



F10000933768

**(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT****93376****C (16) Patentti myönnetty
Patent meddelat 27 03 1985**

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

D 21H 17/49**S U O M I - F I N L A N D****(FI)****Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	885843
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	16.12.88
(24) Alkupäivä - Löpdag	16.12.88
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	18.06.89
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.12.94
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
17.12.87 DE 3742764 P	

(71) Hakija - Sökande

1. SKW Trostberg Aktiengesellschaft, Dr.-Albert-Frank-Strasse 32, 8223 Trostberg, BRD, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Seeholzer, Josef, Eschenstrasse 7, 8223 Trostberg, BRD, (DE)
2. v. Seyerl, Joachim, Griessestrasse 5, 8221 Seeon, BRD, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Paperinliimauksen höytälöimis- ja/tai kiinnitysaine
Flocknings- och/eller fixeringsmedel för papperslimning**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Kuvataan heikosti happamista heikosti emäksisiin olevissa olosuhteissa toimivia paperinliimauksen höytälöimis- ja/tai kiinnitysaineita, jotka koostuvat aineosina olevien kationisen di-
syaanidiamidihartsin ja polyalumiini-
hydroksiyhdisteen seoksesta ja/tai ko-
kondensaatiotuotteesta. Keksinnon mukaiset seokset tai ko-kondensaatiotuotteet osoittavat parempaa tehoa kuin mitä olisi odotettavissa yksittäisaineosilta.

Det beskrivs från surs till svagt basiska förhållanden fungerande flocknings- och/eller fixeringsmedel för papperslimning, vilka medel består av en blandning och/eller samkondensationsprodukt av beståndsdelarna kationiskt disyaanidiamidharts och en polyaluminiumhydroxiförening. Blandningarna eller samkondensationsprodukterna enligt uppfinningen visar bättre effekt än vad som kan åstadkommas med enskilda beståndsdelar.

Paperinliimauksen höytälöimis- ja/tai kiinnitysaine

Keksinnön kohteina ovat heikosti happamista heikosti emäksisiin olevilla pH-arvoilla toimivat paperinliimauksen höytälöimis- ja/tai kiinnitysaineet.

Paperin, pahvin, kartongin ja vastaavien selluloosapitoisten aineiden liimauksessa hartsiliimalla käytetään hartsiliiman saostamiseksi tai sitomiseksi kuidun pintaan höytälöimis- tai kiinnitysainetta. Paperin hyvää liimausta varten on olennaista käytetyn liiman täydellinen höytälöityminen niin, että kiertovesi pysyy mahdollisimman hyvin erossa liimasta, ja voidaan välttää vaikeudet tätä seuraavassa hartsin saostumisessa. Taloudellisista syistä olisi tarvittavan lisätyn höytälöimis- tai kiinnitysaineen määrä pidettävä mahdollisimman pienenä.

Käytännössä käytetään kulloistakin pH-arvoa vastaten kolmea erilaista liimausmenetelmää. Ensimmäisessä menetelmässä, happamassa hartsiliimauksessa, käytetään kiinnitysaineena tavallisesti alunaa (alumiinisulfaattihydraattia). Happamen liimauksen varjopuolena on, ettei tällöin voida täyteaineena käyttää hinnaltaan edullista liitua sen hajoamisen takia. Tämän lisäksi ei menetelmä ole ongelmaton myöskään jäteveden korkean sulfaattikuormituksen vuoksi. Lopuksi ei tällä tavalla valmistettu paperi ole myöskään vanhenemista kestävää.

Toisessa menetelmässä, pseudoneutraalissa liimauksessa, käytetään kiinnitykseen vain vähän alunaa tai alunan asemesta natriumaluminaattia. Tällöin on kuitenkin paperimassan pH-arvo pidettävä tarkasti oikeana, jotta ylipäänsä saataisiin liimaus aikaan. Sitäpaitsi omaavat nämä kiinnitysaineet näissä olosuhteissa vain rajoitetun tehon.

Kolmannessa menetelmässä on yritetty liimata selluloosapitoinen aine neutraaleissa olosuhteissa. Alunan käyttö ei näissä olosuhteissa kuitenkaan ole enää mahdollista, koska vapaiden alumiini-ionien pitoisuus neutraloidulla tai heikosti emäksisellä alueella vähenee saostumisen vuoksi nopeasti, ja liima höytälöityy siksi vain epätäydellisesti.

