



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **178668**

(13) B

(51) Int Cl⁶ D 21 H 17/05, 23/02

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	892553	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	20.06.89	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	20.06.89	(30) Prioritet	21.06.88, IT, 41627/88
(41) Alm. tilgj.	22.12.89		
(44) Utlegningsdato	29.01.96		

(71) Patentsøker	Exxon Chemical Patents Inc, 200 Park Avenue, Florham Park, NJ 07932, US
(72) Oppfinner	Francesco Malatesta, Roma, IT
(74) Fullmektig	Bryns Patentkontor AS, Oslo

(54) **Benevnelse** Fremgangsmåte for liming av papir og lignende produkter

(56) **Anførte publikasjoner** NO B 169906
US Re. 29960

(57) **Sammen drag** Limingsforbindelser, spesielt cykliske syreanhydrider, blir anvendt alene eller i oppløsning med ikke-vandig protisk og/eller protiske oppløsningsmidler for å masse-lime celluloseprodukter så som papir, papp, kartong og lignende cellulose- og syntetiske fiberprodukter. I en foretrukket utførelsesform blir de cykliske syreanhydridene eller oppløsningene derav i inerte oppløsningsmidler ført inn i våt-enden av papi maskinen ved en posisjon hvor papi oppslemmingen er i en sterk turbulent tilstand slik at de øyeblikkelig blir homogenisert og omsatt med cellulosemassen.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for å lime papirprodukter avledet fra vannbaserte cellulosefiberholdige papirmasser tilpasset for å danne en papirbane.

5 Papir, papp, kartong og andre lignende produkter blir produsert ved først å dispergere cellulose eller syntetiske fibre i store mengder vann, og dispersjonen blir deretter sendt til en maskin for produksjon av papir hvor vannet blir fjernet for å danne den kontinuerlige papirbanen.

10

Ifølge naturen til fibrene, papirtype eller papp som skal bli produseres osv., blir produktet behandlet med forskjellige kjemikalier som kan bli injisert inn i den vandige dispersjonen til fibrene. En bestemt behandling som er felles
15 for de fleste papirproduksjonsprosessene er liming.

20

Liming av papir er velkjent, idet to vanlige limingsmaterialer er alkylketendimerer og alkenylsuksiniske anhydrider. Disse produktene blir generelt anvendt i emulsjonsform som
20 for eksempel beskrevet i japanske patentpublikasjoner 62-231099; 61-146896; 61-160495; 52-25102; 60-20905. Foreliggende oppfinnelse omfatter liming generelt, men vedrører spesielt liming med alkenylsuksiniske anhydrider.

25

GB-patent 1492104 beskriver anvendelse av polyoksyalkylenalkyl eller arylalkyletere, eller de korresponderende mono- og diesterderivatene for å produsere emulsjoner av cykliske syreanhydrider med lav tilførsel av skjær-energi. Slike emulsjoner blir anvendt for intimt å dispergere anhydridene
30 inn i celluloselageret for å produsere papir. Limings-emulsjonen kan bli produsert in situ innenfor celluloselagrene, eller før innføringen inn i celluloselaget. Emulsjonene blir fortrinnsvis preparert i nærvær av kationiserte stabilisatorer så som kationiserte stivelser, polyaminoetylakrylatharpikser, polyamidharpikser med frie aminogrupper, reagert eller ikke-reagert med epiklorhydrin
35 osv.

Hovedfunksjonen til disse kationiske stabilisatorene er å lade emulsjonspartiklene positivt, og dette fremmer absorpsjonen derav ved Coulomb-tiltrekning på den negativt ladede overflaten til cellulosefibrene.

5

Anvendelse av nitrogen- og/eller oksygen-inneholdende emulgeringsmidler for å produsere emulsjoner av cyklisk syreanhydridemulsjoner i nærvær av kationiske stabilisatorer, med en lav skjærenergitilførsel, blir vanligvis utført ved anvendelse av en konsentrasjon på 2,0 til 10,0% emulgeringsmiddel basert på anhydridet. Dermed blir vanligvis 1 til 5 deler kationisk stabilisator anvendt for 1 del anhydrid.

15 De tilveiebragte emulsjonene er kjemisk ustabile i vann. En konsekvens av dette, er at emulsjonspartiklene med sub- μm blir raskt hydrolysert. Derimot mangler emulsjonspartikler med diameter over 3-4 μm , med for lave overflate-til-masseforhold nok Coulomb-tiltrekning til at de raskt blir avsatt på cellulosen og dermed forblir suspendert i prosessen man har anvendt for produksjon av papiret.

20

De blir dermed resirkulert kontinuerlig med prosessvannet, og blir til slutt hydrolysert, hvilket ikke bare forspiller limingsforbindelser, men forårsaker kjøringsproblemer i papirmaskinen. Denne emulsjonsbaserte limingsteknologien produserer videre dårlig limt papir forårsaket av nyfuktingsfenomener forårsaket av emulgeringsmidlet, lavt utbytte av liming og skumming.

30

Nyfukting skyldes nærværet av gjenværende emulgeringsmiddel i det cycliske syreanhydridet absorbert på cellulosefibrene overflate. Emulgeringsmidlets polare grupper, spredd over overflaten av anhydridpartiklene, tiltrekker vann til overflaten og favoriserer dermed anhydridhydrolyse i steden for reaksjonen derav med hydrokysygruppene i cellulosen.

