

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 164816 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0232/87

(51) Int.Cl.5

C 09 J 103/02

(22) Indleveringsdag: 16 jan 1987

(41) Alm. tilgængelig: 18 jul 1987

(44) Fremlagt: 24 aug 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 17 jan 1986 FR 8600633

(71) Ansøger: *Roquette Freres; 62136 Lestrem, FR

(72) Opfinder: Michel *Robert; FR, Dominique *Breuil; FR

(74) Fuldmægtig: Budds, Schou & Co. A/S

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af klæbestoffer på basis af stivelse til bølgepap

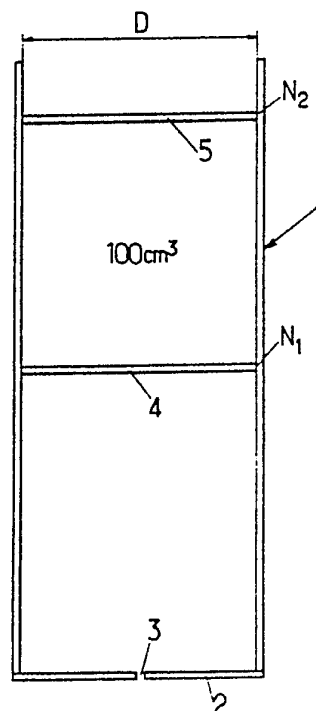
(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammen drag:

232-87

Ved en fremgangsmåde til fremstilling af klæbestoffer på basis af stivelse til bølgepap fremstilles bærerfasen eller hele klæbestoffet ved varmebehandling af en stivelsesmælk i fraværelse af væsentlige mængder basisk middel ved en temperatur over gelatineringstemperaturen T_G af stivelsen og under den temperatur, ved hvilken hydrogenbindingerne, som sammenholder knipperne af stivelsesmolekyler brydes definitivt.

232-87



0

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af klæbestoffer på basis af stivelse til bølgepap.

5

Bølgepap består af en bane af riflet papir eller karton, som betegnes "bølgen", på hvilken der på den ene eller begge overflader, alt efter omstændighederne, er påført en eller to baner af Kraft-papir, som betegnes "liner", og som sammenføjes med bølgen ved klæbesamlinger i kontaktplanet mellem lineren eller linerne og toppene af bølgerne af den ene eller begge overflader af denne.

10

Når bølgen er kombineret med en liner, betegnes bølgepappet enkelt-bølgepap, og når den er kombineret med to linere, betegnes bølgepappet dobbelt-bølgepap.

15

Til fremstilling af bølgepap føres en bane af papir, efter befugtning med damp, mellem riflede og opvarmede cylindre. Til fremstilling af enkelt-bølgepap påføres der på en side af det riflede opvarmede papir klæbestof på toppen af hver bølge. Umiddelbart efter afsætningen af klæbestoffet bringes det riflede papir under indflydelse af varme og tryk i kontakt med banen af liner-papir til dannelse af en stærk vedhæftningsbinding mellem de to lag.

20

25

Dobbelt-bølgepap fremstilles ved, at der i en efterfølgende proces påføres klæbestof på de frie toppe af bølgen af enkelt-bølgepappet, hvorefter der påføres en anden bane af liner-papir, som påklæbes under indflydelse af varme og tryk, idet der anvendes en maskine til fremstilling af dobbelt-bølgepap.

30

Andre mere stive typer af bølgepap, der kan tjene til fremstilling af emballage, fremstilles ved samling af et enkelt-bølgepap med et dobbelt-bølgepap og betegnes dobbelt-dobbelt-bølgepap, eller fremstilles ved samling af to baner af enkelt-bølgepap med en bane af dobbelt-bølgepap og betegnes tredobbelt-bølgepap. Dette dobbelt-dobbelt-bølgepap og tredobbelt-bølgepap fremstilles traditionelt på dobbelt-bølgepap-stationen af bølgepappmaskiner.

35

Fremstillingen af bølgepap går tilbage til århundredets begyndelse. På dette tidspunkt var produktionshas-

0

stighederne yderst ringe. De første anvendte klæbestoffer var baseret på stivelse. Derefter blev der anvendt natrium-silicat. Natriumsilicat som klæbemiddel blev opgivet til fordel for stivelse i 1960'erne, og det blev derefter hurtig-
5 tigt muligt at nå 100 meter/minut og derefter 150 meter/-minut, og der opnås nu hastigheder på mere end 250 meter/-minut med fremkomsten af enkel-bølgepap uden anvendelse af en "finger" til at anbringe bølgepappet på transportbåndet.

10

Denne forøgelse af produktionshastighederne for bølgepap er gået hånd i hånd med en forbedring af systemerne til afsætning af klæbestof, hvilket i dag muliggør en bedre centrering af det afsatte klæbestof på toppen af bølgerne og muliggør en nøjagtig tilpasning af de nødvendige og tilstrækkelige mængder klæbestof til hver type af frem-
15 stillet pap.

Disse høje hastigheder afhænger imidlertid under alle omstændigheder især af kvaliteten af de anvendte klæbestoffer.

20

Klæbestoffer på basis af stivelse, der anvendes til fremstilling af bølgepap, fremstilles i det væsentlige ved de velkendte STEIN-HALL- (US-patentskrift nr. 2.051.025) og "NO CARRIER"-metoder (US-patentskrift nr. 3.355.307).

