



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7810366**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het vervaardigen van papier.**
- ⑤1 Int.Cl.³: D21H3/38.
- ⑦1 Aanvrager: The B.F. Goodrich Company te Akron, Ohio, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

- ②1 Aanvraag Nr. 7810366.
- ②2 Ingediend 16 oktober 1978.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 18 april 1980.

De aan dit blad gehechte afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en) bevat afwijkingen ten opzichte van de oorspronkelijk ingediende stukken; deze laatste kunnen bij de Octrooiraad op verzoek worden ingezien.

The B.F. Goodrich Company, Akron, Ohio, Verenigde Staten van Amerika.

Werkwijze voor het vervaardigen van papier.

5 Uit allerlei typen vezels worden velvormige papieren produkten
gemaakt met behulp van de "wet-laid" methode op apparatuur van het type
papiermachine, waarbij de vezels in water in een hollander worden gemalen
en de ontstane vezelsuspensie op een bewegend zeef wordt opgebracht, waar-
10 bij het water uit de vezels wordt gezogen en het zeef, dat de natte vezel-
mat draagt, over een of meer droogrollen wordt geleid en/of de natte vezel-
mat wordt overgebracht op een vilt, dat het over de daarachter opgestelde
droogrollen en/of de daarachter opgestelde afwerkapparatuur draagt. Met
15 hoogwaardige, langvezelige cellulosepulp worden als regel sterke weefsels
en papier gemaakt. Het is echter steeds meer gewenst om laagwaardige pulp
en/of houtslijp voor het vervaardigen van papier te gebruiken en het is
steeds meer gewenst om papier te maken, waarvoor een grote sterkte of andere
speciale chemische en/of fysische eigenschappen nodig zijn. In dergelijke
20 gevallen wordt voor of tijdens de vorming van de baan een bindmiddel in de
vezels opgenomen. Bij veel typen niet-cellulose vezels, zoals keramische
vezels en/of synthetische textielvezels, is het als regel nodig om een
bindmiddel te gebruiken wegens de geringe hechting tussen de vezels in de
natte of droge vezelmat. Gewoonlijk zijn zonder bindmiddel nogal lange
25 hollandertijden nodig om een gewenste treksterkte voor het vel te bereiken
en de werkelijk hoge treksterkten, die voor veel toepassingen nodig zijn,
worden zonder toevoegen van bindmiddel niet bereikt.

De "wet-laid" methode van papiermaken, waarbij in de hollander
bindmiddellatices of gecoaguleerde bindmiddellatices worden toegevoegd in
de vorm van een suspensie van bindmiddeldeeltes, heeft allerlei problemen
30 veroorzaakt. Bij direkte toevoeging van bindmiddellatices in de hollander
was als regel sprake van het in de hollander toevoegen van een oplossing
van papiermakers aluin of ander coaguleermiddel van het zout-type, waarna
de bindmiddel-latex werd toegevoegd. Het coagylaar, dat na een dergelijke
handelswijze in de vezels "gevangen" wordt, is vaak te zacht en kleverig,
zodat bindmiddel het zeef en de viltten van de papiermachine vervuult en

7810366

en vaak is het bindmiddel niet homogeen in de vezels verdeeld. Vaak gaat teveel vezel en bindmiddelmateriaal in het witwater van het natzeefgebied van de machine verloren en levert bij het terugwinnen grote problemen op. Andere coaguleermiddelen van het zout-type zijn al bekend, zoals bijvoorbeeld de combinatie van natriumcitraat en natriumlignosulfonaat, die in het Amerikaanse octrooischrift 2.759.813 wordt voorgesteld. Deze bekende coagulantsystemen maken van een of ander metaalzout gebruik en lijden aan dezelfde problemen als aluin. Al dergelijke coaguleermiddelen leveren papier op, dat is verontreinigd met resten van het zout-type, die vaak niet in het uiteindelijke papier produkt kunnen worden getolereerd. Zo moeten bijvoorbeeld keramische papieren, die als drager voor verbrandingskatalysatoren in convertoren voor uitlaatgassen van auto's worden gebruikt vrij van aluin zijn teneinde deactivering van katalysator en een korte levensduur van de convertor te vermijden.

Ter verbetering van de behandeling in de hollander heeft men additieven gebruikt. Zo is bijvoorbeeld in het Amerikaanse octrooischrift 3.748.223 sprake van een beter vasthouden van de vaste stoffen uit de bindmiddellatex doordat aan de bindmiddellatex, voordat deze in de hollander wordt toegevoegd, een anionogeen in water oplosbaar polymeer, zoals polyacrylzuur of zout ervan, wordt toegevoegd. Deze werkwijze heeft als nadeel, dat de bindmiddellatex minder stabiel wordt en voorts is de werkwijze niet algemeen toepasbaar. In het Amerikaanse octrooischrift 3.864.288 staat, dat de quaterniseerde polymeren van epihalogeenhydrine polymeren als "additieven voor papier en nonwoven textielprodukten" zouden kunnen worden gebruikt, maar voor welke doeleinden is niet geheel duidelijk. In de Amerikaanse octrooiaanvraag, serienummer 573.977 wordt besproken over het in de hollander toevoegen van een in water oplosbaar anionogeen polymeer of zouten ervan van acrylzuur aan asbestvezels, zodat de maalgraad "Canadian Standard Freeness" (hierna met "CSF" aangeduid) wordt beheerst of ingesteld. Bij dit laatste toevoegen is, naar wordt aangenomen, sprake van de onderline inwerking van het anionogene polymeer en ionen op het normaal kationogene oppervlak van de asbestvezels. Met uitzondering van asbest werden veel van genoemde en andere additieven met bekende coagulatie met aluin van de bindmiddellatex gebruikt.

Volgens de uitvinding is een verbeterde werkwijze voor papierfabricage gevonden, waarmee betere papierprodukten worden verkregen. Bij

78 10366

een dergelijke werkwijze worden bindmiddellatices direct tezamen met een ionogeen systeem voor bindmiddelcoagulatie, dat zonder verontreinigingen van een metaal-type werkt, in de hollander toegevoegd. Het nieuwe ionogene coagulatiesysteem van de uitvinding maakt gebruik van polykationogene en polyanionogene polymere additieven met tegengesteld elektrisch teken van de ionen. Eerst worden de vezels in de hollander kationogeen gemaakt, doordat de polykationogene additief wordt toegevoegd, waardoor het bindmiddel wordt aangetrokken en vervolgens wordt de polymere additief toegevoegd, zodat de vaste stoffen van de bindmiddellatex wordt gedestabiliseerd en een ionogeen beheerste afzetting van bindmiddel op de vezels van de lading in de hollander wordt bewerkstelligd.