35

Tilstedeværelse av gjenværende emulgeringsmiddel på det ferdige papiret danner uønsket affinitet for vann i papiret, og som følge av dette reduksjon av hydrofob karakter i papiret produsert ved liming. Disse vanskelighetene blir ikke fjernet ved redusering av emulgeringsmiddelkonsentrasjonen til under 1,0% basert på anhydridet, og ved anvendelse av blandere med høy skjæreenergi i nærvær av 1-5 deler av en kationisk stabilisator for 1 del anhydrid. Selv ved anvendelse av turbintypeblandere (roterende i området 10.000 til 20.000 rpm) er det vanskelig å kontrollere partiklenes diameterdistribusjon på under- μ m-områdene og 3-4 μ m-områdene. Anhydridmolekylvekten og strukturen til alkenylkjeden derav har liten innvirkning på adferden ovenfor.

Høy-skjæremulgeringsteknikker basert på turbinpumper med tilførsel-utførseltrykkfall så høye som 8-10 kg/cm² er nødvendig for å tilveiebringe emulsjonspartikkeldiameterdistribusjoner for det beste limningsresultat. Derimot er emulsjoner produsert med høy skjærpåvirkning kjennetegnet ved dårlig stabilitet, og de pleier å komme raskt ut av fasen.

Produsering av papir, med anvendelse av cyklisk syreanhydridemulsjon for liming, krever en viss mengde ytterligere kunnskaper som vanligvis ikke er tilgjengelige innenfor papirindustrien, samt ekstra forsiktighet. Driftskostnadene er også høyere, og skumming kan forårsake problemer.

Skum inneholdende stor luft-væske-grenseflate favoriserer avdamping av de resirkulerte væskene med dannelselse av fettavleiringer både på papiret og i vannresirkulerings-tanken. Dette kan også forårsake kjøreproblemer i papirmaskinen. Mere hyppig vask kan være nødvendig, og dette avbryter prosessen og øker produksjonskostnadene. Et ytterligere trekk som virker negativt inn på kostnadene, er representert ved anvendelse av emulsjonens kationiske stabilisatorer.

Et antall problemer som oppstår i papirindustrien ved anvendelse av emulsjoner av cykliske syreanhydrider ved liming av papir, er beskrevet i:

5 1987 Sizing Short Course, April 8-10, Atlanta, Ga, TAPPI Press 1987.

1985 Alkaline Papermaking, April 17-19, 1985, Denver, CO., TAPPI Press 1985, ISSN 0738-1190.

10

Til tross for at liming av papir kan bli oppnådd ved anvendelse av emulgerte reaktive syntetiske produkter, er ulempene avfallene fra limingsforbindelsene forårsaket av hydrolyse, dårlig limt papir forårsaket av ny-fuktingsfenomen-
15 menter, lavt utbytte ved liming, skumming, fett-avleiringsdannelser i vannresirkuleringstanken og problemer ved kjøring av papirmaskinen.

I tillegg er papirproduksjonsprosesser basert på liming med
20 emulgerte produkter mindre økonomisk på grunn av:

- nødvendigheten av emulgeringsmidler og emulsjonens stabilisatorer.
- stor anvendelse av limingsforbindelser for å
25 kompensere for de lavere utbyttene ved liming, som er et resultat fra hydrolyse av limingsforbindelsene og den mindre hydrofobe karakteren til papiret.
- nødvendigheten av oftere vasking som medfører et øket antall prosessavbrytelser.
- 30 - nødvendigheten av turbinpumpe med høy skjær-
påvirkning.

Hovedhensikten med foreliggende oppfinnelse er å redusere eller eliminere de tekniske og kostbare problemene assosiert
35 med papirliming med emulgerte limingsforbindelser, spesielt de som er basert på cyklisk syreanhydrider.

Et mål ifølge denne oppfinnelsen er å utvikle en fremgangsmåte for å kontakte limingsforbindelsene og celluloselagre som nøyaktig og med reproduserbarhet forutbestemmer kontakttiden og partikkeldiameteren til limingsforbindelsene som en funksjon av andre relevante prosessparametre (bl.a. cellulosestype, freeness graden til papirlagre, mineralstofftype temperaturen av tørkingsseksjonen o.s.v.).

Et annet mål er å utvikle en fremgangsmåte for å kontakte den syntetiske limingsforbindelsen med celluloselagre som reduserer hydrolyse av limingsforbindelsen i løpet av residensperioden derav i prosessvannet.

Det er også ønskelig at fremgangsmåten for å kontakte den syntetiske limingsforbindelsen med celluloselagre lett kan bli tilpasset eksisterende fabrikker som produserer papir, kartong osv.

Dette oppnås ifølge oppfinnelsen ved en fremgangsmåte for å lime papirprodukter avledet fra vannbaserte cellulosefiberholdige papirmasser tilpasset for å danne en papirbane, kjennetegnet ved følgende:

- (1) behandling av en vannoppslemming av en papirdannende masse av cellulosefibere med et kationiserende middel for å danne en kationisert papirdannende masse;
- (2) tilvelebringelse av et ikke-emulgert limemiddel reaktivt med cellulose bestående vesentlig av rent, flytende reaktivt limemateriale eller ureaktivt limemateriale oppløst i et inert, vannfritt, vannoppløselig, organisk, protisk eller aprotisk oppløsningsmiddel, idet nevnte reaktive limemateriale omfatter minst an andel valgt fra acylhalogenid, cyklisk syreanhydrid, alkylketondimer, isocyanat, alkylaminoklorid, karbonsyreklorid, klorsulfonsyreamid og klorfosforsyreamid;

- (3) kontakting og påføring av limemidlet på minst en del av fiberoverflaten til nevnte kationiserte papirdannende masse:
- 5 (a) før, i løpet av eller etter dannelsen av den kationiserte papirdannende massen til en papirbane; og
- (b) med fine dråper ikke-emulgert spray av nevnte limemiddel i et tidspunkt og på en måte som er tilstrekkelig for å tilveiebringe absorpsjon i 10 fibre i nevnte papirdannende masse, av minst 0,005 vekt-% ikke-emulgert limemateriale basert på vekten av tørre cellulosefibere; og
- (4) omsetning av limemateriale påført i henhold til (3) med cellulosefibre fra papirdannelsesmassen, og 15 eventuelt
- (5) tilsetning til de papirdannende masser av mineralstoffer og/eller flokkuleringsmidler.