25

STEIN-HALL-metoden indebærer fremstilling af et klæbestof betegnet klæbestof af STEIN-HALL-type, der har to væsentlige faser, nemlig den første eller primære fase, som består af en forarbejdet stivelse af naturlig eller modificeret stivelse, der er fremkommet ved gelatinisering i nærværelse af et basisk middel, eventuelt ledsaget af en varmebehandling. Den tjener som suspenderingsmiddel eller bærer for den anden eller sekundære fase, der består af en vandig dispersion af naturlig eller modificeret kornformig stivelse.
30

De således fremkomne klæbestoffer har traditionelt et tørstofindhold på 20 vægtprocent.

35

Generelt fører STEIN-HALL-metoden til klæbestoffer med såkaldt lang tekstur, der er karakteriseret ved en STEIN-HALL-udløbshastighed på 25-60 sekunder for en

0

Brookfield RVT-viskositet på 150-350 cP ved en temperatur på 30°C. Denne type af klæbestof medfører, når den anvendes på moderne maskiner med høj hastighed, mangler med hensyn til afsætning af klæbestof på toppen af bølgerne. Således strækker menisken, der dannes af klæbestoffet ved adskillelsen af bølgen og limpåføringsmaskinen, sig, hvilket bevirker dannelse af fremspring og/eller ujævnheder på siderne af bølgerne, hvilket forhindrer bølgepappmaskinen i at fungere bedst muligt.

10

I praksis ønskes der klæbestoffer, som har en sådan viskositet, at de let kan cirkulere i afsætningsanordningerne, uden at deres tekstur medfører de ovennævnte ulemper. Sådanne teksturer betegnes korte. Klæbestoffer med kort tekstur fordeles bedre på toppen af bølgerne uden dannelse af ujævnheder og/eller fremspring ved store hastigheder og fører på den anden side til en mindre betydelig imprægnering af det riflede papir og linerne, hvilket fremmer kvaliteten af klæbeforbindelserne.

15

Til opnåelse af klæbestoffer med kort tekstur ved anvendelse af STEIN-HALL-metoden har det været nødvendigt at anvende kemisk modificerede stivelser, især af de typer, der har undergået en tværbinding med en polyfunktionel forbindelse (epichlorhydrin, phosphoroxychlorid, trinatriummetaphosphat, formaldehyd og andre). Sådanne klæbestoffer at STEIN-HALL-typen med såkaldt kort tekstur er karakteriseret ved en STEIN-HALL-udløbshastighed på 25-65 sekunder, men for en Brookfield RVT-viskositet på 350-1500 cP ved en temperatur på 30°C.

20

25

Det viser sig imidlertid, at anvendelsen af sådanne stivelser bevirker en væsentlig forøgelse af klæbestoffets pris, hvilket er en væsentlig ulempe.

30

Ved "NO CARRIER"-metoden kvældes naturlig eller modificeret stivelse ved samtidig indvirkning af et basisk middel, der tilsættes i overskud, og temperatur. Denne kvældning standses, når klæbestoffet har nået den ønskede viskositet, ved neutralisering af overskuddet af base ved

35

0

hjælp af en syre eller et salt deraf og/eller ved sænkning af temperaturen. Det således fremkomne "NO CARRIER"-klæbestof er en enkelt fase.

5

Det har en såkaldt kort tekstur, der er karakteriseret ved en STEIN-HALL-udløbstid på 25-45 sekunder for en Brookfield RVT-viskositet på 350-1500 cP ved en temperatur på 40°C, men de krav, der stilles til fremstillingen, gør at "NO CARRIER"-fremgangsmåden er vanskelig at anvende.

10

15

20

Ved et bestemt indhold af basisk middel og en bestemt temperatur kræver denne fremgangsmåde således anvendelse af en stivelse, som har en i det væsentlige konstant følsomhed overfor de basiske midler og/eller eventuelt temperaturen, således at der sikres en perfekt homogenitet af de således fremstillede klæbestoffer. Desuden bør omsætnings- tiden være præcis, idet viskositeten af klæbestoffet bliver ringe, og den sluttelige klæbning forsinkes, hvis stivelseseskornene kvælder for meget, og viskositeten af klæbestoffet bliver for høj, og overføringen af klæbestoffet ved hjælp af afsætningssystemet bliver mere vanskelig, og klæbningen bliver uregelmæssig, hvis stivelseseskornene kvælder for lidt.

25

På grund af de klimavariationer, der forekommer under en vækstcyclus og på grund af forskelligheden af jord og kvaliteten af såsæd er det yderst vanskeligt at sikre en ensartet tilførsel af stivelse, der kan opfylde de ovennævnte krav.

30

35

Desuden er de anvendte mængder base og stoppemiddel små i forhold til mængderne af stivelse og vand. Følgelig medfører selv små ændringer af tildoseringen af disse ændringer af egenskaberne af det færdige klæbestof og nødvendiggør nøjagtig indstilling af temperaturen og omsætnings- tiden. Desuden er måden, hvorpå basen tilsættes, meget vigtig, da en uensartet blanding af basen i stivelsessuspensionen lokalt fremkalder for stor kvældning og gelatinering af stivelseseskornene, hvorved der dannes små stivelsesgeler

0

i klæbestoffet, hvis kvalitet bliver uensartet.

Til overvindelse af de ovennævnte ulemper er der foreslået forskellige modificeringer af STEIN-HALL- og "NO CARRIER"-metoderne.

