamiseksi. Tällä toimenpiteellä vähennetään veden ja muiden nesteiden, kuten musteen, tunkeutumista ja imeytymistä
15 paperiin. Ainoastaan liimakäsitelty paperi soveltuu painatus- ja kirjoituskäyttöön.

- Paperi- ja kartonkimateriaalin hydrofobiliimaukseen käytetään yleisesti substituoituja syklisiä karboksyylihapojen anhydridejä, joista tavallisimmin käytetyt ovat substituoituja meripihkahapon anhydridejä. Substituentteina voivat olla alkyyli-, alkeeni-, aralkyyli- tai
20 aralkeeniryhmiä, kuten esimerkiksi US patenttijulkaisussa 3 102 064 on esitetty. Tavallisimmin käytettyjä ovat erityyppiset alkeenisubstituentit.

- Alkeenisubstituoidut meripihkahapon anhydridit valmistetaan yksinkertaisella menetelmällä antamalla alkeenyhdisteen reagoida maleiininanhydridin kanssa 150 - 250 °C:n lämpötilassa.
25

- US-patenttijulkaisussa 3 821 069 esitetään paperin liimakäsittelyyn alkeenisubstituoitu meripihkahapon anhydridi, jonka alkeenisubstituentti käsittää sisäisen olefiinin, jossa on edullisesti 14 - 22 hiiliatomia. Olefiinin kaksoissidos on hiiliketjussa vähintään asemassa
30 6.

- GB-patenttijulkaisussa 2 015 612 esitetään paperin neutraaliliimaukseen buteeni-oligomeerisubstituoidun meripihkahapon anhydridin vesiemulsion käyttöä. Oligomeeri käsittää 16 -
40 hiiliatomia ja se on saatu oligomeroimalla 1-buteenia, 2-buteenia tai isobutyleeniä

viimemainitun ollessa edullisin. Vesiemulsion muodostamiseksi käytetään edullisesti kationista tärkkelystä. Liimaustehokkuuden parantamiseksi käytetään julkaisun mukaisessa menetelmässä kationista retentioainetta, mm. kaupallisesti saatavissa olevaa vesiliukoista ristosilloittunutta polyamidoamiinia.

5

US-patenttijulkaisussa 4 576 680 esitetään paperin liimaukseen käytettäväksi maleiinianhydridin ja haaroittuneen, sisäisen 14 - 36 hiiliatomia sisältävän olefiiniligomeerin reaktiotuotetta. Oligomeeri on muodostettu yhdestä tai useammasta 6 - 18 hiiliatomia sisältävästä olefiinista. Kaksoissidos on ketjussa vähintään asemassa 3. Liima-aine-
10 emulsion valmistamiseksi tarvitaan lisäksi dispergointiainetta, kuten esimerkiksi kationista tärkkelystä sekä emulgointiainetta, kuten tiettyjä rasvahappoja, eettereitä, fenoleita, estereitä sekä niiden asetyloituja tuotteita.

JP-patenttijulkaisussa 61 172 866 esitetään paperin liimaukseen alkeenisubstituoitu
15 meripihkahapon anhydridi, jossa alkeenisubstituentti on 12 - 22 hiiliatomia sisältävä suoraketjuinen 1-olefiini, joka on saatu oligomeroimalla eteeniä, dehydroklooraamalla kloorattua paraffiinia tai hajoittamalla vahaa tms.

EP-patenttijulkaisun 522564 mukaisessa menetelmässä käytetään paperin liimaukseen
20 substituoidun meripihkahappoanhydridin alkeenisubstituenttina 16 - 20 C-atomia sisältäviä suoraketjuisia, sisäisiä olefiineja.

JP-patenttijulkaisussa 57 154 496 meripihkahapon anhydridin alkeenisubstituentti koostuu
25 myös lineaarisista, sisäisistä olefiineista. Mikäli kuitenkin ASA-liimojen valmistukseen käytetään sisäisiä olefiineja, saadaan liimatuotteita, joilla voidaan havaita suuri reaktiivisuus paperikuidun suhteen, mutta toisaalta niillä on myös suuri hydrolyysinopeus vedessä ja näin ollen paperin valmistuksen kannalta riittävän stabiilin emulsion aikaansaaminen on vaikeaa. Emulsion huono pysyvyys aiheuttaa siis sen, että emulsion käyttöikä on lyhyt ja ASA-neutraaliliima on vaikea saada paperin pintaan tasalaatuisena.

30

Lisäksi on huomattava, että mainittujen patenttijulkaisujen GB 2 015 612 ja US 4 576 680 mukaan buteeniolefiineista, erityisesti t-buteenista valmistettu oligomerointituote ei sovellu sellaisenaan ASA-neutraaliliimaan lähtöaineeksi, vaan lisäksi tarvitaan muita lisäaineita

tavanomaisen kationisen tärkkelyksen lisäksi hyvän liimaustehon aikaansaamiseksi.

Edellä esitettyjen haittojen estämiseksi nyt esillä olevan keksinnön tarkoituksena on valmistaa uusia alkeenisubstituoituja syklisiä karboksyylihapojen anhydridejä.

5

Keksinnön tarkoituksena on myös esittää uusia menetelmiä alkeenisubstituoitujen syklisten karboksyylihapojen anhydridien valmistamiseksi.

10 Erityisesti keksinnön tarkoituksena on aikaansaada uusia alkeenisubstituoituja meripihkahapon anhydridejä käyttäen keksinnön mukaisia valmistusmenetelmiä.

Lisäksi keksinnön tarkoituksena on valmistaa paperin hydrofobiliimausta varten alkeenimeripihkahappotyypisiä eli ns. ASA-liimoja, joita voidaan käyttää neutraalilla tai alkaalisella pH-alueella ja jotka mahdollistavat mm. kalsiumkarbonaattityyppisten edullisten täyteainei-

15 den käytön paperissa.