De werkwijze van de uitvinding omvat het in de hollander toevoegen van drie wezenlijke polymere additieven in uitsluitend de volgende volgorde:

1) een waterige oplossing of dispersie van een polykationogeen hydrofiel, in water oplosbaar of dispergeerbaar quaternair zout van een polymeer dat polymeer gebonden quaterniserende groepen behorende tot halogenide- en monoaminogroepen bevat; (2) een bindmiddellatex en (3) een waterige oplossing van een polyaminionogeen hydrofiel, in water oplosbaar polymeer behorende tot de carbonzuur- en alkalimetaal-, ammonium- en amine-zoutvormen van een gepolymeriseerd acrylzuur. Slechts nadat de derde van genoemde drie additieven is toegevoegd, wordt de melkachtige lading helder, omdat de vaste stoffen van de bindmiddellatex zich op een geordende, beheerste wijze op de vezels afzetten. De lading kan daarna worden overgebracht naar het natzeefgedeelte van een papiermachine, waar de lading, die bindmiddel bevat, in een baan wordt omgezet en de baan wordt gedroogd en papier levert.

Men heeft gevonden, dat de totale hollandertijd voor het verkrijgen van papier met een bepaalde treksterkte in droge toestand duidelijk wordt verkort en dat het mogelijk is met het genoemde stelsel van additieven om papier dat een zeer hoge treksterkte in droge toestand heeft, in kortere hollandertijden te maken dan met reeds bekende werkwijzen, waarbij coaguleermiddelen van een metaalzout-type worden gebruikt.

Voorts maakt het ionogene coagulatiesysteem van de uitvinding de lading veel minder kritisch ten opzichte van de pH in het geval van de meeste vezels en met name van cellulosevezels. Het totale stelsel van

7810366

additieven immers heeft als zodanig een betrekkelijk gering effect op de pH van de lading, welke de natuurlijke of uitgangs-pH van de oorspronkelijke vezelbrij en bindmiddellatex ook is. Deze betrekkelijke ongevoelheid voor pH-effecten maakt het mogelijk om bindmiddellatexes te gebruiken, die een ruim bereik van eigen pH, liggende van wel 9,5 tot nogal zure bindmiddellatexes met een pH van slechts 3 of 4 of nog lager hebben.

Voorts zijn de uiteindelijke verkregen velvormige papieren, die met behulp van de werkwijze van de uitvinding zijn gemaakt, betrekkelijk vrij van verontreinigingen van het metaalzout-type en hebben betere fysische eigenschappen, zoals een betere stabiliteit en betere chemische, elektrische en andere eigenschappen.

Met de werkwijze van de uitvinding worden verliezen aan vaste stoffen in het witwater (serum) aanzienlijk verminderd en de verliezen, die er toch nog zijn, worden zonder nadelig effect gemakkelijk in de hollander in het proces teruggeleid. Men is van mening, dat eventueel in het witwater overgebleven additieven op de een of andere wijze ionogeen samenwerken, zodat het in het proces teruggeleiden ervan weinig ionogeen of pH-effect heeft op de volgende lading, die met water, waaronder in het proces teruggeleid witwater, wordt gemaakt.

Hoewel het niet de bedoeling is om aan enige theorie gebonden te zijn, lijkt het dat het afzetten van de polykationogene additief op de vezels deze veel ontvankelijker voor de vaste stoffen van het bindmiddel maakt. Normaal is het moeilijk om de ionisch neutrale tot anionische vezels van de uitvinding met elk ander mechanisme dan fysisch wegvangen typerende vaste stoffen van bindmiddel te doen opnemen, wanneer de vaste stoffen van het bindmiddel vers gecoaguleerd zijn en een zacht, kleverig oppervlak hebben. Daardoor is de verdeling van bindmiddel in papier, dat met werkwijzen met zoutcoagulatie is gemaakt, als regel niet homogeen. In de werkwijze van de uitvinding schijnt de laatste additief, dat wil zeggen het polyanionogene polymeer, niet plotseling een fase-omkering van de gedispergeerde in de niet-gedispergeerde toestand te veroorzaken, zoals het geval is bij de bekende coaguleermiddelen van het zout-type. Veeleer is het afzetten van het bindmiddel na de toevoeging van de derde of polyanionogene additief een geleidelijk afzetten van bindmiddel op de vezels alsof het mengen van het polyanionogene materiaal met de gedispergeerde

7810366

vezels de met polyanionogeen materiaal beklede vezels het mengsel doet aantrekken.

De werkwijze van de uitvinding kan worden toegepast op natuurlijke en/of synthetische vezels met een oppervlak, dat neutraal tot anionogeen van aard is. Vezels van deze categorie zijn onder andere cellulosevezels, die als regel bijna neutraal van aard zijn en die, indien in water gehollanderd, tenminste een zwak alkalische waterfase doen ontstaan; glazen en keramische vezels, die voor alle toepassingen en doeleinden in wezen ionisch neutraal zijn; de synthetische textielvezels, zoals nylon, polyester en acryl vezels, die ook in wezen ionisch neutraal zijn in water; en andere in de natuur voorkomende vezels, zoals die van leer, katoen, linnen en wol. De werkwijze kan met name worden toegepast in het geval van glazen en keramische vezels, maar de grootste toepassing ervan ligt wellicht bij cellulosevezels en met name bij de minste kwaliteiten papierpulp, die mogelijk grotere of kleinere gehalten aan houtslip bevatten.

Polykationogene additief

In de werkwijze van de uitvinding kunnen hydrofiele, in water oplosbare of dispergeerbare polymere quaternaire zouten worden gebruikt, die zijn verkregen door een polymeer, dat een aan polymeer gebonden quaterniserende groep zoals halogenide- of monoaminegroepen, bevat in reactie wordt gebracht met een geschikte quaterniserende stof, zoals tertiaire monoaminen en organomonohalogeniden. Als regel worden circa 1-5 molen van de quaterniserende stof per mol aan polymeer gebonden quaterniserende groep in het polymeer gebruikt, indien het quaternaire zout in oplossing wordt gevormd en tenhoogste circa 25 molen stof per mol polymeer gebonden quaterniserende groep kunnen nodig zijn, wanneer de reactie in het groot wordt uitgevoerd. Het gequaterniseerde polymeer dient tenminste 10%, met voorkeur tenminste 50% en met de meeste voorkeur tenminste 90%, aan polymeer gebonden quaterniserende groepen te bevatten, die in de vorm quaternair zout zijn omgezet. De quaterniserende reactie wordt als regel bij temperaturen van 50-120°C, en met voorkeur van 60-100°C, uitgevoerd.