5

Således beskrives der i FR-patentskrift nr. 2.306.247 en fremgangsmåde til fremstilling af et bindemiddel indeholdende et klæbestof til bølgepap, hvorved der som bindemiddel anvendes en ikke-gelatineret ikke-modificeret stivelse eller en ikke-gelatineret og modificeret stivelse, som fås ved varmebehandling af en vandig suspension indeholdende 35-45 vægtprocent af denne stivelse ved en temperatur under stivelsens gelatineringstemperatur, indtil Brookfield-viskositeten af suspensionen er 500-1000 cP. Det således fremkomne produkt har den ulempe, at det har en amorf struktur.

15

I FR-patentskrift nr. 2.386.593 beskrives et klæbestof af STEIN-HALL-typen, hvori bærer-delen fremstilles ved at underkaste en stivelsessuspension en kogning, der gennemføres ved hjælp af et kogeapparat med dampstråler, der fungerer ved en temperatur på over 100°C. En sådan behandling medfører definitiv brydning af hydrogenbindingerne, der sammenholder stivelsesmolekylerne. Dette viser sig ved, at de således fremstillede bærere har en viskositet på under 1000 cP og især nær 250 cP. Det er altså muligt på denne måde at fremstille materialer med højere koncentration af bærer under bibeholdelse af de karakteristiske rheologiske egenskaber, som klæbestoffer af STEIN-HALL-typen har, hvilket gør det muligt at forbedre funktionen af maskiner til fremstilling af bølgepap, dog uden at ulemperne, der er knyttet til lang tekstur, elimineres.

25

30

Således fører ingen af de eksisterende metoder til klæbestoffer til bølgepap med acceptabel pris, der dels har en god stabilitet og dels har en såkaldt kort tekstur, der opfylder de nye krav, som hænger sammen med de høje hastigheder af maskiner til produktion af bølgepap.

35

Det er derfor formålet med den foreliggende opfindelse at eliminere disse ulemper og tilvejebringe en fremgangsmåde, som uden anvendelse af kemiske midler med basisk karakter under kvældningen af stivelsen gør det muligt at fremstille klæbestoffer til bølgepap, der kan anvendes til fremstilling af bølgepap ved et af de ovenfor beskrevne konventionelle systemer.

Det har nu ifølge opfindelsen vist sig, at det er muligt at opfylde alle disse praktiske krav ved anvendelse af en fremgangsmåde til fremstilling af klæbestoffer på basis af stivelse til bølgepap, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at man til fremstilling af bærer-fasen eller hele klæbestoffet varmebehandler en stivelsesmælk der indeholder under 1 vægt-%, fortrinsvis under 0,75 vægt-%, især under 0,5 vægt-% basisk middel, ved en temperatur, der er over gelatineringstemperaturen T_G for stivelsen og under den temperatur, ved hvilken hydrogenbindingerne, der sammenholder stivelsesmolekylerne, brydes definitivt, hvorefter der til det anvendelsesklare klæbestof eventuelt sættes op til 5 vægt-% basisk middel.

I det foregående forstås der ved "gelatineringstemperatur" (bestemt på en stivessuspension ved hjælp af et BRABENDER-viskosimeter, der indstilles til ensartet stigning, idet temperaturen stiger $1,5^{\circ}\text{C}$ pr. minut) den temperatur, der nås, når der på viskosimeteret måles en forskel på 20 BRABENDER-enheder i forhold til basislinien.

Mængden af basisk middel, på vægtbasis i forhold til vægten af stivelse, der underkastes varmebehandlingen, er som nævnt under 1%, fortrinsvis under 0,75% og især under 0,5%, medens den mængde basisk middel, der almindeligvis anvendes ved STEIN-HALL-metoden er 18% i forhold til stivelsen, som danner bæreren (se tabel I) og ca. 3,5% ved den såkaldte "NO CARRIER"-metode, i dette tilfælde i forhold til den totale stivelsesmængde.

Klæbestoffet til bølgepap, der fås ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, har ved 40°C en "STEIN-HALL-udløbshastighed" på over 20 sekunder og en Brookfield-visko-

0

sitet på over otte gange den nævnte udløbshastighed.

Den ovennævnte "STEIN-HALL-viskositet" bestemmes ved hjælp af et udløbsviskosimeter, der er vist på tegningen. Dette viskosimeter omfatter en cylindrisk beholder 1, hvis bund 2 i midten er gennemboret af et kalibreret hul 3. Viskosimeteret har en højde på 127 mm, en diameter D på 50 mm og en diameter af det kalibrerede hul på 2,75 mm. To metaltråde, betegnet 4 og 5, tjener som niveaumærker og er placeret i det indre af beholderen i to niveauer N_1 og N_2 med en sådan indbyrdes afstand, at den cylindriske beholder mellem de to tråde rummer 100 cm^3 . I det foreliggende tilfælde er de to tråde 4 og 5 placeret hhv. 65 mm og 116 mm fra bunden 2.

Viskositeten måles ved det antal sekunder, der er nødvendigt for udløb af 100 cm^3 klæbestof gennem den nævnte åbning.