20 Den kationiserte oppslemmingen blir vanligvis behandlet med mineralstoffer før blanding med limet.

Ytterligere fordeler ved anvendelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen vil fremgå av den detaljerte beskrivelse av noen prosessstrinn som er nødvendige. Slike prosessstrinn er 25 beskrevet for å forklare oppfinnelsen.

Ifølge den foretrukne fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen blir den reaktive syntetiske limingsforbindelsen kontinuerlig dispergert i form av fine dråper inn i våt-enden av papirmaskinen, fortrinnsvis på steder hvor cellulosemassevanneoppslemmingen er under høy turbulens, for å tilveiebringe rask og 30 fullstendig kontakt mellom limforbindelsen og papirlagret.

Om nødvendig kan turbulensen bli kontrollert ved tilveiebringning av skvulpeplater og rørere ved strømming av 35 oppslemming.

Limforbindelsesdispersjonen blir hensiktsmessig tilveiebragt med et 360° sprayingsmunnstykke, nedsenket i papirlagret, som produserer dråper med forutbestemte dimensjoner og en forutbestemt partikkeldiameterdistribusjon. Munnstykketypen for spraying og vinkelen ved spraying kan bli forandret, avhengig av papirmaskintypen og av stedet innenfor papirmaskinen, hvor den vil bli plassert for å oppnå best resultat. Antall munnstykker for spraying som blir anvendt kan velges ifølge papirmaskintypen og papirtypen eller papirproduktet som blir produsert.

Den reaktive syntetiske limforbindelsen kan bli avgitt til spraymunnstykket med et trykkbelastet rørsystem. Trykket ved spraying kan dannes ved hjelp av doseringsmikropumpe. Alternativt kan forbindelsen avleveres til munnstykket for spraying fra lagringstanker som er trykkbelastet med en inert tørr gass, og forbindelsen kan bli dosert med kalibrerte mikroventiler.

Lagringstankene, rørsystemet, munnstykkene, ventilene og doseringsmikropumpene kan innstilles ved en temperatur med vann ved valgte temperaturer for å unngå doseringsproblemer ved den rådende lave hastigheten av behandlingen forårsaket av temperaturvariasjoner i doseringsenheten.

Temperatursetting er av spesiell interesse for å tilveiebringe bestemte viskositetsverdier i limforbindelsen for å produsere dråper med forutbestemte diametere ved anvendelse av munnstykke for spraying. Viskositetskontrollen bør bli et vesentlig trekk hvis reaktiv limforbindelse, fast eller meget viskøs ved romtemperatur, blir anvendt. Dette kan være tilfelle med cykliske anhydrider substituert med palmityl (eller tyngre) eller lineære i stedet for forgrenede grupper eller anvendelse av alkylketendimerer.

Limprodukt-trykkbelastningen i lagringstanken kan bli tilveiebragt ved, eller omtrent, romtemperatur, med tørkede

gasser så som luft, nitrogen, argon, metan, propan, butan, klor, fluor, hydrokarboner, karbondioksyder og nitrogenprotoksyd. Noen av de nevnte gassene er oppløselige i de reaktive limforbindelser ved lagringstemperaturen.

5

Absorpsjonen av limforbindelsesdråpene på cellulosefibrene blir lettet ved den kationiserende behandlingen som fibrene har gjennomgått, enten fortløpende eller i papirmasseprepareringsrørene. Slik kationisering er en standardteknikk ved
10 papirproduksjon for å favorisere retensjon av våt-styrkeharpikser, mineralladninger osv. som ellers for en stor del ville gå tapt. Kationisering blir generelt utført med langkjedede fettaminer, syntetiske polymerer inneholdende aminer, kationisk modifiserte stivelser, polyamidaminharpikser og
15 andre kationiserte produkter. Vanligvis blir 0,2 til 3,50 vekt-% av det kationiserende midlet basert på vekten av tørr fiber anvendt.

Kontakttiden med prosessvannet til den reaktive syntetiske
20 limforbindelsen i dispergert dråpeform er veldig liten, avhengig av turbulensen til maskinens våt-ende, og av den kationiserende behandlingen av cellulosefibrene. Disse faktorene kan bli variert som ønsket, helt til høye avleiringshastigheter av limdråpene på fibrene blir oppnådd.

25

Den kombinerte virkningen av ekstremt lav kontakttid med prosessvannet og den naturlige hydrofobisiteten til limforbindelsen forhindrer den hydrolytiske degraderingen derav og det resulterende avfallet. Ved å redusere dråpediameteren
30 til svært lave verdier, kan interaksjonene med cellulosefibrene og absorpsjonen av limforbindelsen forbedres, og dette øker limingsutbyttet til et nivå over det som kan bli oppnådd ved den for tiden tilgjengelige emulsjonsteknologien.