Een met voorkeur gebruikte groep van polykationogene additieven zijn quaternaire zouten behorende tot gequaterniseerde polymeren, die 50-100 gew.% van een gecombineerd epihalogeendehydrine en tenhoogste 50 gew.% van een gecombineerde halogeenvrijemono-epoxy monomeer, dat de structuur

7810366

$\text{H}_2\text{C} \diagup \text{CH}_2$ heeft bevatten en gequaterniseerde polymeren, die 50-100 gew.% van een gecombineerde monoaminoalkanolester van een acrylzuur en tenhoogste 50 gew.% van een of meer niet-amino monovinylideen monomeren bevatten.

Een met meer voorkeur gebruikte polykationogene additief is een gequaterniseerd polymeer, dat 60-100 gew.% van een epihalogeenhidrideren tenhoogste 40 gew.% van een mono-epoxy monomeer, dat de structuur $\text{H}_2\text{C} \diagup \text{CH}_2$ bevat, zoals een alkyleenoxyde, bevat.

De epihalogeenhidrideren polymeren, die in de werkwijze van de uitvinding kunnen worden gebruikt, worden bereid, doordat een monomeer materiaal, dat een epihalogeenhidrideren met de structuur $\text{H}_2\text{C} \diagup \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{X}$, waarin X een halogeenaatoom, zoals fluor, chloor, broom of jodium is, bevat. Veel meer voorkeur wordt gegeven aan epihalogeenhidrideren monomeren met genoemde structuur, waarin X chloor of broom is. Uit het oogpunt van prijs en verkrijgbaarheid wordt epichloorhydrideren met de grootste voorkeur gebruikt. Andere halogeene bevattende epoxyde monomeren, die als gedeeltelijke vervanging van ten hoogste 30-40 gew.% van het epihalogeenhidrideren kunnen worden gebruikt, zijn onder andere 4-chloor-1,2-epoxybutaan, 4-broom-1,2-epoxybutaan, 1-(1,3-dichloorisopropoxy)-2,3-epoxyproaan, 1-broommethylglycidylether en vele anderen.

Epihalogeenhidrideren copolymeren, die in de werkwijze van de uitvinding kunnen worden gebruikt, zijn onder andere degene, die circa 50-100 gew.% van een gecombineerd epihalogeenhidrideren en tenhoogste 50 gew.% van een of meer halogeenvrije mono-epoxy monomeren met genoemde structuur bevatten, zoals onder andere alkyleenoxyden, zoals ethyleenoxyde, propyleenoxyde, butyleenoxyde, octyleenoxyde en anderen; cycloalifatische oxyden, zoals cyclohexeenoxyde, vinylcyclohexeenoxyde, en anderen; glycidylethers, zoals methylglycidylether, ethylglycidylether, en vele anderen; aromatisch gesubstitueerde alkyleenoxyden, zoals styreenoxyde, en anderen. Met voorkeur gebruikte halogeenvrije epoxy monomeren zijn de alkyleenoxyden met 2-8 koolstofatomen. Ethyleenoxyde wordt met de meeste voorkeur gebruikt.

De polykationogene additief dient afkomstig te zijn van een polymeer, dat vóór quaternisering een gemiddeld molekulairgewicht van circa 5000 tot tenhoogste 200.000 of meer heeft. Een dergelijk molekulairgewicht kan worden bereikt door directe polymerisatie en ook, voor wat betreft epi-

7810366

halogeenhydrine polymeren met een zodanig molekulairgewicht, die zijn verkregen door een polymeer met lager molekulairgewicht enigszins te verkno-
pen, door reactie met een polyamine, zoals in het Amerikaanse octrooischrift
3.864.288 is beschreven. In dit octrooischrift staan uitvoerige inlichtingen
5 over monomeren, polymeren en hun bereiding en ook over de verknopings- en
quaterniserings^rreactie en reactieve componenten ervoor.

Zoals bekend is, resulteert de quaterniseringsreactie soms in
een zeker verlies in molekulairgewicht van het uitgangspolymeer, al naar
gelang van de tijd (met name), temperatuur en andere omstandigheden, die
10 bij de quaterniseringsreactie worden gebruikt. Een dergelijk verlies in
molekulairgewicht is bij de polymeren met hoger molekulairgewicht niet van
belang, maar kan dit wel zijn bij polymeren met lager molekulairgewicht,
wanneer niet zorgvuldig wordt gewerkt.

De beste en goedkoopste resultaten worden hier bereikt met poly-
15 kationogene materialen, ten opzichte van oorspronkelijke polymeren, van
10.000 tot 25.000 of iets hoger.

Zoals al vermeld is, zijn de quaternaire zouten van polymeren
van een monoaminoalkanolester van een acrylzuur in de werkwijze van de
uitvinding doelmatig en zeer goed bruikbaar. Dergelijke polymeren worden
20 bereid door een monoaminoalkanolester van een acrylzuur, alleen of teza-
men met een of meer niet-amino monovinylideen monomeren met de structuur
 $H_2C=C$, zoals onder andere alkylsters van een acrylzuur, zoals ethylacry-
laat en methylmethacrylaat, vinylacetaat, acrylonitril, styreen, vinyl-
chloride, vinylideenchloride en anderen, te polymeriseren. De polymeren
25 dienen circa 50-100 gew.% van de aminoalkanolester en tenhoogste circa
50 gew.% van de niet-amino monomeren te bevatten. Wanneer meer dan circa
50 gew.% van het co-monomeer wordt toegevoegd, wordt de efficiëntie van
de werkwijze minder groot. De polymeren worden gequaterniseerd door reak-
tie met een organomonohalogenide, dat minder dan 5 koolstofatomen bevat,
30 zoals ethylchloride, ethylbromide, propylbromide, butylbromide, en anderen.

Als het polykationogene materiaal kunnen ook worden gebruikt de
polymere quaternaire zouten, die worden verkregen door reactie van een
tertiair monoamine met een polymeer van vinyl- of vinylideenchloride.

Bindmiddellatex

35 Elke synthetische polymeerlatex kan in de werkwijze van de uit-

7810366

vinding als bindmiddellatex worden gebruikt. Zo kan het bindmiddel een latex zijn van elk harsachtig of rubberachtig of elastomeer polymeer materiaal, waaronder homopolymeren en copolymeren van twee of meer van vinylchloride, styreen, vinylacetaat, vinylideenchloride, acrylonitril, acrylesters, geconjugeerde diënen, chloropreen, en vele anderen. Bijzonder geschikt zijn latices van rubberachtige alkylacrylaat polymeren, zoals die van ethylacrylaat met een zonder andere co-monomeren, en met of zonder ingebouwde uithardingsplaatsen en/of zelf-uithardende eigenschappen. Een andere bijzonder geschikte categorie van bindmiddelpolymeren zijn de copolymeren met 45-90 gew.% gecombineerd butadiëen-1,3 en 10-55 gew.% gecombineerd acrylonitril, en deze zijn oliebestendige synthetische rubbers. Soortgelijke copolymeren van butadiëen en styreen (type SBR) vormen een ander type rubberlatex, die kan worden gebruikt, wanneer oliebestendigheid geen vereiste is. De van butadiëen afgeleide bindmiddel elastomeren kunnen op carboxyl eindigen, zodat zij het bindmiddel extra hydrofielheid en/of andere speciale eigenschappen aan de vezelbaan geven.