Ved en fordelagtig udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen udviser stivelsesmælken et indhold af tørstof på 0,5-60 vægtprocent, fortrinvis 5-45 vægtprocent. Den underkastes en varmebehandling ved en temperatur mellem den nævnte temperatur T_G og en øvre grænsetemperatur $T_G + x$, som varierer afhængigt af, om den behandlede stivelse er en stivelse med højt indhold af amylose eller ej, idet den nævnte øvre grænsetemperatur er mellem T_G og $T_G + 45^\circ\text{C}$, fortrinsvis mellem T_G og $T_G + 30^\circ\text{C}$, når der er tale om en stivelse med højt indhold af amylose, og mellem T_G og $T_G + 35^\circ\text{C}$, fortrinsvis mellem T_G og $T_G + 20^\circ\text{C}$, især mellem T_G og $T_G + 15^\circ\text{C}$, når der er tale om en anden stivelsestype. Varigheden af varmebehandlingen er 1 sekund til 2 timer, fortrinsvis 1 minut til 1 time og især 5-30 minutter.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er bemærkelsesværdigt simpel. Ved omhyggelig udvælgelse af varmebehandlingstemperaturen for stivelsen indenfor det omhandlede område kan der således fås klæbestoffer med meget kort tekstur, hvis denne temperatur er nær T_G , og klæbestoffer med

mindre kort tekstur, hvis man nærmer sig $T_G + x$. Kvaliteten af denne korte tekstur kan således tilpasses til de foreliggende industrielle betingelser.

Det skal desuden bemærkes, at variationer i behandlingstiden har mindre indflydelse end variationer i temperaturen, men at de ligeledes bidrager til fremgangsmådens smidighed.

Ifølge en fordelagtig udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen underkastes den samlede mængde stivelse, der er nødvendigt til fremstilling af klæbestoffet, den nævnte varmebehandling i form af en stivelsesmælk, og klæbestoffet foreligger med en enkelt flydende fase.

Ifølge en fordelagtig udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen underkastes kun en del af stivelsen, der indgår i sammensætningen af det færdige klæbestof, en varmebehandling i form af en stivelsesmælk, idet denne del da i forhold til den ikke behandlede del spiller rollen som "bærer" i klæbestof af STEIN-HALL-typen.

I disse to tilfælde fås klæbestoffer med kort tekstur og god stabilitet.

Indenfor rammerne af den sidstnævnte udførelsesform er fremgangsmåden ifølge opfindelsen ejendommelig ved, at den omfatter følgende successive trin:

- der fremstilles en stivelsesmælk med et indhold af tørstof på 0,5-60 vægtprocent, fortrinsvis 5-45 vægtprocent, især 10-40 vægtprocent,
- denne stivelsesmælk underkastes en temperatur over gelatineringstemperaturen T_G og under den temperatur, ved hvilken der sker definitiv brydning af hydrogenbindingerne mellem stivelsesmolekylerne,
- den således behandlede stivelsesmælk blandes med en ikke-behandlet stivelsesfraktion, og
- der tilsættes sædvanlige bestanddele af klæbestoffer til bølgepap,
- hvorefter der til det anvendelsesklare klæbestof sættes op til 5 vægt-% basisk middel.

Til fremstilling af klæbestoffet anvendes egentlig stivelse, derivater deraf og/eller blandinger deraf.

Udtrykket "egentlig stivelse" omfatter produkter valgt blandt native stivelser af enhver oprindelse, der
5 kan være naturlige eller hybride, og f.eks. kommer fra kartoffel, maniok, majs, voksmajs, majs med højt amylose-indhold, hvede eller fraktioner deraf, ris og sorghum.

Udtrykket "stivelsesderivater" omfatter alle stivelser, som er modificeret kemisk, dvs. især ved oxidation,
10 hydrolyse (sur eller enzymatisk), forestring, forethring og andet.

Temperaturen ved varmebehandlingen under skånsomme betingelser ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen i fraværelse af væsentlige mængder basisk middel er over gelatineringstemperaturen T_G og, ifølge "Chemistry and Industry of Starch", kap. 9, s. 252-253 (1950), ed. Ralph W. Kerr, placeret i et sådant temperaturområde, at kvældningen af stivelsen svarer til den gradvise brydning af de
15 intermolekylære stivelse-stivelse-hydrogenbindinger og dannelsen af nye stivelses-vand-stivelses-bindinger, der
20 kompenserer for den foregående nedbrydning, idet denne temperatur ikke bør overskride den værdi, ved hvilken der observeres definitiv brydning af de ovenfor beskrevne vand-stivelse-bindinger.

25 Som eksempler på varmebehandlinger af stivelsesmælk, som er egnede ifølge opfindelsen, kan der nævnes behandling med damp, behandling på vandbad og behandling med mikrobølger.

Det har overraskende vist sig, at klæbestofferne,
30 der fås ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, og især stivelsesmælken, som er underkastet en varmebehandling ifølge opfindelsen, udviser en fremragende tidsmæssig stabilitet uden tab af deres karakteristika, forudsat at temperaturen, som de holdes ved, forbliver indenfor de ovenfor

0

definerede intervaller.

Der er eksempelvis målt viskositeter, på et BRABENDER-viskosimeter, af suspensioner med 10% fast stof af kornformig majsstivelse, som er behandlet ved forskellige temperaturer ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen eller, til
5 sammenligning, i nærværelse af væsentlige mængder natriumhydroxid ifølge kendt teknik.

Gelatineringstemperaturen T_G af majsstivelsessuspensionerne måles som ovenfor beskrevet på et BRABENDER-
10 -viskosimeter.