35 I en annen fremgangsmåte for å gjennomføre denne oppfinnelsen blir oppløsningen av visse gasser så som metan, propan, butan, klorfluorhydrokarboner, karbondioksyd osv. i den

syntetiske limforbindelsen sprayet i form av fine dråper direkte inn i våtenden av papirmaskinen eller på det dannede papirnettet før maskintørkingsseksjon eller i limpressen.

- 5 Munnstykket(stykkene) eller en lignende anordning, koblet med et trykkbelastet rørsystem til lagringstanken inneholdende limingsforbindelsesoppløsningen, kan bli anvendt for å dispergere limingsforbindelsesoppløsningene inn i cellulosevannoppslemmingen. Gassen fordampes ut av systemet, eller
10 blir oppløst av prosessvannet som favoriserer dråpedispersjon uten å påvirke papirproduksjonsprosessen på noen annen måte.

- En annen viktig funksjon til den oppløste gassen er å
15 beskytte overflaten av dråpene fra vannets hydrolytiske virkning, og å produsere in situ en fin overflate på dråpene i løpet av avdamping av gassen eller oppløsning derav inn i prosessvannet. Når dråpeproduksjonen oppstår i luft, ifølge en av de foretrukne fremgangsmåtene, blir gassen som er løst
20 opp i limingsforbindelsen, direkte avdampet inn i atmosfæren.

- Forskjellige gass-limingsforbindelsessammensetninger kan bli anvendt. En foretrukket sammensetning kan bli bestemt eksperimentelt på grunn av at den kan avhenge av type av
25 papir som blir produsert i en gitt maskin og av prosessparametrene. Generelt kan oppløst gasskonsentrasjon være i området 20-50% på limingsforbindelsen til tross for at det av økonomiske grunner er foretrukket at gasskonsentrasjonene blir holdt i et område på 1-19% hvis kostnadsfaktoren er
30 svært viktig. Limingsforbindelsesgassoppløsningene kan også bli tilveiebragt ved på forhånd å blande gasstyper med lav og høy oppløselighet i limingsforbindelsen, så som nitrogen og karbondioksyd, nitrogen og metan.

- 35 I en annen fremgangsmåte blir den reaktive syntetiske limingsforbindelsen først løst opp i et vannfritt, aprotisk, vannoppløselig inert oppløsningsmiddel. Oppløsningen blir

sprayet med ett eller flere munnstykker som fine dråper direkte på vann-celluloseoppslemmingen i våtenden til papirmaskinen. I dette tilfellet blir det inerte oppløsningsmidlet løst opp av prosessvannet som dermed beskytter de reaktive limingsforbindelsesdråpene fra vannets hydrolytiske virkning og danner in-situ en fin overflate i nærvær av cellulose.

Tilstedeværelse av inerte gasser løst opp i det aprotiske oppløsningsmidlet, som spesifisert ovenfor, f.eks. karbon-dioksyd, er også krevet i denne prosedyretype.

Eksempler på nyttige aprotiske forbindelser omfatter ketoner, estere, etere, aromatiske og alifatiske hydrokarboner (for eksempel aceton, metyletylketon, acetonylaceton, metylacetat, etylenglykoldiacetat, dioksan osv.). Et område av oppløsningsmiddelkonsentrasjoner i oppløsningene med limingsforbindelsen kan komme i betraktning. Den foretrukne sammensetningen vil bli bestemt ifølge eksperimenter avhengig av prosessparametrene. Kostnadsbetraktningene indikerer at oppløsningsmiddelkonsentrasjoner i området 1-19% er foretrukket i forhold til konsentrasjoner i området 20-50% eller høyere. Også for å unngå akkumulasjon av oppløsningsmidlene i vannresirkuleringssystemet.

I en annen foretrukket fremgangsmåte for å muliggjøre oppfinnelsen, blir den reaktive limingsforbindelsen løst opp i en vannfri, protisk, vannoppløselig forbindelse rett før den blir sprayet og overført til fine dråper.

Foretrukne konsentrasjoner av det protiske vannfrie oppløsningsmidlet med den reaktive limingsforbindelsen er som tidligere beskrevet når det gjelder aprotiske oppløsningsmidler. Klasser av slike oppløsningsmidler omfatter alkoholer, eteralkoholer, esteralkoholer (f.eks. metylalkohol, etylalkohol, 2-butoksyetanol, etylenglykol-monoacetat, 2-(2-butoksyetanol)) osv.

Etter tilsetting av limingsforbindelsen til papirmassen i våt-enden til papirmaskinen i konsentrasjonsområdet på 0,005-2,0 vekt-% på tørrfibrene, blir papirbanen tørket ved oppvarming til temperaturer i området 90-120°C, som dermed
5 favoriserer reaksjonen mellom den reaktive limingsforbindelsen og hydroksylgruppene til cellulose. Dette kan bli utført av de oppvarmede sylindrene som også tilveiebringer det nødvendige trykket for å impregnere papirbaneoverflaten og tykkelsen med den reaktive limingsforbindelsen.

10 I henhold til en alternativ fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen, blir den syntetiske limingsforbindelsen sprayet på det dannede papirnett med én eller flere munnstykker med små sprayvinkler. De kan sprayeres i retning av én side av
15 papirbanen, eller på den motsatte siden eller på begge sider samtidig.

Med denne teknikken kan sprayingen bli utvidet til hele overflaten av papirbanen eller bli begrenset til noen deler
20 av overflaten, enten når det enda er vått eller i limingspressen, eller på begge stedene.