Uitstekende resultaten worden bereikt met veel acryl polymeren, die zelf-uithardend zijn of met tussenruimten in de keten bevatten een klein aantal monomeer-eenheden, die als uithardingsplaats kunnen dienen. Zelf-uithardende acryl materialen, waaraan bijzondere voorkeur wordt gegeven, zijn copolymeren van een alkylacrylaat ester, waarin de alkylgroep ten hoogste 8 koolstofatomen bevat, met 0,5-20 gew.%, en met voorkeur 0,5-10 gew.% van een of meer acrylamide monomeren, zoals acrylamide, methacrylamide, tert.butylacrylamide, en anderen; de N-alkylolamiden van een acrylzuur, zoals N-methylolacrylamide, N-methylolmethacrylamide, en anderen; N-alkoxyalkylacrylamiden, zoals N-ethoxyacrylamide, N-ethoxymethacrylamide, en anderen. Dergelijke zelf-uithardende acryl materialen kunnen een of meer andere monovinylideen monomeren, zoals acrylonitril, methylmethacrylaat, styreen, vinylacetaat en vele anderen bevatten. Zelf-uithardende acryl materialen dienen circa 55-80 gew.% van het alkylacrylaat te bevatten, waarbij in de vermelde concentraties van het zelf-uithardende materiaal monomeren zijn begrepen en de eventuele rest 25-44,5 gew.% van een of meer monovinylideen monomeren, zoals al vermeld.

Andere uithardbare acryl bindmiddelen, die kunnen worden gebruikt, zijn acryl copolymeren, die met tussenruimten in hun keten uithar-

7810368

dingsplaatsen bevatten en die met een toegevoegd uithardingsmiddel reactief zijn. Dergelijke copolymeren bevatten circa 55-90 gew.% van een of meer alkylacrylaatesters, waarin de alkylgroep tenhoogste 8 koolstofatomen bevat, en circa 0,2-10 gew.%, met meer voorkeur circa 0,2-5 gew.%, van een halogeen bevattend monovinylideen monomeer, zoals 2-chloorethylvinylether, vinylbenzylchloride en anderen. Alle acryl materialen van dit type kunnen monomeermengsels zijn, die overigens soortgelijk zijn aan die van de al genoemde zelfuithardende acryl materialen.

Met voorkeur gebruikte bindmiddellaties zijn degene, die ionisch neutraal of anionogeen van aard zijn en een latex-pH van circa 4-8 hebben.

Polyanionogene additief

De polyanionogene additief is gebaseerd op een polymeer van een acrylzuur met een gemiddeld molekulairgewicht niet onder circa 10000 en met voorkeur boven totaal circa 2.000.000. Polymeren met een gemiddeld molekulairgewicht tussen circa 80.000 en 200.000 worden met voorkeur gebruikt.

De polyanionogene additief kan elk polymeer van een acrylzuur met tenhoogste 5 koolstofatomen zijn, zoals acrylzuur, methacrylzuur of ethacrylzuur.

De polyanionogene additief kan uit de ongeneutraliseerde carbonzuurvorm bestaan of uit de gedeeltelijk of geheel geneutraliseerde zoutvormen ervan, waarin de base een alkalimetaalhydroxyde, een monoamine of ammoniumhydroxyde is. De carbonzuurvorm van de polyanionogene additief wordt met grote voorkeur gebruikt, omdat resten metaalzout ontbreken. Oplossingen van polyacrylzuur met 10-50 gew.% vaste stof in totaal hebben een pH van 2-3. Het meer of minder volledig geneutraliseerde natriumzout van polyacrylzuur in soortgelijke concentraties in water vertoont echter een pH van 7-9. Gedeeltelijke of volledige neutralisatie van de polyanionogene additief kan worden gebruikt voor een geringe pH-beheersing in de hollander, wanneer dit gewenst is.

Werkwijze

Additieven voor een hollander dienen als regel te worden verdund, voordat zij in de hollander worden toegevoegd. De vezelbrij of "lading" in de hollander bevat als regel circa 0,5-0,3 gew.% vast vezelmateriaal in water. Additieven dienen met voorkeur ook tot 0,5-20 %, met meer voorkeur tot 0,5-10% of nog beter tot 0,5-5%, totale vaste stoffen te

7810366

worden verdund, voordat zij in de hollander worden toegevoegd. De polykationogene additief wordt als regel bereid als een droge, vervloeiende vaste stof en moet in de al vermelde concentratie in water worden opgelost of gedispergeerd. Bindmiddellatexes zoals in de handel zijn, bevatten als regel circa 25-60 gew.% of iets meer aan totale vaste stoffen van de droge latex en zij kunnen ook worden verdund, zoals is aangegeven. De polyanionogene additief wordt bereid en verkocht als een droge vaste stof of als een waterige oplossing, die 15-50% vaste stof in totaal bevat. Indien deze laatste de hogere concentraties bevat, dient deze met ester te worden verdund, zoals voor een zo goed mogelijke toevoeging is vermeld.

Bij de uitvoering van de werkwijze van de uitvinding worden de vezels aan water in de hollander toegevoegd en met het malen begonnen. Zodra een geschikte brij-achtige consistentie is bereikt en terwijl met malen of roeren wordt voortgegaan, wordt de oplossing of dispersie van de polykationogene toevoegstof toegevoegd en wordt tenminste nog een korte tijd, als regel circa 30 seconden tot 1 of 2 minuten of meer, gemalen of geroerd, voordat de additief zorgvuldig en homogeen met het gehele volume van de lading in de hollander wordt gemengd. Terwijl het uiterlijk van de lading tijdens of na het toevoegen van de polykationogene additief niet sterk verandert, heeft men geconcludeerd, dat het opnemen van de polykationogene additief door de vezels als regel zeer snel geschiedt. Wanneer dit niet waar is, zou men moeten hebben constateren, dat zich in de serumfase coagulaat had gevormd nadat bindmiddel en polyanionogeen materiaal zijn toegevoegd, maar dit is nooit het geval geweest.

Zoals al is vermeld, kan de bindmiddellatex snel na de toevoeging van de polykationogene additief worden toegevoegd. Wanneer het bindmiddel wordt toegevoegd, wordt de lading in de hollander melkachtig en weinig afzetting op de vezels wordt geconstateerd. Ook nu weer moet een korte tijd met malen of roeren worden voortgegaan om de latex homogeen door de gehele hoeveelheid van de lading te laten verdelen.