TABEL I

Tid (min.)	BRABENDER-viskositet (UB) ved konstant temperatur			
	45°C * 18% NaOH p.r. stivelse	T_G ** +8°C	T_G +13°C	T_G +18°C
0	2 300	1 700	2 300	2 100
5	2 000	2 200	2 100	2 000
10	1 600	2 150	2 050	1 850
15	1 500	2 100	2 000	1 800
20	1 450	2 100	1 950	1 740
25	1 400	2 100	1 850	1 700
30	1 360	2 100	1 800	1 690
40	1 300	2 100	1 780	1 650
50	1 270	2 100	1 750	1 600

30 * Betingelser, som er sædvanligt anvendt til fremstilling af en bærer af STEIN-HALL-typen.

** $T_G = 72^\circ\text{C}$.

De anførte resultater viser klart, at tilstedeværelsen af væsentlige mængder natriumhydroxid eller en for
35 høj behandlingstemperatur fremmer fremkomst af en kolloid

tilstand af disse suspensioner, som er karakteriseret ved en væsentlig formindskelse af BRABENDER-viskositeten.

Når kun en del af stivelsen underkastes en varmebehandling, er den til stede i et forhold, i forhold til den ikke-behandlede eller sekundære del, på 60:1 til 1:60 og især 5:1 til 1:15.

Klæbestoffets totale indhold af tørstof er mellem 5 og 60 vægtprocent, fortrinsvis mellem 8 og 50 vægtprocent og især mellem 10 og 40 vægtprocent.

Foruden deres store stabilitet, som er omtalt ovenfor, har klæbestofferne fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen en såkaldt kort tekstur, som gør dem perfekt egnede til nye maskiner til fremstilling af bølgepap. Deres STEIN-HALL-viskositet ved 40°C er mellem ca. 20 og 80 sekunder og deres Brookfield RVT-viskositet ved 40°C er mellem 160 og 2500 cP. Disse viskositeter er fortrinsvis hhv. mellem 25 og 65 sekunder og mellem 400 og 2000 cP.

En særlig fordel ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen ligger i, at den kan anvendes, især for bærer-delens vedkommende, med native stivelser, som ikke har været genstand for nogen særlig udvælgelse, især hvad angår deres gelatineringstemperatur.

Takket være kombinationen af de anførte fordele ved klæbestoffer fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er disse lette at anvende og særlig egnede til bølgepapindustrien.

Til klæbestofferne fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen sættes der eventuelt ved anvendelsen fortrinsvis en mængde basisk middel, især natriumhydroxid, på under 4 vægtprocent og især mellem 0,5 og 3 vægtprocent.

Disse andele af natriumhydroxid er under de mængder, der er almindeligt anvendte ved en klassisk STEIN-HALL-metode. Således skal disse andele være højere ved STEIN-HALL-metoden, eftersom en del af natriumhydroxidet deltager i

0

gelatineringen af bæreren og følgelig i nedbrydningen af hydrogenbindingerne, som sammenholder knipperne af stivelsesmolekyler. Klæbestofferne, som er fremstillet på denne måde i nærværelse af væsentlige mængder base, udviser naturligvis en lang tekstur, der ikke er tilfredsstillende ved nye metoder til fremstilling af bølgepap.

5

Det basiske middel, der sættes til klæbestoffer fremstillet ifølge opfindelsen, som er parat til anvendelse, fremmer gelatineringen af den fraktion, der ikke er underkastet varmebehandling, og som er kornformig i anvendelsesøjeblikket (gelatineringstemperatur henført til en værdi mellem 45 og 65°C). Det basiske middel sættes til den fraktion, der ikke er underkastet varmebehandling, og/eller til blandingen af denne del med den del, der er underkastet den nævnte behandling.

15

Der kan også inkorporeres andre tilsætningsstoffer i klæbestofferne fremstillet ifølge opfindelsen. Ifølge en gængs praksis kan der især anvendes borderivater til kraftig forøgelse af viskositeten under gelatineringen af kornformige stivelser på maskinen. Disse borderivater og især borax-decahydrat bør fortrinsvis sættes til den del af stivelsesmælken, der ikke er underkastet varmebehandling, og/eller blandingen deraf med den behandlede del. Tilsætning af disse til den varmebehandlede del fører til dannelse af klassiske klæbestoffer med to komponenter af

25

STEIN-HALL-typen, dvs. klæbestoffer, der har rheologiske egenskaber, som er identiske med egenskaberne af klæbestoffer ifølge kendt teknik og derfor ikke er tilfredsstillende.

30

Der kan også fordelagtigt til fremstilling af klæbestoffer ifølge opfindelsen, især på basis af stivelse fra rodknolde, anvendes kemiske midler af typen, som modificerer tekturen, tensider og overfladeaktive midler, hvor disse har til formål at fremme og/eller bibeholde stivelseskornene i den kvældede tilstand, der tilsigtes ved den foreliggende opfindelse.

35

Desuden kan der anvendes tværbindingsmidler eller forud dannede harpikser, når de industrielle forhold kræver, at klæbestofferne fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er bestandige mod fugtighed.

Opfindelsen illustreres i de følgende eksempler, som dels er sammenligningseksempler og dels angår fordelagtige udførelsesformer.