Keksinnön tarkoituksena on edelleen aikaansaada ASA-tyyppisiä neutraaliliimoja, joista valmistettujen emulsioiden hydrolyysinopeus on paperin valmistuksen kannalta optimaalinen ja jotka emulsiot saadaan paperin pintaan tasalaatuisena.

20

Keksinnön tarkoituksena on lisäksi löytää menetelmä paperin tehokkaaksi ja optimaaliseksi hydrofobiseksi liimaamiseksi.

Vielä eräänä keksinnön tarkoituksena on aikaansaada alkeenisubstituoituja meripihkahapon

25 anhydridejä, joita käytetään erilaisina lisäaineina mm. palonestomuoveissa, epoksihartsi-

kovettumisessa sekä suoloina esim. PVC:n lämpöstabiloinnissa ja imideinä poltto- ja

voiteluaineiden dispersanttina.

Nyt on yllättäen havaittu, että esillä olevan keksinnön mukaisia uusia alkeenisubstituoituja

30 syklisiä karboksyylihapojen anhydridejä voidaan valmistaa käyttäen keksinnön mukaisia

olefiinilähtöaineita, jotka on valmistettu keksinnön mukaisilla menetelmillä. Erityisesti

edellä mainitut mm. paperin liimauksen kannalta mahdollisimman optimaaliset ominaisuu-

det saadaan aikaan käyttäen keksinnön mukaisia uusia alkeenisubstituoituja meripihkaha-

pon anhydridejä. Keksinnön mukaisille alkeenisubstituoiduille syklisille karboksyylihappon anhydrideille on tunnusomaista se, mitä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkki-osassa, jossa syklisten alkeenisubstituoitujen karboksyylihappon anhydridien alkeenisubstituentteja sekä näistä edelleen syklisiä happoanhydridejä voidaan valmistaa menetelmillä, jotka ovat seuraavat: 1) oligomeroimalla Raffinaatti II -virtaa, 2) pyrolysoimalla korkeamolekyyllipainoista polyeteenia tai 3) dehydraamalla alkoholia joko sellaisenaan tai yhden tai useamman muun olefiinin kanssa. Tuoteolefiini on seos, joka sisältää 5 - 95 % 13 - 25 hiiliatomia sisältäviä lineaarisia ja haaroittuneita sisäisiä olefiineja ja 95 - 5 % 13 - 25 hiiliatomia sisältäviä lineaarisia ja/tai haaroittuneita alfa-olefiineja.

Keksinnön mukaisilla menetelmillä valmistettuja syklisiä alkeenisubstituoituja karboksyylihappon anhydridejä, erityisesti alkeenisubstituoituja meripihkahappoanhydridejä voidaan käyttää ns. ASA-liimoina paperin ja kartongin hydrofobiimuksessa, kuten on esitetty patenttivaatimuksessa 7. Tällöin on edullista toimia neutraalilla tai alkaalisella pH-alueella.

Valmistettaessa alkeenisubstituoitua meripihkahappoanhydridiä annetaan olefiinikomponentin reagoida maleiinihappoanhydridin kanssa noin 160 - 250 °C:ssa noin 2 - 6 tunnin ajan. Olefiinin ja maleiinihappoanhydridin suhde on 1 - 4 : 1. Reagoimaton olefiini ja maleiinihappoanhydridi poistetaan tislamalla. Olefiinin ja maleiinihappoanhydridin voidaan siis antaa reagoida pelkästään lämmön avulla. Lopputuotteen puhtauden ja kokonaissaannon kannalta keksinnön mukaisessa menetelmässä on kuitenkin edullista käyttää sivutuotteiden muodostusta ehkäiseviä lisäaineita eli ns. inhibiittoreita. Tällaisia ovat mm. hydrokinonit, steerisesti estyneet fenolit, boorihappo jne. Erityisen edullista on käyttää lisäaineena boorihapon ja estyneen fenolin, kuten di-tert-butyylihydroksitolueenin (BHT) seosta, jossa hapon ja fenolin suhde on edullisesti 1 : 1. Seosta voi olla reaktioseoksessa noin 0,1 - 2,0 p-% laskettuna olefiiniseoksen ja maleiinihappoanhydridin yhteismassasta.

Alkeenisubstituoitujen syklisten karboksyylihappon anhydridien, kuten meripihkahappoanhydridien alkeenisubstituentin valinnalla on merkittävä osuus tuotteen käyttöominaisuuksiin, kuten sen käyttökelpoisuuteen paperin hydrofobisessa liimauksessa.

Nyt esillä olevan keksinnön mukaisten alkeenisubstituoitujen syklisten karboksyylihappoanhydridien, erityisesti alkeenisubstituoitujen meripihkahappoanhydridien valmistuksessa käytettävä olefiinikomponentti, joka on valmistettu jäljempänä tarkemmin kuvatulla tavalla, käsittää 13 - 25 hiiliatomia sisältävien olefiinien seoksen. Seoksen lukukeskimääräinen hiililuku on edullisesti 14 - 17, kaikkein edullisimmin se on 15 - 16. Lukukeskimääräisen hiililuvun ollessa edullisella 14 - 17 -alueella saadaan parhaat tulokset paperin ASA-liimauksessa, ts. paperin vedenläpäisevyys pienenee merkittävästi. Olefiiniseos sisältää sekä alfa- että sisäisiä olefiineja hiililuvun ollessa parillinen tai pariton. Sekä α - että sisäiset olefiinit voivat olla joko lineaarisia eli suoraketjuisia ja/tai haaroittuneita olefiineja. α -olefiinien ja sisäisten olefiinien määrän keskinäinen suhde olefiiniseoksessa voi vaihdella laajoissa rajoissa, mikä tarkoittaa alfa-olefiinien määrää noin 5 - 95 % sisäisten olefiinien määrän ollessa 95 - 5 %. Edullisemmin alfa-olefiineja on olefiiniseoksessa 50 - 95 % ja kaikkein edullisimmin 70 - 90 % sisäisten olefiinien määrän ollessa vastaavasti 5 - 50 %, edullisimmin 10 - 30 %.