Op dit punt van de trapsgewijze volgorde van toevoegen dient een uithardingsmiddel, wanneer dit voor het bindmiddel of voor andere additief gewenst of noodzakelijk is, te worden toegevoegd, voordat de polyanionogene additief wordt toegevoegd. Dergelijke uithardingsmiddelen en additieven dienen als een oplossing in water, een dispersie in water of als een ge-

7810366

mengde oplossing/dispersie in water te worden bereid, zodat zij in de serumfase van de lading homogeen gedispergeerd en bij de volgende trap, waarin polyanionogene additief wordt toegevoegd, tezamen met de bindmiddel-latex neergeslagen of gecoaguleerd kunnen worden. Ook nu weer dient de lading in de hollander te worden gemalen of geroerd, totdat een goede verdeling van hetuithardingsmiddel en additieven is bereikt.

Bij toevoeging van de polyanionogene additief is er als regel geen plotselinge verandering in uiterlijk van de lading. Wanneer het roeren of malen echter wordt voortgezet, wordt een geleidelijke afname in melkachtigheid geconstateerd (met name in laboratoriumproeven, die in glas worden gedaan). Als regel verdwijnt de melkachtigheid in twee tot vijf minuten nagenoeg geheel, hetgeen op coagulatie van het bindmiddel en afzetting op de vezels duid. Dit wordt bevestigd door een vel te maken, een monster van het uit de natte vezelmat getrokken "witwater" te nemen en dit op totaal vaste stof gehalte te analyseren. Hoewel de lading na het coaguleren nog kan worden gemalen en dit niet nadelig is, is de lading, zodra de melkachtigheid is verdwenen, voor velvorming gereed en kan naar het natzeefgedeelte van de papiermachine worden overgebracht.

Men heeft verschillende proeven gedaan, die in de hierna gegeven voorbeelden nader worden uiteengezet en daarmee werden de maaltijden vergeleken met de droge treksterkte van het uiteindelijke vezelven en met en zonder de drie essentiële additieven van de uitvinding. Met gebleekte "Southern" kraftpulp en zonder additieven, maar met de bekende werkwijze, waarbij voor of na toevoeging van een oplossing van papiermakers aluin met een vaste stof gehalte van in totaal 10% de bindmiddellatex werd toegevoegd, werd gevonden, dat de droge treksterkte matig is en bij een totale maaltijd van 600 seconden in een laboratoriummenger van het type Waring nog steeds stijgt. Bij dezelfde omstandigheden en met dezelfde pulp, maar onder toepassing van het stelsel van drie essentiële additieven van de uitvinding, is de droge treksterkte van het vel na 30-100 seconden maaltijd even hoog als of hoger dan werd bereikt bij 300-600 seconden zonder additieven en geen bindmiddel of zonder additieven, maar met een met aluin gecoaguleerd bekend bindmiddel.

Evenals bij bekende werkwijzen kan bij de werkwijze van de uitvinding elke gewenste hoeveelheid totale vaste stoffen van het polymere

7810366

bindmiddel worden toegevoegd en wel tot circa 50 gew.% droge stof ten opzichte van het totale gewicht aan droge vezels. De toevoeging van 20-40 gew.% vaste bindmiddelstoffen is heel gewoon. Het zal hier duidelijk zijn, dat zowel de polykationogene als de polyanionogene additieven polymeer van aard zijn en tenminste een zekere bindende werking hebben. Het is uiterst rigoureuus om het gewicht van de polymere additieven bij het gewicht van het bindmiddel te voegen. Gezien hetgeen in de praktijk gebruikelijk is omdat in elk der gevallen de hoeveelheid additieven klein is, wordt hierin het gewicht aan vereist bindmiddel afzonderlijk vermeld. In de werkwijze van de uitvinding wordt als regel tussen circa 40 en 50 gew.% vaste bindmiddel stoffen, zonder andere polymere additieven, toegevoegd.

De hoeveelheid van de polykationogene en van de polyanionogene additieven, die in de holander wordt toegevoegd, kan sterk variëren, maar zeer goede resultaten worden verkregen met circa 0,05-7 gew.% droge stof ten opzichte van het totale gewicht aan droge vezels. Met meer voorkeur en vaak ook met betere resultaten kan op dezelfde basis tussen circa 0,1 en 5 gew.% van elke additief worden gebruikt. Als regel worden goede resultaten verkregen met tussen circa 0,1 en 1 gew.% van elke additief, als droog materiaal gerekend. Het totale gewicht aan additieven is dus als regel zeer klein ten opzichte van het totale gewicht aan vezels of ten opzichte van de gebruikte hoeveelheid bindmiddelpolymeer.

De gewichtsverhouding polykationogene additief tot polyanionogene additief kan tussen 15:1 en 1:5 sterk variëren, maar betere resultaten worden bereikt met nauwere verhoudingen tussen 10:1 en 1:2. De geringste verliezen aan witwater schijnen bij nog nauwere verhoudingen van circa 3:1 tot circa 1:1 te worden bereikt.

De uitvinding zal nu nader worden toegelicht met onderstaande voorbeelden, die alleen als toelichting zijn bedoeld.

In onderstaande voorbeelden werd een standaard laboratoriumtechniek voor het maken van vellen gebruikt, waarbij een laboratoriummenger van het type Waring in plaats van een gewoon papiermakers maalapparaat werd gebruikt om de vezelbrij tijdens zijn bereiding beter te kunnen waarnemen. Bij de werkwijze werd eerst de Canadian Standard Freeness bepaald en vervolgens de brij in een Williams Standard Pulp Testing Apparaat tot een vel verwerkt.

7810366

De werkwijze was als volgt:

1. Voeg 35 gram vezels en 1500 ml koud (25°C) leidingwater in een Waring-menger van circa 4,5 liter. Deze hoeveelheden gaven een brij van 1%.

5 2. Meng met lage snelheid 30 seconden.

3. Giet de brij in een open bekeerglas van 4 liter en verdun met koud leidingwater tot 3,75 liter.

10 4. Voeg circa 50 ml van een 5%-ige polykationogene oplossing bij de brij in het bekeerglas en roer weer 1 minuut met 250 omw/min. Voeg hier ook eventueel uithardingsmiddel toe en roer weer. Bepaal de pH.

5. Voeg 10,5 gram (droog gewicht) van een bindmiddellatex toe en roer 1 minuut. Met deze hoeveelheid wordt 30 gew.% vaste bindmiddelstoffen toegevoegd. Bepaal de pH.

15 6. Voeg 40 ml van een 5%-ige oplossing van de polyanionogene additief toe.

7. Ga met roeren door, totdat het serumwater helder is. Het afzetten van het bindmiddel op de vezels is als regel in 1-5 minuten voltooid. Bepaal de pH.