Eksempel 1

Dette eksempel angår et klæbestof af STEIN-HALL-typen, som er almindeligt anvendt indenfor bølgepapindustrien. I en stålbeholder på 150 liter, der er forsynet med en kraftig omrører, anbringes 28 kg vand. Der tilsættes under omrøring 3,3 kg ikke-gelatineret majsstivelse, indtil der fås en homogen suspension, hvorefter denne suspension opvarmes under indsprøjtning af kedeldamp via bunden af beholderen, indtil der nås en temperatur på 45°C. Der tilsættes derefter 0,5 kg natriumhydroxid. Den således gelatinerede stivelse holdes under omrøring i 10 minutter. Der tilsættes derefter den nødvendige mængde vand til opnåelse af en koncentration af fast stof i denne bærer på 10%, og STEIN-HALL- og Brookfield RVT-viskositeterne måles. Disse er hhv. 154 sekunder og 1100 cP ved 45°C.

Til den således dannede bærer sættes derefter den mængde vand, der er nødvendig til opnåelse af en total vægt på 80 kg, idet omrøringen fortsættes. Der inkorporeres derefter 16,7 kg kornformig majsstivelse. Efter endt tilsætning sættes der 400 g borax-decahydrat til klæbestoffet, dvs. 2 vægtprocent beregnet på den samlede stivelsesmængde i det færdige klæbestof.

Der fås et klæbestof med en temperatur på 28°C, en STEIN-HALL-viskositet på 55 sekunder og en Brookfield RVT-viskositet på 280 cP med en gelatineringstemperatur af den kornformige stivelse på 52°C.

Dette klæbestof har en såkaldt lang tekstur.

Klæbestoffets indhold af tørstof er 20%.

0

Efter 1 time er STEIN-HALL-viskositeten 120 sekunder ved 27°C.

5

Klæbestoffet henstilles i 48 timer, hvorefter det omrøres i 3 minutter. Dets STEIN-HALL-viskositet er derefter 120 sekunder ved 20°C og 90 sekunder ved 28°C.

Eksempel 2

10

Dette eksempel angår et klæbestof fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, og hvoraf en del af udgangs-majsstivelsesmælken underkastes varmebehandling. Her ved anbringes der i beholderen ifølge eksempel 1 28 kg vand ved 15°C. Der tilsættes 3,3 kg kornformig majsstivelse under omrøring, således at der fås en homogen suspension. Der påbegyndes derefter opvarmning af denne suspension ved indsprøjtning af kedeldamp via bunden af beholderen, idet omrøringen fortsættes. På denne måde hæves temperaturen til 75°C og holdes på denne værdi i 20 minutter under kraftig omrøring. Efter endt varmebehandling tilsættes den nødvendige mængde vand til opnåelse af en koncentration af fast stof på 10%. STEIN-HALL- og Brookfield RVT-viskositeterne måles og er hhv. 112 sekunder og 2700 cP.

20

25

30

Til den således fremkomne "bærer" sættes derefter den mængde vand på 15°C, der er nødvendig til opnåelse af en samlet vægt på 80 kg, under fortsat omrøring. Til denne blanding sættes 400 g borax-decahydrat, dvs. 2 vægtprocent beregnet på den samlede stivelsesmængde i det færdige klæbestof. Derefter tilsættes 16,7 kg kornformig majsstivelse. Efter endt tilsætning sættes der til blandingen 400 g natriumhydroxid fortyndet i 2 liter vand, dvs. 2 vægtprocent beregnet på den samlede stivelsesvægt. Der fås et klæbestof med en temperatur på 38°C, en STEIN-HALL-viskositet på 45 sekunder og en Brookfield RVT-viskositet på 1100 cP med en gelatineringsstemperatur af den kornformige stivelse på 52°C og med en såkaldt kort tekstur.

35

Efter 1 time er STEIN-HALL-viskositeten 60 sekunder ved 35°C. Klæbestoffet opbevares i 24 timer, der omrøres i

0

3 minutter, og STEIN-HALL-viskositeten måles til 90 sekunder ved 20°C.

5

Disse resultater illustrerer den store stabilitet af klæbestofferne ifølge opfindelsen i forhold til klæbestoffer fremstillet ifølge kendt teknik.

Eksempel 3

10

15

20

Dette eksempel angår et klæbestof fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen med to komponenter på basis af hvedestivelse. I den samme beholder som i eksempel 1 anbringes 28 kg vand med en temperatur på 15°C. Der tilsættes 3,7 kg kornformig hvedestivelse under omrøring til dannelse af en homogen suspension. Denne suspension opvarmes under indsprøjtning af kedeldamp via beholderens bund, idet omrøringen fortsættes. På denne måde hæves temperaturen til 85°C og holdes på denne værdi i 20 minutter under omrøring. Efter endt varmebehandling tilsættes den nødvendige mængde vand til opnåelse af en koncentration af tørstof i denne bærer på 11%, og Brookfield-viskositeten måles til 2350 cP.

25

Til denne blanding sættes 200 g borax-decahydrat, dvs. 1 vægtprocent beregnet på den samlede stivelsesmængde i det færdige klæbestof. Derefter sættes der til den således dannede "bærer" den nødvendige mængde vand til opnåelse af en samlet vægt på 80 kg, idet omrøringen fortsættes. Der tilsættes derefter 16,3 kg kornformig hvedestivelse. Efter endt tilsætning sættes der til materialet 200 g natriumhydroxid fortyndet i 1 liter vand, dvs. 1 vægtprocent beregnet på den samlede stivelsesvægt.

30

Der fås et klæbestof med en temperatur på 41°C, en STEIN-HALL-viskositet på 45 sekunder, en Brookfield-viskositet på 700 cP og en gelatineringstemperatur af den kornformige stivelse på 54°C. Klæbestoffet har en såkaldt kort tekstur.