Julkaisun CH-PS 623 371 mukaisesti ryhdyttiin siksi alunan asemesta lisäämään höytälöimisaineina käytännöllisesti katsoen sulfaatittomia alumiinipolyhydroksiklorideja. Nämä yhdisteet toimivat tosin hieman paremmin kuin aluna, mutta näilläkin häviää alumiini-ionien positiivinen lataus lyhyen ajan jälkeen saostumisen johdosta ennenaikaisesti, so. niiden teho vähenee hyvin nopeasti. Sen vuoksi ei tässä paperinvalmistusmenetelmässä voitu käyttää neutraaleissa olosuhteissa tavallisia hartsiliimoja, vaan oli turvauduttava keinotekoisiin liimoihin, mikä nosti merkittävästi paperinvalmistuksen kustannuksia. Erään pakotien tarjosi silloin julkaisun DE-OS 35 00 408 mukainen menetelmä, joka opastaa, että kiinnitys- tai höytälöimisaineeksi käytetään kationista disyaanidiamidi-hartsia, koska se voi neutraaleista hieman emäksisiin olevissa olosuhteissa höytälöittää luonnollisia ja keinotekoisia liimausaineita ja kiinnittää ne kuituihin. Vaikkakin tämä hartsi omaa hyvän tehon neutraalilla alueella, oli optimointi työskentelyalueen suhteen toivottavaa.

Siksi on keksinnön tehtävänä kehittää paperinliimaukseen heikosti emäksisistä heikosti happamiin olevia alueita varten höytälöimis- ja/tai kiinnitysaine, jolla ei ole mainittuja tekniikan nykytason haittoja, vaan omaa koko työskentelyalueella erinomaisen tehon höytälöimis- ja/tai kiinnitysominaisuuksien suhteen.

Tämä tehtävä ratkaistaan keksinnön mukaisesti paperin liimaamiseksi heikosti happamista heikosti emäksisiin olevilla pH-alueilla höytälöimis- ja/tai kiinnitysaineella, joka tunne-

taan siitä, että se pääosin sisältää aineosina disyaanidiami-dihartsin ja polyalumiinihydroksidiyhdisteen ko-kondensaatio-tuotetta, tai koostuu siitä.

On nimittäin yllättäen osoittautunut, että keksinnön mukainen seos tai keksinnön mukainen ko-kondensaatiotuote on parempi kuin olo odotettavissa yksittäisten aineosien tunnetuista vaikutuksista, so. on olemassa synergistinen vaikutus.

Kationinen disyaanidiamidiharts, joka voi olla keksinnön mukaisen aineen aineosana, on kuvattu esimerkiksi julkaisussa DE-OS 35 00 408.

Tämän hartsin valmistus tapahtuu esimerkiksi yhden moolin disyaanidiamidia reaktiolla 1,0-4,0 mooliin formaldehydiä, kun mukana on 0,1-2,0 moolia epäorgaanista happoa ja/tai epäor-gaanisen tai orgaanisen hapon ammonium- tai amiinisuoloja, ja mahdollisesti 0,05-0,5 moolia jotain yksi- tai useampiarvois-ta amiinia.

Epäorgaanisina happoina tulevat kyseeseen erityisesti suola-happo, rikkihappo, typpihappo, ja orgaanisina happoina muura-haishappo, etikkahappo tai oksaalihappo.

Amniumsuoloista pidetään ensisijaisina ammoniumkloridia ja -sulfaattia sekä ammoniumformiaattia ja -asetaattia.

Amiinisuoloina käytetään erityisesti orgaanisten amiinien suoloja, kuten esim. etyleenidiamiiniformiaattia tai triety-leenitetramiinihydrokloridia.

Muina mahdollisesti käyttökelpoisina amiiniaineosina voidaan käyttää kaksi- tai useampiarvoisia alifaattisia amiineja, jo-loin edullisimpia ovat etyleenidiamiini, propyleenidiamiini, dietyleenitriamiini ja trietyleenitetramiini sekä substituoi-dut johdannaiset, kuten mono- tai dietanoliamiini. Nämä ka-

tioniset disyaanidiamidi-formaldehydihartsit omaavat välillä 3-5 olevia pH-arvoja, ja ne ovat kaikissa suhteissa veteen sekoitettavia, ja erityisesti 30-60% vesiliuoksina hyvin käytettäviä.