15

Yllättäen on nyt havaittu, että keksinnön mukainen, substituoidun meripihkahappoanhydridin lähtöaineena käytettävä olefiiniseos voidaan valmistaa oligomeroimalla edullista 1- ja 2-buteenien seosta, ns. raffinaatti II - virtaa, josta on poistettu 4-hiilinen isobuteeniolefiini reagoittamalla se metanolin kanssa. Raffinaatti II:ssa olevien jatkokäyttöön soveltuvien n-buteenien oligomerointi voidaan suorittaa käyttäen joko panos-, puolipanos- tai jatkuvatoimista menetelmää. Katalyytteinä käytetään joko homogeenisia tai heterogeenisiä katalyyttejä. Erityisen sopivia homogeenisia katalyyttisysteemejä ovat BF_3 -alkoholi- tai karboksyylihappokompleksit tai erilaiset Al-katalyytit, kuten AlCl_3 -HCl-katalyytti, $\text{AlCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ -katalyytti tai AlCl_3 -aromaattikatalyytti. Heterogeenisena oligomeroitokatalyyttinä taas voidaan käyttää synteettistä alumiinisilikaattia. Etenkin poly-n-buteenien olefiiniosan rakenteeseen ja täten tuotteen ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa katalyytin valinnalla. Haluttu 13 - 25 C-atomia sisältävä olefiinijae, joka sisältää keksinnön mukaisesti sekä sisäisiä että alfa-olefiineja, voidaan erottaa tuoteseoksesta tislamalla. Saatu olefiinijae voi sisältää myös vähäisempiä määriä alkaaneja inertteinä liuotinkomponentteina.

30

Paperin hydrofobista liimausta ajatellen sopiva olefiinilähtöaine meripihkahappoanhydridiä varten saadaan myös dehydraamalla yhtä tai useampaa 6 - 10 C-atomia sisältävää haaroitettua alkoholia vastaavaksi olefiiniseokseksi ja dimeroimalla kyseinen seos käyttäen mm.

edellä mainittuja happokatalyyttejä. Edullisesti dimerointikatalyytti on BF_3 -alkoholikompleksi. Tulokseksi saadaan olefiiniseos, joka sisältää keksinnön mukaisesti 13 - 25 hiiliatomia sisältäviä sekä alfa- että sisäisiä olefiineja. Erityisen sopivia dehydrattavia haaroittuneita alkoholeja ovat kaupallisestikin saatavat 2-propyyliheptanoli ja 2-etyyliheksanoli.

Alkeenisubstituoitu syklinen karboksyylihapoanhydridi voidaan valmistaa myös olefiinista, joka on yllättäen ja edullisesti valmistettu pyrolysoimalla kierrätyksen kautta saatua korkeamolekyylipainoista polyeteenijätettä korkeassa lämpötilassa so. noin 300 - 500 °C:ssa. ASA:n lähtöaineeksi sopiva seos-olefiini saadaan erottamalla 13 - 25 hiiliatomia sisältävien olefiiniketjujen muodostama olefiiniseos pyrolyytistä tislaamalla. Kyseinen olefiiniseos sisältää sekä alfa- että sisäisiä olefiineja, joista edellisiä on noin 50 - 95 %, edullisemmin noin 70 - 90 % ja jälkimmäisiä noin 50 - 5 %, edullisemmin noin 30 - 10 %. Pyrolyysijakeet sisältävät lisäksi alkaaneja liuotinkomponentteina. Alkaanien ja olefiinien suhde on välillä 20 : 80 - 80 : 20, edullisemmin välillä 30 : 70 - 70 : 30 ja kaikkein edullisimmin välillä 40 : 60 - 60 : 40. Tällä tavoin valmistetuista olefiineista valmistettujen ASA-liimojen ominaisuudet ovat yhtä hyvät kuin puhtaista lähtöaineista valmistettujen ASA-liimojen ominaisuudet. Lisäksi polyeteenijäte saadaan tehokkaasti hyödynnettyä, mikä luonnollisesti vähentää jätteen käsittelykustannuksia.

20

ASA-liiman valmistukseen tarvittava keksinnön mukainen olefiiniseoskomponentti voidaan luonnollisesti valmistaa myös sekoittamalla kaupallisesti saatavia 13 - 25 C-atomia sisältäviä alfa- ja sisäisiä olefiineja, jotka muodostavat halutun olefiiniseoksen, jossa α -olefiinin osuus on 5 - 95 %, edullisemmin 50 - 95% ja kaikkein edullisimmin 70 - 90 % ja lukukeskimääräinen hiililuku on edullisesti 14 - 17, edullisemmin 15 -16..

Edellä kuvatuilla menetelmillä saadaan siis aikaan alkeenisubstituoidun syklisen karboksyylihapoanhydridin, erityisesti ASA-neutraaliliimaukseen käyttökelpoisen alkeenisubstituoidun meripihkahaptoanhydridin lähtöaineeksi sopivaa olefiinikomponenttia edullisesti mm. muun tuotannon sivutuotteista tai jätteistä. Edellä esitetyillä menetelmillä aikaansaatu olefiinikomponentti (olefiiniseos) on hiililuvultaan, seossuhteiltaan ja olefiinien ketjurakenteeltaan erityisen sopiva aikaansaamaan paperin hydrofobiliimausta varten erittäin käyttökelpoiset ominaisuudet neutraalilla ja alkaalisella pH-alueella. Keksinnön mukainen

30

ASA-liima mahdollistaa mm. kalsiumkarbonaattityyppisten edullisten täyteaineiden käytön paperissa.