Ved spraying i limpresse, bør de endelige tørkingssylindrene anvendt for å tørke papiret utøve nok trykk og oppnå en
25 temperatur som er høy nok for å sikre både impregneringen ved limingsforbindelsen til papirvåttykkelsen og reaksjonen med hydroksylgruppene til cellulose.

Når limingsforbindelsen blir tilført limingspressen, kan konsentrasjonen derav nå verdier over 2 vekt-% av tørre
30 fibre. Høyere konsentrasjoner er mulige ved konsekvenser på kostnadene.

Når det gjelder limingspressebehandlingen må de oppvarmede
35 sylindrene være ved temperatur og trykknivåer som er høye nok for å favorisere reaksjonen mellom limingsforbindelsen og cellulosens hydroksylgruppe.

En viss tidsperiode vil være nødvendig for å oppnå en slik reaksjon når limingsforbindelseskonsentrasjonen er i høyere områder.

- 5 Foretrukne syntetiske reaktive limingsforbindelser er cycliske syreanhydrider med den generelle formel



- 15 hvor R_1 er en organisk hydrofob hydrokarbylgruppe. Mere foretrukket er de flytende cycliske syreanhydrider hvori R_1 er en C_8 - C_{16} -alkenylgruppe med forgrenet kjede.

- 20 Typiske eksempler på cellulose som kan bli behandlet med limingsforbindelsene er avledet fra løvved og barved, bleket eller ikke bleket, semi-kjemisk, slepet og kombinasjon derav. Syntetisk rayon eller regenererte cellulosefibre kan også bli anvendt samt avfallspapir og kartong.

- 25 Foreliggende oppfinnelse kan bli anvendt på hvilke som helst limingsmaterialer, eksempler omfatter acylogenhallider, cycliske syreanhydrider, alkylketendimerer, isocyanater, alkylaminoklorider, ureaderivater, karbonsyreklorider, klorsulfonsyreamidier og klorfosforsyreamidier, så som de beskrevet i 1987 Sizing Short Course Reference, nevnt
- 30 ovenfor. Når materialene er faste, kan det være nødvendig å tilsette dem som oppløsninger.

Følgende eksempler illustrerer foreliggende oppfinnelse.

Cellulosevannoppslemming for å produsere håndtørklær
ble fremstilt ved anvendelse av følgende trinn.

5 A) Bleket cellulosefosfat 34-36°SR (60% løvved, 40% bar-
ved) blir oppslemmet i springvann ved 21,3 g/l. 470 g av
oppslemmingen blir behandlet med opptil 0,5 vekt-% kationi-
sert potetstivelse med opptil 0,25% sulfathydrert aluminium,
omrørt ved 300 RPM og deretter latt stå uten røring i 10
minutter.

10 B) Stivelsesoppløsningen blir fremstilt ved koking av
50g stivelse i 300 ml vann og deretter fortynnet med kaldt
vann opp til 930 g etterfulgt av fortynning til 0,1% faste
stoffer.

15 C) Etter 10 minutters henstand blir 4570 g behandlet
celluloseoppslemming fortynnet til 4 l til 0,25% cellulose-
konsentrasjon, og pH-en blir justert til 6,80; under omrøring
med en bladrører ved 1000 RPM, blir oppslemmingen på 4 l
20 behandlet med variable mengder av limingsforbindelsene som
undersøkes; når tilsetning av limingsforbindelsen er
avsluttet, blir røringen redusert til 300 RPM og 0,0000-
0,0400% kationisk polyakrylamid blir tilsatt. Omrøring blir
fortsatt i ytterligere 5 minutter og deretter avsluttet.

25 D) Håndtørklær blir fremstilt i en Frank, håndtørkle-
maskin for å tilveiebringe håndtørklær med flatevekt på
omtrent 100 g/m²; håndtørklærne blir tørket i en ovn ved
105°C i 60 minutter. 60 "COBB-bestemmelsene blir utført etter
30 kondisjonering av håndtørklærne i 12 timer ved 22°C og 50%
RH.

E) Alle konsentrasjonene i eksemplene referer til vektor
av tørr cellulose.

35 F) Følgende cykliske anhydrider ble undersøkt som
limingsforbindelser; forbindelse A - suksinisk anhydrid

substituert med en C₁₂-mono-olefinisk kjede, forbindelse B suksinisk anhydrid substituert med en C₁₆₋₁₈monoolefinisk kjede.

5

EKSEMPEL 1

En oppløsning bestående av 25 vekt-deler tørr aceton og 75
10 deler limingsforbindelser A ble fremstilt, tilveiebragt i en flaske og lagret i en nitrogenfylt tørr boks.

Bleket sulfatcellulose tidligere beskrevet blir behandlet og kationisert som tidligere beskrevet i trinn A og B. 0,04 ml
15 acetonoppløsning av limingsforbindelse A blir målt med en mikrosprøyte og injisert som en spray delt inn i fine dråper inn i blandingen dannet i 470 g av celluloseoppslemmingen fortynnet til 4 l som beskrevet i trinn C. Etter injeksjonen ble omrøringen redusert til 300 RPM og 0,0375 deler kationisk
20 polyakrylamid, og 100 deler tørr cellulose ble tilsatt som en vannoppløsning. Omrøringen ble avsluttet etter 5 minutter. Limingsforbindelsen var 0,3 vekt-% basert på tørr cellulose. Håndtørklærne ble fremstilt, tørket og kondisjonert som beskrevet tidligere. 60" COBB-verdiene er F(elt) 20 og W(ire)
25 19, og håndtørklærne hadde en flatevekt på 100 som indikerer god liming.