35

Efter 2 timer er STEIN-HALL-viskositeten 75 sekunder ved 30°C.

0

Klæbestoffet henstilles i 48 timer og opvarmes til 37°C. Der omrøres i 3 minutter, og derefter måles dets STEIN-HALL- og Brookfield RVT-viskositeter, som hhv. er 58 sekunder og 800 cP. Disse resultater illustrerer den store stabilitet af klæbestofferne fremstillet ifølge opfindelsen.

5

Eksempel 4

Dette eksempel angår et klæbestof fremstillet ifølge opfindelsen med to komponenter på basis af majsstivelse og kartoffelstivelse.

10

I den samme beholder som anvendt i de foregående eksempler anbringes 28 kg vand med en temperatur på 15°C. Der tilsættes 3 kg kornformig stivelse til dannelsen af en homogen suspension. Denne suspension opvarmes under indsprøjtning af kedeldamp via beholderens bund, idet omrøringen fortsættes. Temperaturen hæves på denne måde til 80°C og holdes på denne værdi i 15 minutter under omrøring. Efter endt varmebehandling fås en bærer med en STEIN-HALL-viskositet på 62 sekunder og en Brookfield-viskositet på 1200 cP. Til denne bærer sættes den mængde vand med en temperatur på 15°C, der er nødvendig til opnåelse af en total vægt på 80 kg, og til den således fremkomne blanding sættes derefter 300 g borax-decahydrat, dvs. 1,5%, beregnet på den samlede stivelsesmængde. Der tilsættes derefter 17 kg kornformig kartoffelstivelse. Efter endt tilsætning sættes der til materialet 200 g natriumhydroxid fortyndet i 1 liter vand, dvs. 1 vægtprocent beregnet på den samlede stivelsesvægt.

15

20

25

Der fås et klæbestof med en temperatur på 39°C, en STEIN-HALL-viskositet på 37 sekunder, en Brookfield-viskositet på 700 cP og en gelatineringstemperatur af den kornformige stivelse på 50°C. Dette klæbestof udviser således en såkaldt kort tekstur. Klæbestoffet henstilles i 2 timer, og derefter måles dets STEIN-HALL-viskositet til 59 sekunder ved 32°C.

30

35

0

Efter 48 timers henstilling opvarmes klæbestoffet til en temperatur på 37°C, og dets STEIN-HALL- og Brookfield-viskositeter måles til hhv. 37 sekunder og 580 cP.

5 Eksempel 5

Dette eksempel angår et klæbestof fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen med to komponenter. Stivelsesmælken, der underkastes varmebehandling, er baseret på kornformig majsstivelse, der er modificeret ved sur hydrolyse.

Herved anbringes der i beholderen ifølge eksempel 1 28 kg vand med en temperatur på 15°C. Der tilsættes 5 kg hydrolyseret kornformig majsstivelse, der forhandles af Roquette Freres under navnet "COLLYS 030", idet der omrøres til opnåelse af en suspension og indsprøjtes kedeldamp via beholderens bund under fortsat omrøring. På denne måde hæves temperaturen til 83°C og holdes på denne værdi i 20 minutter under omrøring. Efter endt varmebehandling tilsættes den nødvendige mængde vand til opnåelse af en koncentration af fast stof på 13%. STEIN-HALL- og Brookfield RVT-viskositeterne måles til hhv. 155 sekunder og 1600 cP.

Til den således dannede bærer sættes den mængde vand med en temperatur på 15°C, der er nødvendig til opnåelse af en samlet vægt på 80 kg, idet omrøringen fortsættes. Til denne blanding sættes 400 g borax-decahydrat, dvs. 2 vægtprocent beregnet på den samlede stivelsesmængde i det færdige klæbestof. Der tilsættes derefter 15 kg kornformig majsstivelse. Efter endt tilsætning sættes der til blandingen 400 g natriumhydroxid fortyndet i 2 liter vand, dvs. 2 vægtprocent beregnet på den samlede stivelsesvægt. Der fås et klæbestof med såkaldt kort tekstur med en temperatur på 38°C, en STEIN-HALL-viskositet på 49 sekunder og en Brookfield RVT-viskositet på 1100 cP og med en gelatine-ringstemperatur af den kornformige stivelse på 55°C.

Det fremgår af dette eksempel, at det er muligt at fremstille klæbestoffer ifølge opfindelsen med stivelses-sorter, der er modificeret kemisk.

0

Eksempel 6

Dette eksempel angår et klæbestof fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen med to komponenter. Stivelsesmælken, som underkastes varmebehandling, er baseret på majsstivelse, som har et højt indhold af amylose.

Herved anbringes der i en beholder som i eksempel 1 67 kg vand med en temperatur på 15°C. Der tilsættes 8 kg majsstivelse med højt amyloseindhold under omrøring til dannelse af en homogen suspension. Denne suspension opvarmes derefter under et tryk over atmosfæretryk i et dampstråle-kogeapparat, idet der anvendes følgende betingelser:

	vanddamp-manometertryk	3 bar
15	varmebehandlingstemperatur	115°C
	manometrisk modtryk	1,8 bar
	mængde	90 l/time.

Derefter udtages delen, som er underkastet varmebehandling i beholderen ifølge eksempel 1. Brookfield RVT-viskositeten måles til 400 cP ved 80°C.