Edellä kuvattuja ASA-liimoja käytetään paperin valmistuksessa laimeina emulsioina, jotka on valmistettu käyttäen kolloidista dispergointiainetta, kuten kationista tärkkelystä, kationista polyakryyliamiinia, poly(di-alkyyli-di-metyyliammoniumkloridia), synteettistä polyamiinia tai polyetylenei-iminiä. Erityisen sopivaa on käyttää keksinnön mukaisissa ASA-liimaemulsioissa kationista tärkkelystä. Tärkkelyksen suhde ASA-liimaan 0,1 - 10 p-%:ssa vesiliuoksessa on edullisesti välillä 0,5 - 10 : 1, edullisemmin välillä 1 - 5 : 1 happamalla pH-alueella ($\text{pH} \leq 6$). Näin valmistetut emulsiot ovat pysyviä huoneen lämpötilassa jopa yli 7 vrk. Paperi- tai kartonkimateriaalin ASA-liimauksessa esillä olevan keksinnön mukaisia ASA-liimoja käyttäen on sopiva ASA-liiman määrä kuitumateriaalissa optimaalisen liimaustehon aikaansaamiseksi välillä 0,1 - 1,5 p-% ASA:a kuidun määrästä, edullisemmin 0,1 - 1 p-% ASA:a kuidusta ja kaikkein edullisemmin ASA:n määrä on välillä 0,3 - 0,5 p-%.

Seuraavissa esimerkeissä ja kuvissa kuvataan keksintöä tarkemmin. Niitä ei tule kuitenkaan pitää keksintöä rajoittavina vaan ne on tarkoitettu ainoastaan havainnollistamaan keksintöä.

20

Kuva 1. Paperin vedenläpäisykyky keksinnön mukaisia ASA-liimoja ja tunnettuja ASA-liimoja käyttäen.

Kuvassa 1 on esitetty ASA-liimakäsiteltyjen koepaperiarkkien vedenläpäisevyys mitattuna ns. COBB 60 -indeksin mukaisella paperinliimaustestillä. Testin mukaisesti on mitattu paperiin adsorboituneen veden määrä 60 sekunnin kuluessa pH:ssa 7. Testejä on suoritettu kuituun nähden ASA-pitoisuuksilla 0,1, 0,3, 0,5 ja 1 p-% ASA:a kuidun määrästä. Vertailutestinä (ns. nollatesti) täysin käsittelemätön paperi.

30 Kuvan 1 merkinnät viittaavat esimerkkeihin seuraavasti:

Esimerkki 1 : valkoinen ympyrä

2 : valkoinen neliö

3 : valkoinen kolmio

4a : kärjellään oleva valkoinen kolmio

4b : kärjellään oleva valkoinen neliö

5b : kuusikulmio

6 : puoliksi tummennettu neliö

5 7a : valkoinen ympyrä, jossa rasti

7b : rasti

Nollatesti : kärjellään oleva kolmio, jossa rasti

Nollatestin tulokseksi saatiin adsorboituneen veden määräksi 420 g/m^2 .

10 Esimerkki 1, vertailuesimerkki

Inhibiittorin vaikutus olefiinin ja happoanhydridin väliseen reaktioon.

Parr-korkeapainereaktoriin ladattiin 1-heksadekeeni, joka oli valmistettu eteenä oligome-
roimalla, ja maleiinihappoanhydridi (MHA) moolisuhteissa 1,2:1 sekä mahdollinen

15 inhibiittori seuraavasti:

a) ei inhibiittoria,

b) inhibiittorina 0,5 p-% boorihappoa, H_3BO_3

c) inhibiittorina 0,5 p-% di-tert-butyylihydroksitolueenia (BHT) d) inhibiittorina H_3BO_3
0,2 p-% ja BHT 0,2 p-% seos.

20

Inhibiittorin määrä on laskettu olefiinin ja MHA:n yhteismassasta.

Reaktori suljettiin ja huuhdeltiin typpikaasulla, minkä jälkeen se kuumennettiin 220
 $^\circ\text{C}$:seen ja pidettiin tässä lämpötilassa 5 h sekoituksen, 600 rpm, ollessa päällä koko

25 reaktion ajan. Tuote analysoitiin kaasukromatografisesti. Tulokset on esitetty taulukossa

1.

30

Taulukko 1. Inhibiittorin vaikutus ASA-saantoon

Reaktio	Inhibiittori	ASA-saanto, p-%
a	-	62
b	0,5 p-% H ₃ BO ₃	56
c	0,5 p-% BHT	51
d	0,2 p-% H ₃ BO ₃ 0,2 p-% BHT	79

Tuote puhdistettiin poistamalla reagoimattomat lähtöaineet, 1-heksadekeeni ja MHA, vakuumitislauksella.

Näin valmistetusta perinteisestä ASA-tuotteesta valmistettiin ASA-emulsio vesiliuoksena dispergointiaineen avulla 20 °C:n lämpötilassa ja pH:ssa 2,5. Dispergointiaineen ja ASA:n moolisuhde oli 2 : 1. Dispergointiaineena käytettiin kationitärkkelystä tai alalla yleisesti käytettyä synteettistä polyamiini-poly-DADMAC-dispergointiainetta.

Emulsion pysyvyyttä ja siinä tapahtuvia muutoksia tutkittiin selvittämällä emulsion homogeenisuus (A), emulsiossa esiintyvä creaming (B) ja koalesenssi (C) sekä emulsion hajoaminen (D) kahden eri em. dispergointiaineen eri pitoisuuksilla 20 °C:ssa. Vastavalmistettujen emulsioiden pH oli 2,5. Tulokset on esitetty taulukossa 2a ja 2b. Taulukkoon on merkitty tunteina se aika, joka kului ko. ilmiön esiintymiseen emulsion valmistumisesta. Taulukossa 2a dispergointiaineena on tärkkelys ja taulukossa 2b poly-DADMAC.