Fine dråper av limingsforbindelse A, produsert direkte med mikrosprøyten inn i den turbulente celluloseoppslemmingen,
30 blir ytterligere redusert i diameter ved acetonoppløsning i vannet i overskudd. En slik oppløsning produserer videre en fin overflate på dråpene til limingsforbindelsen i nærvær av celluloses kationiserte fiberoverflate som favoriserer avsetning ved Coulomb-tiltrekning og tilnærmet utelukkelse av
35 all kontakt med vannfasen og den derav følgende produkt-hydrolysen.

EKSEMPEL 2

En 50-50 ved vekt, tørr acetonlimingsforbindelse A-oppløsning blir fremstilt, tilveiebragt i en flaske og lagret i en nitrogenfylt tørr boks. Bleket sulfatcellulose av sammensetningen og mengde tidligere beskrevet, blir behandlet og kationisert som tidligere beskrevet i trinnene A og B. 0,06 ml av acetonoppløsningen blir ført inn i celluloseoppslemmingen som beskrevet i eksempel 1. Limingsforbindelse A som ble tilsatt, korresponderer med 0,3 vekt-% tørr cellulose. Håndtørklærne, tørket og kondisjonert som tidligere angitt, har en 60" COBB-verdi på F 17 W 17 som indikerer god liming. Flatevekten var 93.

Dette eksemplet viser at dobling av acetoninnholdet i oppløsningen til den reaktive syntetiske limingsforbindelsen ikke har noen negativ effekt på limingen. Det er blitt bekreftet at aceton er inert, og at funksjonen derav bare kan være begrenset til å danne mindre, ikke-hydrolyserte dråper med en stor kontaktoverflate, som et resultat av oppløsningen derav i prosessvannet.

EKSEMPEL 3

Eksempel 2 ble gjentatt ved de samme betingelsene med unntagelse av at i steden for tilsetting av acetonoppløsningen av limingsforbindelse A, ble 0,03 ml av ren aceton tilsatt. Tilsettingen blir utført ifølge den tidligere angitte teknikken. Håndtørklærne produsert som beskrevet, var fullstendig ulimte som et mislykket forsøk på å måle COBB" 60, tyder på idet papiret ikke hadde noen hydrofob karakter.

Dette eksemplet bekrefter at aceton ikke har noen limingsaktivitet og interferer ikke med papirlimingsprosessen basert på cykliske syreanhydrid.

EKSEMPEL 4

Eksempel 2 blir gjentatt med erstatting av limingsoppløsningen med en 50% oppløsning av limingsforbindelse B i tørr acetone. Alle andre betingelser og metodologien var identisk. Også i dette tilfellet korresponderer limingsforbindelsen som blir tilsatt 0,3 vekt-% på basis av tørr cellulose. Håndtørklærne fremstilt, og betingelsene som er blitt tidligere angitt, hadde en 60"COBB-verdi på F 17 W 18 som indikerer god liming. Flatevekten var 100.

Dette eksemplet viser at limingen ikke er påvirket av lengden av mono-olefinkjeden tilstede i det cykliske syreanhydridet, ved anvendelse av behandling ifølge denne oppfinnelsen.

EKSEMPEL 5

Bleket sulfatcellulose med samme sammensetning og mengde som tidligere beskrevet blir behandlet og kationisert som angitt. Etter fortynning av tre separate mengder behandlet cellulose som behandlet i trinn C, ble variable mengder limingsforbindelse A målt med en mikrosprøyte og injisert inn i en rører (roterende ved 1000 RPM) nedsenket i celluloseoppslemningen. Tilsetting av 0,0375 vekt-% tørr cellulose av kationisk polyakrylamid (som vannoppløsning) følger etter redusering av rotasjonshastigheten til 300 RPM. Etter 5 minutter ble omrøringen stoppet. Håndtørklærne ble fremstilt og tørket som tidligere angitt. Følgende resultater ble tilveiebragt.

<u>Limingsforbindelse</u> <u>A % på basis av tørre fibre</u>	<u>60"COBB</u>		<u>Flatevekt</u> <u>g/m²</u>
	<u>F</u>	<u>W</u>	
0,3	20	20	94
0,2	19	20	103
0,1	22	23	105

Resultatene angir at tilsetting av bare limingsforbindelse A som en findispersjon av små-dråper direkte inn i den omrørte celluloseoppslemmingen under omrøring, produserer omfattende limt papir med lave behandlingshastigheter.

5

EKSEMPEL 6

Eksempel 5 ble gjentatt med limingsforbindelse B under de samme eksperimentelle betingelsene med følgende resultater:

	Limingsforbindelse B% på basis av tørre fibre	60"COBB		Flatevekt <u>g/m²</u>
		F	W	
15	0,3	18	17	96
	0,2	18	20	99
	0,1	21	22	103

som bekrefter det som er demonstrert i eksempel 5, at ingen negativ effekt på liming av papir ble observert hvis limingsforbindelsenes mono-olefiniske kjedelengde blir øket.

20

EKSEMPEL 7

Dette eksempel indikerer innvirkningen av kationisering av cellulose med kationisert potetstivelse og hydrert aluminiumsulfat før tilsetting av limingsforbindelsen.

25

30	Cellulose kationisering		Polyakrylamid etterbehandling <u>vekt-%</u>	60"COBB	
	Al sulfat <u>vekt-%</u>	Stivelse <u>vekt-%</u>		F	W
	0,00	0,00	0,00	ingen liming	
	0,25	0,50	0,00	22	19

Resultatene indikerer at cellulosens prekationisering er nødvendig for å tilveiebringe god liming.