Til den således dannede bærer sættes 50 liter vand med en temperatur på 15°C under omrøring. Til denne blanding sættes 25 kg kornformig majsstivelse. Efter endt tilsætning sættes der til blandingen 600 g borax-decahydrat, dvs. 2,3 vægtprocent beregnet på den totale stivelsesvægt. Til denne blanding sættes 750 g natriumhydroxid fortyndet i 5 liter vand, dvs. 2,9 vægtprocent, beregnet på den samlede stivelsesvægt.

Der fås et klæbestof med en temperatur på 41°C, en STEIN-HALL-viskositet på 26 sekunder, en Brookfield RVT-viskositet på 360 cP og en gelatineringstemperatur af den kornformige stivelse på 54°C. Klæbestoffet har en såkaldt kort tekstur.

35

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til fremstilling af klæbestoffer på basis af stivelse til bølgepap, k e n d e t e g n e t ved, at man til fremstilling af bærer-fasen eller hele klæbestof-
5 fet varmebehandler en stivelsesmælk der indeholder under 1 vægt-%, fortrinsvis under 0,75 vægt-%, især under 0,5 vægt-% basisk middel, ved en temperatur, der er over gelatine-ringstemperaturen T_G for stivelsen og under den temperatur, ved hvilken hydrogenbindingerne, der sammenholder stivelses-
10 molekylerne, brydes definitivt, hvorefter der til det anvendelsesklare klæbestof eventuelt sættes op til 5 vægt-% basisk middel.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at en stivelsesmælk, der har et indhold af tørstof
15 på 0,5-60 vægtprocent, fortrinsvis 5-45 vægtprocent, underkastes en varmebehandling ved en temperatur mellem T_G og $T_G + 45^{\circ}\text{C}$, fortrinsvis mellem $T_G + 30^{\circ}\text{C}$, når der er tale om en stivelse med højt amyloseindhold, og mellem T_G og $T_G + 35^{\circ}\text{C}$, fortrinsvis mellem T_G og $T_G + 20^{\circ}\text{C}$,
20 især mellem T_G og $T_G + 15^{\circ}\text{C}$, når der er tale om en anden stivelsestype, idet varmebehandlingen har en varighed på 1 sekund til 2 timer, fortrinsvis 1 minut til 1 time, især 5-30 minutter.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e -
25 t e g n e t ved, at den samlede mængde stivelse, som er nødvendig til fremstilling af klæbestoffet, underkastes varmebehandling i form af en stivelsesmælk, hvorved klæbestoffet fremkommer med en enkelt flydende fase.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e -
30 t e g n e t ved, at kun en del af stivelsen, som indgår i sammensætningen af det færdige klæbestof, underkastes varmebehandling i form af en stivelsesmælk, idet denne del da, i forhold til den ikke-behandlede del, fungerer som "bærer".

35 5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter følgende trin:

der fremstilles en stivelsesmælk med et indhold af tørstof på 0,5-60 vægtprocent, fortrinsvis 5-45 vægtprocent, især 10-40 vægtprocent,

denne stivelsesmælk underkastes en temperatur over
5 gelatineringstemperaturen T_G og under den temperatur, ved hvilken der sker en definitiv brydning af hydrogenbindingerne mellem stivelsesmolekylerne,

den således behandlede stivelsesmælk blandes med en ikke-behandlet stivelsesfraktion, og

10 der tilsættes sædvanlige bestanddele af klæbestoffer til bølgepap, hvorefter der til det anvendelsesklare klæbestof sættes op til 5 vægt-% basisk middel.

6. Fremgangsmåde ifølge et af kravene 1-5, k e n d e -
15 t e g n e t ved, at der til fremstilling af klæbestoffet anvendes:

native stivelsesarter af enhver oprindelse, der kan være naturlige eller hybride og f.eks. hidrører fra kartoffel, maniok, majs, voksmajs, majs med højt
20 amyloseindhold, hvede eller fraktioner deraf, ris eller sorghum,

samt stivelsesarter, som er modificeret kemisk, især ved oxidation, hydrolyse (sur eller enzymatisk), forestring, forethering og andet, og/eller blandinger
25 deraf.

7. Fremgangsmåde ifølge et af kravene 1-6, k e n d e t e g n e t ved, at varmebehandlingen af stivelsesmælken er en behandling med damp, en behandling i vandbad eller en behandling med mikrobølger.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t
30 ved, at den del af stivelsen, der underkastes varmebehandling i form af en mælk, er tilstede i det færdige klæbestof i et forhold, i forhold til den ikke-behandlede eller sekundære del, på 60:1 til 1:60, især 5:1 til 1:15.

0

9. Fremgangsmåde ifølge et af kravene 1-7,
k e n d e t e g n e t ved, at der til det anvendelses-
klare klæbestof sættes en mængde basisk middel, især
natriumhydroxid, på op til 4 vægtprocent og især mellem
5 0,5 og 3 vægtprocent.

10

10. Fremgangsmåde ifølge et af kravene 1-9,
k e n d e t e g n e t ved, at der ved anvendelse af en
temperatur til varmebehandling af stivelsen nær ved
 T_G fås et klæbestof med meget kort tekstur, og at der
ved anvendelse af en temperatur nær ved en øvre grænsetem-
peratur $T_G + x$ fås et klæbestof med mindre kort teks-
tur, idet den øvre grænsetemperatur $T_G + x$ er op til T_G
+ 45°C afhængigt af stivelsens amyloseindhold.

15

20

25

30

35