Taulukko 2a. Emulsiossa tapahtuneisiin muutoksiin kulunut aika tärkkelyspitoisuuden funktiona.

disp/ p-%	0	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2	3	4
A	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B	0,2	0,2	0,5	1	1	3	*	*	*
C	4	5	*	*	*	*	*	*	*
D	23	96	*	*	*	*	*	*	*

* = yli 7 vrk

Taulukko 2b. Emulsiossa tapahtuneisiin muutoksiin kulunut aika polyDADMAC:n pitoisuuden funktiona

disp/ p-%	0	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2	3	4
A	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B	0,01	1	0,7	0,2	0,5	2	0,2	1,5	3,3
C	1,2	9	1	1	0,8	3	4	11	24
D	9	24	24	24	*	*	*	*	*

* = yli 7 vrk

10

Neutraaliliimauksen testimenetelmänä käytettiin ns. COBB 60 -indeksin mukaista paperinliimaustestiä. Testin tulos oli 39,10 g/m², kun ASA-pitoisuus oli 1 p-%. Tämä on esitetty kuvassa 1, jossa esimerkin 1 mukaista tulosta on merkitty valkoisella ympyrällä.

15 Esimerkki 2

Kaupallisen, heksadekeenin ja oktadekeenin seoksen, joka sisälsi 2,3 % tetradekeenia, 74,2 % heksadekeenia ja 23,5 % oktadekeenia, ja jossa lineaaristen olefiinien osuus oli 90-95% ja sisäisten olefiinien osuus oli 5-10% sekä haaroittuneitten olefiinien osuus 5-10%, annettiin reagoida MHA:n kanssa inhibiittorin (0,2 p-% H₃BO₃ ja 0,2 p-% BHT:tä) läsnäollessa. Reaktiotuote emulgoitiin käyttäen dispergointiaineena kationitärkkelystä. Veden läpäisevyys mitattiin ASA-pitoisuuksilla 0,3, 0,5 ja 1 p-% ASA:a kuidun määrästä. Tloksiksi saatiin vedenläpäisyksi COBB 60-testillä 16,5, 18,6 ja 13,5 g/m², kun vastaavat ASA-pitoisuudet olivat 0,3, 0,5 ja 1,0 p-%. Näin valmistetun ASA-liimaemulsiokäsitellyn paperin vedenläpäisykyky esimerkiksi pitoisuudella 1 p-% ASA:a kuidun määrästä oli siis noin 20 kertaa alhaisempi kuin käsittelemättömän paperin, mikä ilmenee kuvasta 1 (tulokset merkitty kärjellään olevalla kolmiolla, jossa rasti).

Esimerkki 3

2-Propyyli-heptanolia dehydrattiin katalyyttisesti Al₂O₃-katalyytin avulla lämpötilassa 300 - 500 °C. Tulokseksi saatiin olefiiniseosta, joka sisälsi 60 % 2-propyyli-1-hepteeniä ja 40 % saman perushiilirakenteen omaavia sisäisiä olefiineja. Tätä dekeeniseosta oligomeroitiin käyttäen katalyyttinä BF₃-butanolikompleksia 10 - 40 °C:n lämpötilassa, 0,5 - 3 barin BF₃-paineessa 0,5-4 tunnin ajan. Syntyneestä oligomeeriseoksesta erotettiin dimeerijae

vakuumitislauksella.

5 Dimerointituotteen annettiin reagoida MHA:n kanssa lataamalla Parr-korkeapainereaktoriin dimerointituote (150,2 g, 0,67 mol), MHA (44,0 g, 0,45 mol) sekä 0,4 g H_3BO_3 :a ja 0,4 g BHT:tä. Reaktori suljettiin ja huuhdeltiin typpikaasulla, minkä jälkeen se kuumennettiin 220 °C:seen ja pidettiin tässä lämpötilassa 5 h sekoituksen ollessa koko reaktion ajan päällä. Reagoimattomat lähtöaineet poistettiin vakuumitislauksella. Saadun alkeenisubstituo-

oidun meripihkahappoanhydridin saannoksi saatiin 67 %.

10 Edellä kuvatun mukaisesti valmistettu ASA:a emulgoitiin kuten edellä. Saadulla emulsiolla suoritettiin paperin neutraaliliimaus. Tällä keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetulla ASA-liimalla käsitellyn paperin, jossa oli 0,3 p-% ASA:a kuidun määrästä, vedenläpäisevyys oli 85,6 g/m², mikä on merkitty kuvassa 1 valkoisella kolmiolla.

15 Esimerkki 4

Ns. Raffinaatti II -virtaa, joka sisälsi 14 % 1-buteenia, 28 % 2-buteenia, 7-% iso-buteenia ja 51 % butaania ja muita epäpuhtauksia oligomeroitiin käyttäen katalyyttinä synteettistä silika-aluminaa ja jatkuvatoimista reaktoria. Lämpötila-alueella 250 - 450 °C normaalipaineessa kiehuvan olefiinijakeen, joka sisälsi sekä haaroittuneita sisäisiä että alfa-olefiineja, 20 hiililuku oli alueella 14 - 25.

.. a) Syntyneestä oligomeeriseoksesta erotettiin vakuumitislauksella jae, jonka kiehumispiste-alue normaalipaineessa on 280 - 300 °C, mikä vastaa lukukeskimääräiseltä hiililuvultaan C₁₆-hiilivetyjä. Tämä vakuumitislauksesta saatu seos, 146,3 g reagoitettiin MHA:n, 53,6 g kanssa 200 °C:n lämpötilassa 23 tunnin ajan. Reaktiossa käytettiin 0,4 g BHT:tä ja 0,4 g H₃BO₃:a laskettuna MHA:n ja olefiinin yhteismassasta. Syntyneen ASA:n saanto oli 61,6 g.