20 8. Voeg 160 ml van de vezelbrij in een geijkte maatcilinder van 1 liter en verdun met koud leidingwater tot 1 liter. Keer de maatcilinder drie maal om om de vezels goed te dispergeren en giet de gedispergeerde inhoud van de maatcilinder in een Canadian Standard Freeness (CSF) apparaat. Meet het volume overgestroomd water in milliliters en neem de waarde ervan op. Het zo gevonden volume in ml is de CSF-waarde.

25 9. Voeg 10 liter koud leidingwater in het Williams Standard Pulp Testing Apparatus en voeg daarna de rest van de vezelbrij in dit apparaat. Roer om de vezels te dispergeren. Maak de aftapafsluiter open en zet gelijktijdig een tijdopneemapparaat aan. Stop dit apparaat, wanneer het oppervlaktewater verdwijnt van het gevormde vel. De zo in seconden gevonden tijd is de ontwatertijd.

30 10. Verwijder het vezelvel uit het apparaat en snij een stuk van 25 x 25 cm uit. Leg dit stuk tussen velle ongebleekt katoenen keperdoek. Pers het samenstel 30 seconden in een pers bij circa 280.000 kPa uit.

35 11. Droog het uitgeperste vel 20 minuten in een luchtoven bij circa 135°C . Bepaal de dikte en dichtheid van het gedroogde vel.

7810366

12. Snij uit de gedroogde vellen stroken van 2,5 x 15 cm en bepaal de droge treksterkte van drie dergelijke stroken met een Instron-apparaat bij 2,0 kg en een kruiskopsnelheid van 30 cm/min. Berekend bij drie dergelijke stroken de droge treksterkte en middel de waarden, zodat het gemiddelde, dat als droge treksterkte van het vel geldt, wordt gevonden.

Voorbeeld I

In dit voorbeeld werden drie vergelijkingen gemaakt tussen (1) vellen papier gemaakt zonder additieven en zonder bindmiddel, (2) vellen papier gemaakt met een bindmiddellatex van een butadiëen-acrylonitril copolymeer, dat circa 65 gew.% gecombineerd butadiëen en 35 gew.% acrylonitril bevatte en was gemaakt met gemengde vetzuur en synthetische anionogene emulgatoren, zoals met bekende coagulatie met aluin als met het anionogene coagulatiesysteem van deze uitvinding en (3) vellen papier gemaakt onder toepassing van een zelf-uithardende (met warmte reaktieve) acryl bindmiddellatex, die onder het merk "Hycar 2600 x 210" in de handel is en bestaat uit een copolymeer van n-butylacrylaat en een acrylamide co-mono-meer, dat door The BF Goodrich Company, Chemical Division, Cleveland, Ohio in de handel wordt gebracht, en gecoaguleerd door het ionogene coagulatiesysteem van de uitvinding. De vezel bestond in alle gevallen uit Southern gebleekte kraftpulp. De polykationogene additief was in alle gevallen een trimethylamine (TMA) quaternair ammoniumzout van een copolymeer, dat circa 68 gew.% epichloorhydrine en 32 gew.% ethyleenoxyde bevatte. Het gemiddelde molekulairgewicht van het epichloorhydrine copolymeer was 10.000-20.000. De polyanionogene additief was een waterige oplossing van polyacrylzuur met een gemiddeld molekulairgewicht van 180.000-220.000; een oplossing ervan met in totaal 15% vaste stof heeft een pH van 2-3 en een viscositeit van 8000 cos (Brookfield RVT bij 20 omw/min.).

De brij met alleen pulp had een pH 7,3-7,4. Na toevoeging van een 10%-ige aluinoplossing had de brij een pH 3,3. Bij toevoeging van 40 gew.% van de beschreven butadiëen-acrylonitril bindmiddellatex (pH 9,5) steeg de pH van de suspensie tot slechts 4,5. Met het bekende systeem aluin/bindmiddel bleef de brij dus duidelijk aan de zure kant van neutraliteit, zelfs toen een hoge concentratie van een sterk alkalische bindmiddellatex werd gebruikt.

Bij toevoeging van de polykationogene additief van de uitvinding

7810366

5 daalde de pH van de suspensie echter van circa 7,3 tot 7,0. Bij toevoeging van een alkalische bindmiddellatex (pH 9,5) werd de pH van de brij weer 7,6. Tenslotte werd bij toevoeging van de sterk zure oplossing van het polyanionogene polyacrylzuur de eind-pH van de brij tot 5,2 verlaagd. Toen echter de iets zure reaktieve acryl bindmiddellatex, die hierboven is beschreven (pH 4,0), werd toegevoegd aan de brij, die reeds de polykationogene additieven bevatte daalde de pH van de brij slechts van 7,3 tot 7,2. Na toevoeging van het polyacrylzuur had de uiteindelijke brij een pH 4,2 en deze week in wezen niet af van die van de met aluin gecoaguleerde brij.

10 In onderstaande tabel zijn de maaltijden, ontwatertijden, CSF-waarden, veldikte, dichtheid en droge treksterkte van alle vellen van de genoemde drie vergelijkende proeven vermeld.

7810366

7810366

Tabel A

Vel	Maal- tijd sek.	Beschrijving additief(ven)	CSF- waarde	Ontwater- tijd, sek.	Veldikte mm	dicht- heid	Droge trek- sterkte kPa
1	30	geen	760	6	0,58	0,655	7420
2	60	"	730	6	0,58	0,664	8800
3	300	"	640	8	0,56	0,707	15100
4	600	"	520	12	0,21	0,748	23400
5	30	met alyin gecoagu- leerd bindmiddel (40% toegevoegd)	740	6	0,74	0,631	10500
6	60	"	730	6	0,66	0,719	13900
7	300	"	630	8	0,58	0,795	23800
8	600	"	560	10	0,56	0,844	29700
9	30	0,2% polykationogeen * bindmiddel (40% toe- voegsel) 0,2% polyanio- nogeen	770	5	0,71	0,739	15600
10	30	0,2% polykationogeen ** bindmiddel (40% toe- voegsel) 0,2% polyanio- nogeen	660	6	0,68	0,735	30400

* Copolymeer van 65 gew.% gecombineerd butadiëen-1,3-en 35 gew.% acrylonitril;

** met warmte reactief copolymeer van n-butylacrylaat en acrylamide

Uit deze gegevens blijkt, dat wanneer zonder bindmiddel voldoende is gemalen om een vel papier met goede droge treksterkte te verkrijgen, de ontwatertijden aanzienlijk langer zijn geworden, hetgeen erop duidt, dat het waarschijnlijk is, dat de ontwatering in het zeefgedeelte van een bepaalde papiermachine minder volledig is, hetgeen een grotere belasting voor de droogrollen betekent. Met een met aluin gecoaguleerd bindmiddel is er minder sprake van deze kans, maar is de maaltijd nog steeds groot. Wanneer het ionische coagulatiesysteem van de uitvinding wordt gebruikt, is de maaltijd ten opzichte van de bekende coagulatie met aluin tot de helft of minder teruggebracht met hetzelfde bindmiddel. Bijzonder belangrijk is hetgeen uit Nr. 10 blijkt, waar een verbeterd of moderner bindmiddel wordt gebruikt; hierbij blijkt, dat een vel papier met een zeer hoge droge treksterkte wordt verkregen bij zeer korte totale maaltijden en met korte ontwatertijd. Uit deze gegevens blijkt, dat de werkwijze van de uitvinding ten opzichte van bekende werkwijzen weinig energie verbruikt.