Keksinnön mukaisen aineen toinen aineosa koostuu polyalumiinihydroksiyhdisteistä, joiden Al_2O_3 -pitoisuus on lähinnä 5-20%.

Keksinnön mukaisesti käytettävät polyalumiinihydroksiyhdisteet voidaan käyttää suolojen muodossa tavanomaisten epäorgaanisten anionien, kuten esim. kloridi- ja sulfaattianionien, sekä orgaanisten anionien, kuten esim. formiaatti- tai asetaatti-ionien kanssa.

Jos kationisen disyaanidiamidihartsin ja polyalumiinihydroksiyhdisteen kummatkin aineosat käytetään seoksen muodossa, ovat edullisimmat sekoitussuhteet välillä 60:40-5:95 olevat, koska tällä alueella synergistinen vaikutus on ilmeisin.

Näiden kahden aineosan seosten asemesta voidaan käyttää kokonaan tai osaksi kationisen disyaanidiamidihartsin ja polyalumiinihydroksiyhdisteen ko-kondensaatiotuotetta, jolloin ko-kondensaatiotuote omaa vielä paremman tehon ja varastointikestävyyden kuin yksittäisaineosien seos.

Ko-kondensaatiotuotteessa olevan kationisen disyaanidiamidihartsin ja polyalumiinihydroksiyhdisteen suhde voi vaihdella laajoissa rajoissa, käytännössä on kuitenkin alumiinin välillä 4:1-1:4 oleva moolisuhde disyaanidiamidiin osoittautunut erityisen edulliseksi.

Keksinnön mukaisten höytälöimis- tai kiinnitysaineiden valmistus on ongelmaton ja se voidaan saada aikaan ilman suuria teknillisiä ponnistuksia.

Kationisen disyaanidiamidihartsin ja polyalumiinihydroksiyhdisteen seoksen valmistus tapahtuu yksinkertaisella aineosien sekoittamisella halutuissa suhteissa, tarkoituksenmukaisimmin huoneenlämmössä tavallisilla teknillisillä sekoituslaitteilla.

Ko-kondensaatiotuotteen valmistukseen voidaan käyttää erilaisia menetelmiä, koska polyalumiinihydroksiyhdisteen liittämisen kationiseen disyaanidiamidihartsiin voidaan suorittaa käytännöllisesti katsoen jokaisessa kondensaatioreaktion vaiheessa. Eräs erityisen yksinkertainen tapa on kationisen disyaanidiamidihartsin sekoittaminen polyalumiinihydroksiyhdisteseen vesiliuoksessa, ja tämän liuoksen kuumentaminen lämpötilaan 50-120 °C:een. Lämpötilasta riippuen on ko-kondensatio päättynyt noin 10-120 minuutin kuluttua.

Vaihtoehtoisesti voidaan polyalumiinihydroksiyhdiste lisätä disyaanidiamidihartsin kondensaation aikana, tai erään edullisimman suoritustavan mukaisesti syöttää sinne ammoniakkin ja alumiinisuolojen, kuten esim. alumiinikloridin tai alumiinisulfaatin muodossa olevia polyalumiinihydroksiyhdisteen esiasteita, ja synnyttää polyalumiinihydroksiyhdiste kondensaation välillä. Tällöin on käytännössä kokeiltu sekä yksivaiheista että kaksivaiheista menettelytapaa. Yksivaiheisessa menetelmässä syötetään sisään ammoniakki ja alumiinisuolet. Näiden ohessa lisätään hartsin muut aineosat, nimittäin formaldehydi ja disyaanidiamidi, ja lämmitetään samanaikaisesti. Tällöin muodostuu ammoniakista ja alumiinisuoletasta polyalumiinihydroksiyhdiste, sekä kationisen disyaanidiamidihartsin muodostumiseen tarvittava ammoniumsuola. Tästä syystä on ammoniakkin ja alumiinisuolet määrät säädettävä vastaamaan haluttuja moolisuhteita.