.. b) Syntyneestä oligomeeriseoksesta erotettiin vakuumitislauksella jae, jonka kiehumispiste-alue normaalipaineessa on 270 - 340 °C, mikä vastaa lukukeskimääräiseltä hiililuvultaan C₁₈-hiilivetyjä. Tämä vakuumitislauksesta saatu seos, 75,8 reagoitettiin MHA:n, 23,8 g, kanssa 220 °C lämpötilassa 4 tunnin ajan. Reaktiossa käytettiin 0,2 p-% BHT:a ja 0,2 p-% H₃BO₃:a laskettuna MHA:n ja olefiinin yhteismassasta. Syntyneen ASA:n saanto oli

57,6 %.

c) Syntyneestä oligomeeriseoksesta erotettiin vakuumitislauksella jae, jonka kiehumispiste normaalipaineessa oli 270 °C, mikä vastaa lukukeskimääräiseltä hiililuvultaan C₂₀-hiilivetyjä. Tämä vakuumitislauksesta saatu seos, 76,7 g reagoitettiin MHA:n, 22,9 g, kanssa 220 °C:n lämpötilassa 4 tunnin ajan. Reaktiossa käytettiin 0,2 p-% BHT:a ja 0,2 p-% H₃BO₃:a laskettuna MHA:n ja olefiinin yhteismassasta. Syntyneen ASA:n saanto oli 56,8 %.

10 Tuotteet kohdista a) ja b) emulgoitiin ja neutraaliliimausvaikutus tutkittiin kuten edellä. Vedenläpäisykyky COBB 60-testillä oli tapauksessa a) 22,5, 16,4 ja 17,6 g/m², kun ASA-pitoisuus oli vastaavasti 0,3, 0,5 ja 1,0 p-%/kuitu, mikä on esitetty kuvassa 1 kärjellään olevalla valkoisella kolmiolla, ja tapauksessa b) vedenläpäisykyky oli 49,6 g/m², kun ASA-pitoisuus oli 0,5 p-%/kuitu, mikä on esitetty kuvassa 1 kärjellään olevalla valkoisella
15 neliöllä.

Esimerkki 5

Esimerkissä 4 esitettyä Raffinaatti II-virtaa oligomeroitiin BF₃-ko-katalyyttikompleksilla 20 - 50 °C:n lämpötilassa ja 1 - 10 barin BF₃-paineessa 0,5 - 6 tunnin ajan. Syntyneestä
20 oligomeeriseoksesta erotettiin vakuumitislauksella jakeita, joiden pääasialliset hiililuvut olivat a) C₁₂, b) C₁₆ ja c) C₂₀. Taulukossa 3 on esitetty eri jakeiden sisältämien oligomeerien pitoisuudet.

Taulukko 3. Eri jakeiden sisältämien oligomeerien pitoisuudet

	C ₁₂ /p-%	C ₁₆ /p-%	C ₂₀ /p-%	C ₂₄₊ /p-%
25 jae a)	85,0	15,0	-	-
.. jae b)	0,5	94,5	5,0	-
jae c)	-	6,1	83,0	10,9

30 Kukin jae sisälsi noin 80 % haaroittuneita sekä sisäisiä että alfa-olefiineja ja noin 20 % alkaaneja. Jokainen olefiinijae reagoitettiin MHA:n kanssa moolisuhteessa 1,2 : 1 lämpötilassa 220 °C 4 - 5 tunnin ajan. Reaktiossa käytettiin 0,2 p-% BHT:a ja 0,2 p-%

H₃BO₃:a laskettuna MHA:N ja olefiinin yhteismassasta. ASA-tuotteen saannot olivat:

jae a) C₁₂ 55,7 %

jae b) C₁₆ 57,7 %

jae c) C₂₀ 52,3 %

5

Jakeen b) (C₁₆) ja MHA:n välisessä reaktiossa syntynyt tuote, josta reagoimattomat lähtöaineet oli poistettu tislauksella, emulgoitiin kationisen tärkkelyksen avulla ja testattiin kuten edellä ASA-pitoisuuksilla 0,3, 0,5 ja 1,0 mg ASA/g kuitua. Tulokset olivat vastaavasti 21,0, 16,3 ja 14,1 g/m², ja ne on esitetty kuvassa 1 kuusikulmiolla.

10

Esimerkki 6

ASA:n valmistukseen tarvittava olefiinikomponentti valmistettiin pyrolysoimalla polyeteenijätettä 350 - 600 °C:n lämpötilassa ja 1 - 25 barin paineessa. Syntyneestä hiilivetyseoksesta erotettiin vakuumitislauksella jae, jossa oli 13 - 16 C-atomia sisältäviä hiiliketjuja ja jonka lukukeskimääräinen moolimassa oli noin 200 g/mol. Tässä jakeessa alkeeni/alkaani-suhde oli 40/60. Tämä hiilivetyjake reagoitettiin MHA:n kanssa 220 °C:n lämpötilassa noin 5 tunnin ajan. ASA:n saannoksi saatiin 59,0 %. Reaktiossa käytettiin 0,2 p-% BHT:a ja 0,2 p-% H₃BO₃:a laskettuna olefiinin ja MHA:n yhteismassasta.

20

Tuote emulgoitiin ja testattiin kuten edellä ASA-pitoisuudella 1,0 p-%/kuitu, jolloin vedenläpäisykyvyksi saatiin 62,5 g/m². Tulos on esitetty kuvassa 1 puoliksi tummenetulla neliöllä.

25 Esimerkki 7

Esimerkin 2 mukaiseen 16-18 C-atomia sisältävien olefiiniketjujen jakeeseen (55,8 g) lisättiin esimerkin 4 b) mukaista lukukeskimääräiseltä hiililuvultaan 18 olevaa olefiinijasetta siten, että edellisen suhde jälkimmäiseen oli a) 80 : 20 ja b) 50 : 50. Saadun seoksen annettiin reagoida MHA:n kanssa 220 °C:n lämpötilassa 4,5 tuntia inhibiittorin (0,2 p-% BHT:tä ja 0,2 p-% H₃BO₃) läsnäollessa.