35

EKSEMPEL 8

Eksempel 5 blir gjentatt ved anvendelse av 0,2% limingsforbindelse B, og variable mengder kationisert stivelse til pre-
 5 kationisering, idet alle andre konsentrasjoner er uforandrede.

	Cellulosebehandling kationisert stivelse vekt-%	60"COBB	
		F	W
10	0,50	19	20
	0,30	27	28
	0,10	27	26

Resultatet indikerer at betraktelige besparelser er mulig ved
 15 produksjon av papir ved liming med bare forbindelse B. Dette målet blir oppnådd ved redusering av mengden av stivelse ved prekationisering av cellulose og ved eliminering av stivelse som emulsjonsstabilisator.

EKSEMPEL 9

I dette eksemplet vedrører alle vektangivelsene tørr
 25 cellulose. 1,5 tonn bleket sulfatcellulose (60% løvtre, 40% barved) med freeness grad 31° SR, i en konsentrasjon på 21,6 g/l prosessvann av gjennomsnittlig hardhet, blir behandlet med 0,5% kationisert potetstivelse (Roquette Fr. HICAT 180 merke) og med 0,25% aluminiumsulfathydratisert (alun).

30 Den forbehandlede papirmassen blir matet til en SICMA papirmaskin, utstyrt med et Fourdrinier-nett med vidde 0,56 m og en serie på 22 dampoppvarmede tørkingssylindere drevet ved 40 m/min., og som produserer omtrent 100 kg papir pr. time.
 35 Maskinen ble kjørt for å produsere papir med flatevekt på omtrent 80-85 g/m².

25% kalsiumkarbonat (Craie Micronic 0 merke) oppslemmet i vann blir målt on-line inn i papirmassen før fortynning derav med bakvann oppstrøm for blandepumpen før innløpskassen til maskinen. pH til papirmassen etter kalsiumkarbonattilsetning er i området 7,2-7,6.

En Millipore-Waters Mod. 510 presisjonsmikropumpe koblet til rustfritt stålspraymunnstykke på 150 μ m med rustfritt stålkapillærrør, blir anvendt for å måle ved omgivelses-temperatur alkenyl suksinisk anhydrid (ASA) med en forgrenet C₁₂ alkenylsidekjede. Pumpetrykket er i området 30-50 kg/cm.

Munnstykket er beliggende innenfor røret til fortynnet papirmasse som går inn i blandepumpen. Som et resultat av turbulensen i papirmassen innenfor blandepumpen, blir den cycliske anhydridsprayen som går ut fra munnstykket hurtig dispergert inn i og homogenisert med papirmassen.

0,25 og 0,2% ASA blir introdusert inn i papirmassen i to påfølgende eksperimenter hvor den eneste variabelen er ASA-konsentrasjonen og alle andre maskindriftsparametre er uforandrede.

0,038% polyakrylamid (Zschimmer & Schwartz FO4550BPM merke) blir tilsatt til den ASA-behandlede papirmassen som et flokkingsmiddel like før det går inn i innløpskassen.

Papirnettet blir tørket i maskinens tørkeseksjon, hvori de dampoppvarmede sylindrene er programmert til å oppnå temperaturer i området 50-110°C før de blir viklet opp.

Følgende papirmaskinparametre er observert i en 14 timers drift hvorunder omtrent 1,3 tonn kommersielt limt papir blir produsert ved anvendelse av limingsteknikken ifølge foreliggende oppfinnelse, ved spraying av cyclisk syreanhydrid med et munnstykke direkte inn i papirmassen.

178668

20

<u>ASA wt</u>	<u>0,25</u>	<u>0,2</u>
Papirmasse kons. g/l		
i innløpskassen	3,56	3,67
Første passasje retensjon		
av alle faste stoffer	92,70	92,40
5 Første passasje retensjon $\text{CaCO}_3\%$	75,70	76,90
Aske ved 425°C %	16,40	1 5 , 5 0
Zeta potensiale bakvann mV	+8	+6
Felt COBB 60"-maskin	23	24
Flatevektmaskin g/m^2	80	83

10 Etter kondisjonering i 24 timer ved 22°C og 50% relativ fuktighet blir papiret undersøkt med følgende resultat.

Papir limt med ASA ved 0,2%

Flatevekt g/m^2	84,7
15 Resiprok tetthet cm^3/g	1,29
Springindeks	2,05
Hvithet Elrepho %	Wire 83,3
	Felt 83,2
Bløthet Bekk. sec.	Wire 41,0
	Felt 42,0
COBB 60" g/m^2	Wire 21,3
20	Felt 21,7

Resultatet indikerer at tilsetting ved spraying av bare ASA direkte inn i papirmassen, produserer papir med normale kommersielle karakteristika.

EKSEMPEL 10

30 Eksempel 9 blir gjentatt i detalj med unntagelse av at ekvivalente mengder av et cyklisk syreanhydrid (Roquette Fr. Fibran 71 merke), med en $\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$ alkenylsidekjede, også blir anvendt. Også i dette eksemplet blir det sure cycliske anhydridet sprayet bare med et munnstykke direkte på
35 papirmassen oppstrøm for blandepumpen.

Følgende papirmaskinparametere blir observert i løpet av en papirproduksjonsperiode på 13 timer, og i løpet av denne tiden blir omtrent 1,2 tonn kommersielt limt papir produsert.