Voorbeeld II

In dit voorbeeld werd een ander efficiënt reaktief acryl bindmiddel van het type, zoals in voorgaand voorbeeld toegepast, bij verschillende ladingen gebruikt om aan te tonen, dat met de werkwijze van de uitvinding en met toepassing van dezelfde polykationogene en dezelfde polyanionogene additieven als in voorgaand voorbeeld, zij het in andere molaire hoeveelheden, minder bindmiddel kan worden gebruikt. De als beschreven bekende werkwijze werd gebruikt, alleen werden de hoeveelheden van de bestanddelen op de hieronder vermelde wijze gevarieerd. In deze proeven werd ongebleekte Southern kraftpulp gebruikt.

78 10366

7810366

Tabel B

Vel	11	12	13	14	15	16	17
Polykationogene additief (5%-ige opsl.), gew.%	2,86	2,86	5,71	5,71	4,29	2,86	1,43
* bindmiddel (40% totaal vast stof), gew.%	20	30	30	40	30	20	10
Polyanionogene additief (5%-ige oplossing), gew.%	0,286	0,286	0,286	2,86	2,14	1,43	0,71
<u>Gewichtsverhoudingen</u>							
Polykationogene/polyanionogene additief	10/1	10/1	2/1	2/1	2/1	2/1	2/1
Polykationogene additief/ vaste bindmiddelstoffen	0,143	0,095	0,190	0,143	0,143	0,143	0,143
<u>Resultaten</u>							
Gew.% witwater verlies	31,3	34,9	17,7	13,6	28,4	29,6	24,2
Veldichtheid, per ft. ³	0,68	0,68	0,68	0,68	0,68	0,68	0,68
Droge treksterkte, kPa	0,750	13600	19800	46600	25600	20800	13300
% rek	4,2	5,4	7,5	9,3	8,1	6,9	4,8

* een met warmte reactieve acryllatex "Hycar 2600 x 264", bestaande uit een copolymeer van ethylacrylaat en een acrylamide monomeer, gemaakt door The BF Goodrich Company, Chemical Division, Cleveland, Ohio.

Uit de gegevens van tabel B blijkt een droge treksterkte van circa 14000 kPa verkregen te zijn bij een hoeveelheid bindmiddel van slechts 20 gew.% droge latex vaste stoffen ten opzichte van het droge gewicht aan vezels, dat wil zeggen een besparing van 50 gew.% bindmiddel ten opzichte van het butadieen/acrylonitril bindmiddel, zoals in voorgaand voorbeeld werd gebruikt. Uit dezelfde gegevens blijkt, dat een zeer hoge droge treksterkte van circa 21000-46600 kPa werd verkregen in vellen, die de meer gebruikelijke hoeveelheden van 30-40% bindmiddel bevatten en dit was het geval bij een lagere kwaliteit pulp dan in voorgaand voorbeeld werd gebruikt. Uit de gegevens blijkt ook, dat bij een doelmatige bijstelling van de gewichtsverhoudingen tussen polykationogene additief en polyanionogene additief witwaterverliezen tot zeer lage waarden kunnen worden teruggebracht, omdat geringere verliezen door de lagere verhoudingen worden begunstigd.

Voorbeeld III

In dit voorbeeld werden de polykationogene quaternaire zouten van allerlei homopolymeren en copolymeren van epichloorhydrine onderzocht; deze waren bereid met trimethylamine (TMA) of piperidine als quaterniseringsmiddel. Ook werd een quaternair zout van dimethylaminoëthylmethacrylaat, dat met ethylchloride in reactie was gebracht, ter vergelijking gebruikt. De in alle gevallen gebruikte pulp was dezelfde als in voorbeeld II gebruikt; de hoeveelheid ervan was 5,71% bij een gewichtsverhouding van 1:1 tussen polykationogene additief en polyanionogene additief. Het gebruikte bindmiddel was het in voorbeeld I gebruikte reaktieve acryl bindmiddel "Hycar 2600 x 210".

7810366

Tabel C

Vel	Polykationogene additief	CSF- waarde	Dikte, mm	Dichtheid gram/cm ³	Droge trek- sterkte kPa	Witwater verlies, %
18	* Copolymeer-piperidine	720	0,66	0,66	18500	21.1
19	* Copolymeer-TMA	690	0,66	0,69	23400	19.5
20	Homopolymeer-piperidine	800	0,66	0,70	19500	41.4
21	Homopolymeer-TMA	780	0,64	0,77	23400	15.9
22	** Homopolymeer-piperidine	800	0,56	0,66	13500	28.4
23	Epichloorhydrine Monomeer gereageerd met TMA	700	0,66	0,57	4100	59.1
24	*** DMAEMA/stearyl methacry- laat copolymeer-ethylchloride	800	0,66	0,70	22700	21.3

* copolymeer van 65 gew.% epichloorhydrine en 35 gew.% ethyleenoxyde

** lager in molekulairgewicht, dat wil zeggen <

*** DMA EMA betekent dimethylaminoethylmethacrylaat.

Uit deze gegevens blijkt zeer duidelijk, dat de kationogene additief polymeer en niet monomeer van aard moet zijn. Uit de gegevens blijkt ook, dat er tussen elk van beide tertiaire monoaminen, die als quaterniseringsmiddel zijn gebruikt of tussen de homopolymeer- en copolymeervormen van epichloor hydrinepolymeren geen duidelijk verschil bestaat. Voorts is het quaternaire zout van het copolymeer van dimethylaminoëthylmethacrylaat en stearylmethacrylaat een polykationogene additief, die in efficiëntie gunstig afsteekt bij de gequaterniseerde epichloorhydrine polymeren.

Voorbeeld IV

In dit voorbeeld werd een aantal experimentele polykationogene additieven van de uitvinding bij een gehalte van 0,57 gew.% onderzocht en de vellen werden vergeleken met degene, die gemaakt waren met verscheidene polykationogene papieradditieven uit de handel, die volgens de aanwijzingen van de fabrikant aan de pulprij werden toegevoegd. Waar een bindmiddel werd gebruikt, was dit hetzelfde reactieve acryl bindmiddel als in voorbeeld I werd gebruikt en in alle gevallen werd dit laatste in een hoeveelheid van 30% toegevoegd. Waar gebruikt, werd in alle gevallen 5,7 gew.% van de polyanionogene additief van de voorgaande voorbeelden gebruikt. In alle gevallen was de maalduur 30 seconden.