Kaksivaiheisessa menetelmässä syötetään myös ammoniakki ja alumiinisuolet vesiliuoksen muodossa ja ne kuumennetaan polyalumiinihydroksiyhdisteen ja ammoniumsuoletan muodostamiseksi

50-120 °C:een. Sitten reaktioseosta jäähdytetään, lisätään formaldehydi ja disyaanidiamidi ja kuumennetaan jälleen ko-kondensaatioreaktion suorittamiseksi. Ko-kondensaation päättymisen jälkeen reaktioseos jäähdytetään. Ko-kondensaation suorituslämpötilat ovat tavallisesti 50-120 °C. Vesiliuoksen pitoisuus tulisi valita siten, että ko-kondensaatiotuotteiden kiintoainepitoisuudet ovat välillä 30 ja 60 painoprosenttia. Tällöin voidaan ko-kondensaatiotuotteet ottaa käyttöön ilman lisätyövaiheita.

Kondensaatioreaktion suorittamisessa eivät määrätyn pH-arvon säilyttämiseksi ole tarpeen mitkään erityistoimenpiteet, sillä reaktioaineosat säätävät pH-alueen siten, että se on happamalla puolella. Valmiiden ko-kondensaatiotuotteiden pH-arvot ovat siten tavallisesti välillä 1 ja 5.

Keksinnön mukaiset seokset tai ko-kondensaatiotuotteet käytetään paperin liimauksessa vesiliuostensa muodossa ja 0,1-5 painoprosentin määrinä paperin kuivapainosta laskettuna. Lähinnä on tämä määrä 0,2-1 painoprosenttia.

Keksinnön mukaiset höytälöimis- tai kiinnityksineet sopivat erinomaisella tavalla luonnon- tai keinoainepohjaisille kaupallisille liimoille. Luonnonliimoista ovat tällöin erityisen tärkeitä kolofoni, eläinliima, kaseiini, tärkkelykset, vahat, rasvahapot ja mäntyhartsi, keinotekoisista liimoista ke-teenidimeereihin, akryylihappoihin, maleiinihappoanhydrideihin tai polyvinyylisetaatteihin perustuvat. Samoin sopivat keksinnön mukaiset aineet myös muunnelluille liimoille (kuten esim. dieenifiilisillä hapoilla modifioidulle kolofonille).

Paperinvalmistuksessa tavallisiin täyteaineisiin ja pigmentteihin nähden ei ole mitään rajoituksia, so. kaikki käyttökelpoiset täyteaineet ovat keksinnön mukaisen aineen kanssa siedettäviä.

Keksinnön mukainen höytälöimis- tai kiinnityksaine saa sekä hieman emäksisillä että myös hieman happamilla pH-alueilla aikaan käytännöllisesti täydellisen liiman höytälöitymisen, ja tuottaa siten edellytykset hyvälle ja ongelmattomalle liimaukselle neutraali- ja pseudoneutraaliliimauksessa. Jäljempänä oleva esimerkit kuvaavat keksintöä lähemmin.

Esimerkki 1

Ko-kondensaatiotuotteen P1 valmistus sekoittamalla ja siihen liittyvällä aineosien lämmityksellä.

Sekoitetaan 100 paino-osaa polyalumiinihydroksikloridi-(PAC)-liuosta (64-%:sta, Al_2O_3 -pitoisuus 18%) ja 128 paino-osaa kationista disyaanidiamidihartsia (50-%:sta, valmistettu julkaisun DE-OS 35 00 408 esimerkin mukaisesti), niitä kuumennetaan 10 minuuttia 100 °C:ssa ja jäädytetään jälleen. Ko-kondensaatiotuotteen pH-arvo on 2,0 ja sen kiintoainepitoisuus on 55% (määritys 1 tunti 120 °C:ssa).