5	<u>Fibran vekt-%</u>	<u>0,25</u>	<u>0,2</u>
	Papirmasse kons. g/l		
	i innløpskassen	3,52	3,48
	Første passasje retensjon		
	av alle faste stoffer	92,40	91,00
	Første passasje retensjon CaCO ₃ %	75,50	69,30
	Aske ved 425°C %	14,20	14,80
10	Zeta potensiale bakvann mV	-6	-3
	Felt COBB 60"-maskin	20	22
	Flatevektmaskin g/m ²	83	83

Etter kondisjonering i 24 timer ved 22°C og 50% relativ fuktighet, blir papiret testet med følgende resultat.

Papir limt med FIBRAN 71 ved 0,25%

	Flatevekt g/m ²	83,5
	Resiprok tetthet cm ³ /g	1,30
20	Springindeks	2,49
	Hvithet Elrepho-%	Wire 83,4
		Felt 83,3
	Bløthet Bekk sec.	Wire 38,0
		Felt 42,0
	COBB 60" g/m ²	Wire 20,2
		Felt 21,0

Resultatet indikerer at tilsetning ved spraying av bare cycliske syreanhydrider direkte i papirmassen produserer papir med normale, kommersielle karakteristika uavhengig av lengden av alkenylsidekjeden koblet til de cycliske syreanhydridene.

P a t e n t k r a v

1.

5 Fremgangsmåte for å lime papirprodukter avledet fra vann-
baserte cellulose-fiberholdige papirmasser tilpasset for å
danne en papirbane, k a r a k t e r i s e r t v e d
følgende:

- (1) behandling av en vannoppslemming av en papirdannende
masse av cellulosefibere med et kationiserende middel
10 for å danne en kationisert papirdannende masse;
- (2) tilveiebringelse av et ikke-emulgert limemiddel
rekativt med cellulose bestående vesentlig av rent,
flytende reaktivt limemateriale eller ureaktivt
limemateriale oppløst i et inert, vannfritt,
15 vannoppløselig, organisk, protisk eller aprotisk
oppløsningsmiddel, idet nevnte reaktive limemateriale
omfatter minst en andel valgt fra acylhalogenid,
cyklisk syreanhydrid, alkylketondimer, isocyanat,
alkylaminoklorid, karbonsyreklorid, klorsulfonsyre-
20 amid og klorfosforsyreamid;
- (3) kontakting og påføring av limemidlet på minst en del
av fiberoverflaten til nevnte kationiserte papir-
dannende masse:
 - (a) før, i løpet av eller etter dannelsen av den
25 kationiserte papirdannende massen til en
papirbane; og
 - (b) med fine dråper ikke-emulgert spray av nevnte
limemiddel i et tidspunkt og på en måte som er
tilstrekkelig for å tilveiebringe absorpsjon i
30 fibre i nevnte papirdannende masse, av minst
0,005 vekt-% ikke-emulgert limemateriale basert
på vekten av tørre cellulosefibere; og
- (4) omsetning av limemateriale påført i henhold til (3)
med cellulosefibre fra papirdannelsesmassen, og
35 eventuelt
- (5) tilsetning til de papirdannende masser av mineral-
stoffer og/eller flokkuleringsmidler.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav - 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at mineralstoffene er kalsiumkarbonat, kaolin o.l.,
fortrinnsvis i et konsentrasjonsområde på 10-50% på basis av
5 tørre fibre, som enten tilsettes on-line eller i rørene for
fremstilling av cellulosemassen.

3.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående
10 kravene, k a r a k t e r i s e r t v e d at det
tilveiebringes en dispersjonen av limingsproduktet i dråper
med et munnstykke, eller munnstykker, direkte inn i cellu-
losevannoppslemmingen i steder med høy turbulens.

15 4.

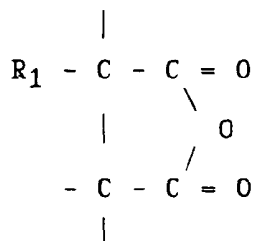
Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående
kravene, k a r a k t e r i s e r t v e d at limingspro-
duktdispersjonen i dråpeform sprayes med ett eller flere
munnstykker på én eller begge overflatene av papirnettet
20 uavhengig av om papirnettet er tørt eller vått.

5.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående
kravene, k a r a k t e r i s e r t v e d at dråpedia-
25 meteren som anvendes er i området 0,1-10 μm .

6.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående
kravene, k a r a k t e r i s e r t v e d at limingspro-
30 duktene som anvendes er cykliske syreanhydrider med den
generelle formelen



hvor R_1 er en organisk hydrofob hydrokarbylgruppe med 5-80 karbonatomer valgt fra alkyl, alkenyl, cykloalkyl substituert med alkyl eller alkenyl, og aralkyl substituert med alkyl eller alkenyl.

7.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående kravene, karakterisert ved at det reaktive limingsproduktet tilsettes til celluloseoppslemmingen i et konsentrasjonsområde på 0,005 til 2,0 vekt-% på basis av tørre fibre.

8.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående kravene, karakterisert ved at limingsforbindelsen tilsettes til celluloseoppslemmingen som en oppløsning i en ikke-aktiv væske.

9.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående kravene, karakterisert ved at limet blandes med ikke-aktive gasser.

10.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at det som flokkuleringsmiddel anvendes polyakrylamider i et foretrukket konsentrasjonsområde på 0,00-0,5 vekt-%.

11.

Fremgangsmåte ifølge de foregående kravene, k a r a k-
t e r i s e r t v e d at papirbanen etter behandling med
nevnte reaktive limingsforbindelse oppvarmes under et trykk
5 på 1-15 kg/cm² ved temperaturer i området 85-120°C.

10

15

20

25

30

35