30

Tuote emulgoitiin kationisen tärkkelyksen avulla ja testattiin kuten edellä. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa

Esimerkki	ASA-pitoisuus) p-%	COBB 60-testi g/m ²
7 a)	0,3	16,0
7 a)	0,5	16,4
7 a)	1,0	11,8
7 b)	0,3	49,3
7 b)	0,5	19,7
7 b)	1,0	15,5

5

10

Nämä tulokset on merkitty kuvaan 1 tapauksessa (a) valkoisella ympyrällä, jossa on rasti, ja ja tapauksessa (b) rastilla.

Patenttivaatimukset

1. Alkeenisubstituoituja syklisiä karboksyylihapoanhydridejä **tunnettu** siitä, että ne ovat syklisen karboksyylihapoanhydridin ja olefiiniseoksen reaktiotuotteita olefiiniseoksen sisältäessä 5 - 95 % 13 - 25 hiiliatomia sisältäviä lineaarisia ja haaroittuneita sisäisiä olefiineja ja 95 - 5 % 13 - 25 hiiliatomia sisältäviä lineaarisia ja/tai haaroittuneita alfa-olefiineja ja joka seos on saatu 1) oligome-roimalla Raffinaatti II -virtaa, 2) pyrolysoimalla korkeamolekyylipainoista polyeteenia tai 3) dehydraamalla alkoholia joko sellaisenaan tai yhden tai useamman olefiinin kanssa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukaisia alkeenisubstituoituja syklisiä karboksyylihapoanhydridejä **tunnettu** siitä, että syklinen karboksyylihapoanhydridi on meripihkahapoanhydridi.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisia alkeenisubstituoituja syklisiä karboksyylihapoanhydridejä **tunnettu** siitä, että sisäisten ja alfa-olefiinien lukukeskimääräinen hiililuku on välillä 14 - 17, edullisimmin 15 - 16.
4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukaisia alkeenisubstituoituja syklisiä karboksyylihapoanhydri-dejä **tunnettu** siitä, että olefiiniseoksessa on alfa-olefiineja 5 - 95 % ja sisäisiä olefiineja olefiineja 95 - 5 %, edullisemmin alfa-olefiineja on 50 - 95 % ja sisäisiä olefiineja 5 - 50 % ja kaikkein edullisimmin alfa-olefiineja on 70 - 90 % ja sisäisiä olefiineja 10 - 30 %.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukaisia alkeenisubstituoituja syklisiä karboksyylihapoanhydridejä **tunnettu** siitä, että olefiiniseos sisältää olefiinien lisäksi alkaaneja olefiinien ja alkaanien prosent-tisuhteen ollessa 80 : 20 - 20 : 80, edullisemmin 70 : 30 - 30 : 70 ja kaikkein edullisimmin 60 : 40 - 40 : 60.
6. Menetelmä jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukaisten alkeenisubstituoitujen syklisten karboksyylihapoanhydridien valmistamiseksi antamalla olefiinikomponentin reagoida lämmön vaikutuksesta vastaavan syklisen kaksoissidoksellisen anhydridin kanssa, edullisesti maleiinihapo-anhydridin kanssa **tunnettu** siitä, että olefiinikomponentti saadaan oligomeroimalla homogeenisen tai heterogeenisen katalyytin avulla 1- ja 2-buteenien seosta, ns. Raffinaatti II-virtaa, josta on poistettu isobuteeni-olefiini reagoittamalla se metanolin kanssa.

7. Patenttivaatimusten 1 - 5 mukaisten tai patenttivaatimuksen 6 mukaan valmistetun alkeenisubstituoitujen syklisten karboksyylihappoanhydridien tai meripihkahappoanhydridien käyttö vesiemulsioina eli ns. ASA-liimoina paperi- tai kartonkikuitumateriaalin hydrofobisessa liimauksessa.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen käyttö neutraalilla tai alkaalisella pH-alueella.