7810366

Tabel D

Vel	Polykationogene additief	Brookfield viskositeit bij 60 omw/min en 0,5% droge stof van polykationo- gene additief	CSF- waarde	Dicht- heid, g/cm ³	Droge trek- sterkte kPa	Verlies aan droge stof in witwater, gew. %
25	Nr. 1	17.0	770	0,63	9200	17.7
26	Nr. 2	22.5	780	0.66	16500	5.9
27	Nr. 3	5.0	790	0.68	15200	5.2
28	Nr. 4	5.5	790	0.67	12400	11.8
29	Nr. 5	5.0	800	0.54	7000	17.7
30	*Accurac 24	40.0	770	0,56	5300	31.2
31	**Accurac 27	29.5	780	0.55	5300	41.2

Nr. 1: epichloorhydrine/ethyleenoxide copolymeer, met TMA 2 uur bij 90°C in reactie gebracht;

Nr. 2: soortgelijk aan nr. 1, maar slechts 1 uur bij 70°C met TMA in reactie gebracht;

Nr. 3: homopolymeer van DMAEMA, met ethylbromide in reactie gebracht;

Nr. 4: 50/50 copolymeer van DMAEMA en methylemethacrylaat, met ethylbromide in reactie gebracht;

Nr. 5: 70/30 copolymeer van DMAEMA en met methylemethacrylaat, met ethylbromide in reactie gebracht

* "Accurac 24", door American Cyanamid gemaakt;

** "Accurac 27" door American Cyanamid gemaakt.

Uit de gegevens blijkt, dat een polykationogene additief, die zonder bindmiddel of een polyanionogene additief wordt gebruikt, zeer slechts resultaten geeft en hoge verliezen aan witwater oplevert. Ook blijkt, dat van de aminoacrylaat polymeren het homopolymeer het beste is en dat niet meer dan 50% van het aminoacrylaat monomeer kan worden vervangen door een niet-amino monomeer. Alle polykationogene additieven 1 tot en met 5 leverden geringe verliezen aan witwater op.

Voorbeeld V

In dit voorbeeld werd de werkwijze van de uitvinding gebruikt voor het maken van papier uit een keramische vezel, die onder de naam "Fiberfax" door Carborundum Inc. in de handel wordt gebracht. Cirka 70 gram van de vezel werd in water in een Waring-menger volgens de beschreven standaardmethode gemalen. Het produkt was een dik los vel met een dikte van 2,5 mm, dat goed een geheel vormde en van het type was, zoals in convertors voor auto's wordt gebruikt.

7810366

7810306

Tabel E		Controle				
Vel		A	B	C	D	E
1. "Fiberfax"		← 70 gram →				
2. * 5%-ige polykationogene oplossing, gram		0.05	0.15	0.1	0.1	0.1
3. ** bindmiddel, gram		← 20 gew.% toegevoegd →				
4. *** 5%-ige polyacrylzuur-oplossing, gram		0.25	0.75	1.0	0.50	0.50
Resultaten						
Dikte, mm		2.64	2.80	2.64	2.76	2.62
Dichtheid, gram/cm ³		0.28	0.28	0.30	0.28	0.31
Droog treksterkte, kPa		0.6	154	21.8	27.5	40.9

* zelfde TMA quaternaire zout van copolymeer uit 65 gew.% epichloorhydrine en 35 gew.%

ethyleenoxide als in voorgaande voorbeelden;

** zelfde reaktieve acryl bindmiddel als in voorbeeld I;

*** zelfde als in voorgaande voorbeelden.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het vervaardigen van papier met behulp van de "Wet-laid" methode uit vezels met neutrale of anionogene aard, waarbij in de hollander een latex van polymeer bindmiddel wordt toegevoegd, met het kenmerk, dat aan de vezel in de hollander tenminste drie polymere additieven in de onderstaande volgorde worden toegevoegd: (1) een waterige oplossing of dispersie van een polykationogeen hydrofiel, in water oplosbaar of dispergeerbaar quaternair zout van een polymeer, dat aan polymeer gebonden quaterniserende groepen, behorende tot halogenide- en monoaminogroepen, bevat; (2) een bindmiddellatex en (3) een waterige oplossing van een polyanionogeen hydrofiel, in water oplosbaar polymeer, behorende tot de carbonzuur-, en alkalimetaal-, ammonium- en aminezoutvormen van een gepolymeriseerd acrylzuur, waarna de ontstane, bindmiddel bevattende, lading in een vel wordt omgezet en het vel wordt gedroogd, zodat papier wordt verkregen.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat voorts de additief van trap (1) een quaternair zout is, ontstaan door reactie van een polymeer, dat 50-100 gew.% van een gecombineerd epihalogeenhydrine en tenhoogste 50 gew.% van een gecombineerd alkyleenoxyde met 2-8 koolstofatomen per molecuul bevat, met 1-25 mol van een tertiair monoamine per mol kan polymeer gebonden halogeen in het polymeer.

3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat voorts de additief van trap (1) een quaternair zout is, ontstaan door reactie van een organohalogenide quaterniseringsmiddel en een polymeer van een monoaminoalkanolester van een acrylzuur en dat in het laatst genoemde polymeer niet meer dan 50 gew.% van de ester is vervangen door een niet-amino monovinylideen monomeer.

4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat voorts de additief van trap (1) een gequaterniseerd zout is, ontstaan door reactie van een polymeer, dat circa 60-100 gew.% gecombineerd epichloorhydrine en tenhoogste circa 40 gew.% gecombineerd ethyleenoxyde bevat, met 1-25 mol van een tertiair monoamine per mol gecombineerd chloor in het polymeer, waarbij de additief van trap (2) circa 10-50 gew.% (als droge stof) ten opzichte van het droge gewicht van de vezel in de lading uitmaakt en de

7810366

additief in trap (3) polyacrylzuur met een gemiddeld molekulairgewicht van 10000-20000 is, waarbij de additieven in trap (1) en (3) elk in een hoeveelheid van 0,05-7 gew.% (als droge stof gerekend) ten opzichte van het droge gewicht aan vezel in de lading worden toegevoegd.

5. Papier, vervaardigd onder toepassing van de werkwijze volgens een der voorgaande conclusies.

4
7810366

27

Verbetering van errata in de beschrijving behorende bij de octrooiaanvraag
no. 78.10366 Ned. voorgesteld door aanvrager dd. 1 november 1978

Blz. 20, tabel C: voorlaatste regel: de zinsnede ", dat wil zeggen <"
schrappen.

IJff/IH

78 10366