Patentkrav

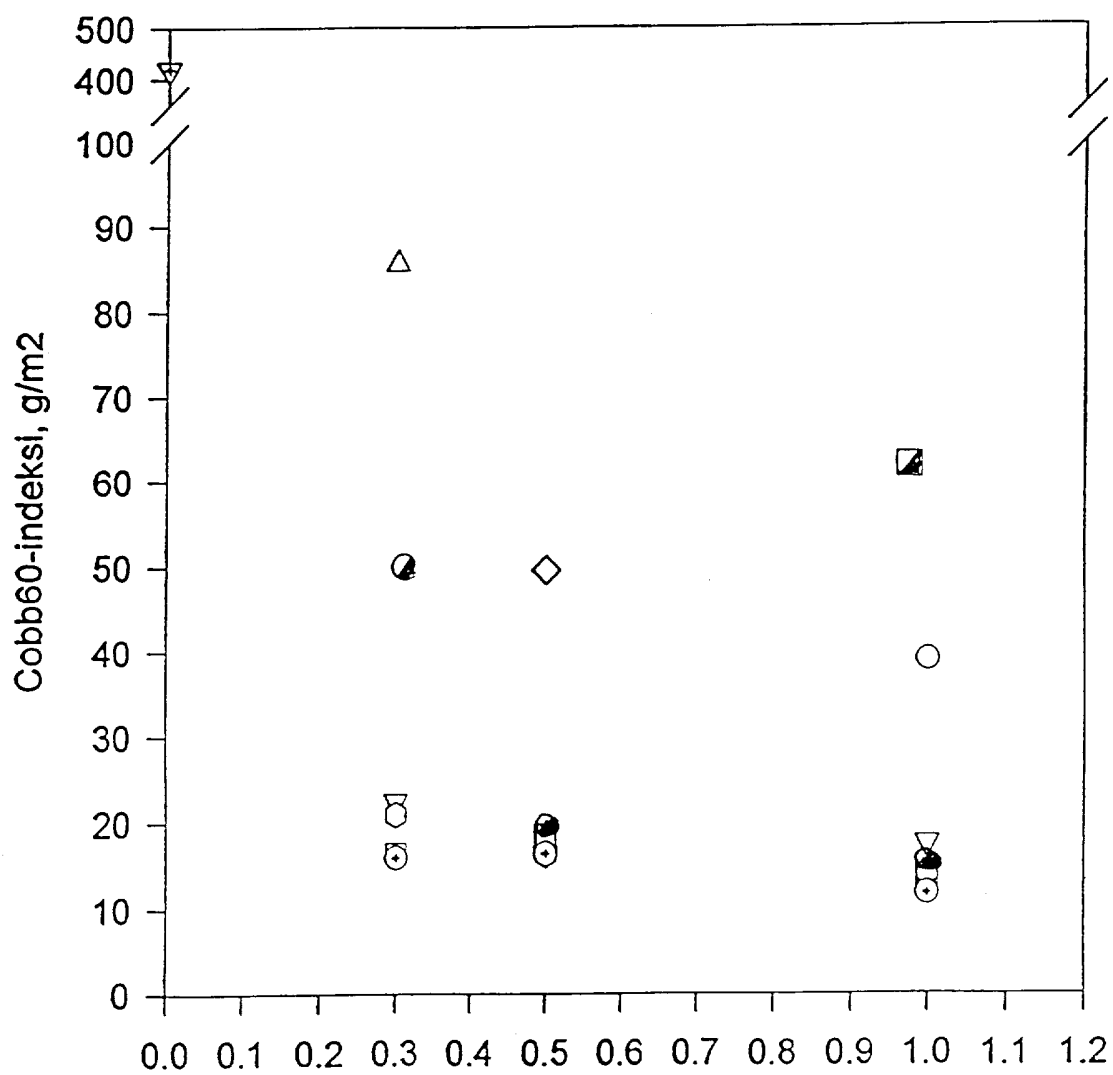
1. Alkensäsubstituerade cykliska karboxylsyraanhydrider **kännetecknade** därav, att de är reaktionsprodukter av en cyklisk karboxylsyraanhydrid och en olefinblandning, som innehåller 5 - 95 % lineariska och grenade interna olefiner med 13 - 25 kolatomer och 95 - 5 % lineariska och/eller grenade alfa-olefiner med 13 - 25 kolatomer och blandningen har erhållits 1) genom att oligomeras Raffinat II -ström, 2) genom att pyrolyseras polyeten med hög molekylvikt eller 3) genom att dehydreras alkohol antingen allena eller med en eller flera olefiner.
2. Alkensäsubstituerade cykliska karboxylsyraanhydrider enligt patentkrav 1 **kännetecknade** därav, att den cykliska karboxylsyraanhydriden är bärnstensyraanhydrid.
3. Alkensäsubstituerade cykliska karboxylsyraanhydrider enligt patentkrav 1 eller 2 **kännetecknade** därav, genomsnittlig kolatomantal av den interna och alfa-olefinen är mellan 14 - 17, förmånligt 15 - 16.
4. Alkensäsubstituerade cykliska karboxylsyraanhydrider enligt patentkrav 1, 2 eller 3 **kännetecknade** därav, att olefinblandningen innehåller 5 - 95 % av alfa-olefiner och 5 - 95 % av interna olefiner, förmånligt 50 - 95 % av alfa-olefiner och 5 - 50 % av interna olefiner, och som förmånligast 70 - 90 % av alfa-olefiner och 10 - 30 % av interna olefiner.
5. Alkensäsubstituerade cykliska karboxylsyraanhydrider enligt patentkrav 1 **kännetecknade** därav, att olefinblandningen innehåller utan olefiner också alkaner och procentförhållandet mellan olefiner och alkaner är 80:20 - 20:80, förmånligt 70:30 - 30:70 och som förmånligast 60:40 - 40:60.
6. Förfarande enligt något av de förgående kraven för att tillverka alkensäsubstituerade cykliska karboxylsyraanhydrider genom att låta reageras i medverkan av värme en olefinkomponent med en respektive anhydrid med dubbelbindning, förmånligt bärnstenanhydrid **kännetecknade** därav, att olefinkomponenten erhålls genom att oligomeras med hjälp av en homogen eller heterogen katalyt en blandning innehållande 1- och 2-butener, sk. Raffinat II -ström, varav isobuten-olefinen har avlägnats med att reageras med metanol.

7. Användning av de cykliska karboxylsyra- eller bärnstensyraanhydriderna enligt patentkrav 1 - 5 eller de cykliska karboxylsyra- eller bärnstensyraanhydriderna som tillverkats enligt patentkrav 6 som vattenemulsioner eller som sk. ASA-lim i papper- eller kartongmaterialets hydrofobiska limning.

8. Användning enligt patentkrav 7 i neutralt eller alkaliskt pH-område.

Kuva 1.

Esimerkkien mukaisten ASA:en Cobb60-indeksi ASA:n eri pitoisuuksilla



ASA:n pitoisuus, p-% kuidun määrästä laskettuna

- Kuvassa käytetyt merkit:
- | | | | |
|---|--------------|---|--------------------|
| □ | esimerkki 2 | ○ | esimerkki 1 |
| ▽ | esimerkki 4a | △ | esimerkki 3 |
| ⊙ | esimerkki 5b | ◇ | esimerkki 4b |
| ● | esimerkki 7b | ⊕ | esimerkki 7a |
| ▣ | esimerkki 6 | ▽ | 0-testi (ei ASA:a) |