Esimerkki 2

Erilaisten seosten valmistaminen, jotka koostuvat (julkaisun DE-OS 35 00 408 esimerkin mukaan valmistetun) 50-%:sen vesiliuoksen muodossa olevan kationisen disyaanidiamidihartsin ja esimerkkiä 1 vastaavan 64-%:sen polyalumiinihydroksikloridin (PAC) sekoittamisesta seuraavissa kiintoainepitoisuuksissa:

Tuote	Kiintoainesuhde
P2	1 paino-osa DCD-hartsia + 2 paino-osaa PAC:tä
P3	1 paino-osa DCD-hartsia + 3 paino-osaa PAC:tä
P4	1 paino-osa DCD-hartsia + 4 paino-osaa PAC:tä

Esimerkki 3

Ko-kondensaatiotuotteen P5 valmistus (yksivaiheinen)
60 paino-osaan vettä sekoitetaan 68 paino-osan ammoniakki-liuosta (25-%:sta) lisäyksen jälkeen 120,7 paino-osaa kiinteää AlCl_3 :a ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 62,5 paino-osaa formaliinia (30-%:sta)

ja 21,0 paino-osaa disyaanidiamidia, ja lisäyksen jälkeen seos lämmitetään 100 °C:een ja sitä kondensoidaan tässä lämpötilassa 2 tuntia. Jäähdytyksen jälkeen on kondensaatiotuotteen pH-arvo 2,6 ja kiintoainepitoisuus 45% (määritys 1 tunti 120 °C:ssa).

Esimerkki 4

Ko-kondensaatiotuotteen P6 valmistus (kaksi vaiheinen)

231,4 paino-osaan AlCl_3 -liuosta (29-%:sta) tiputetaan sekoit-
taen 68 paino-osaa NH_3 -vesiliuosta (25-%:sta). Lisäyksen pää-
tyttyä kuumennetaan seos 1 tunniksi 100 °C:een. 60 °C:een jääh-
dyttämisen jälkeen siihen lisätään 125 paino-osaa formaliinia
(30-%:sta) ja 42 paino-osaa disyaanidiamidia, ja liuos kuumen-
netaan 100 °C:een. Jäähdytyksen jälkeen on liuoksen pH-arvo
2,8 ja kiintoainepitoisuus 38% (määritys 1 tunti 120 °C:ssa).

Esimerkki 5

Keksinnön mukaisen aineen tehokkuuden osoittamiseksi tutkit-
tiin sen höytälöimiskäyttäytyminen tavallisella kaupallisel-
la muunnellulla hartsiliimalla (Roscol).

Höytälöittämiset tehtiin 30 ° dH:n (deutsche Härte, saksalai-
nen kovuus) vedellä. Veteen oli dispergoitu hyvin 1000 ppm
liimaa. Sitten siihen lisättiin liiman määrästä laskettuma
10-500 ppm höytälöimis- tai kiinnitysainetta, se sekoitettiin
ja suodatettiin. Arviot tehtiin suodатteen sameudesta, jol-
loin saatiin seuraavat lukuarvot:

- 6 = valkoinen (ei höytälöitymistä)
- 5 = hyvin samea (höytälöitymistä)
- 4 = samea
- 3 = hieman samea
- 2 = miltei kirkas
- 1 = kirkas

Kuten taulukosta 1 on nähtävissä, osoittavat keksinnön mukaiset tuotteet P1, P2 ja P6 selvästi parempaa höytälöimisvaikutusta kuin kationinen disyaanidiamidi-(DCD)-hartsi (valmistettu julkaisu DE-OS 35 00 408 mukaisesti) ja kaupallisen tuotteen Prodefloc AC 190 muodossa oleva polyalumiinihydroksikloridi.

Taulukko 1

Roscol'in höytälöityminen

Lisäys ppm	10	20	30	40	50	60	100	190	200	310	400	500
Tuote												
DCD-hartsi (vertailu)5	4	4	3,5	3	3	3	3	3	4	-	-	-
PAC (vertailu)	5	5	4	4	4	3,5	3	3	3	-	-	-
P1	6	4	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2
P2	6	6	3	3	2	2	2	2	2	2	2	2
P6	6	3	2	2	2	1	1	1	2	2	2	2

Esimerkki 6

Keksinnön mukaisen tuotteen aktiivisuusmäärittelyksiä eri pH-arvoilla. Keksinnön mukaisia tuotteita vertailtiin kationisen disyaanidiamidi-(DCD)-hartsin ja esimerkkiä 4 vastaavan polyalumiinihydroksikloridin kanssa Azorubin-väriaineen (anioninen sulfohappoinen atsoväri) saostuksessa. Tällöin määritettiin tehoainepitoisuus parhaalla höytälöitymisellä verrattuna parhaaseen höytälöitymiseen tislatussa vedessä pH 5:ssä. paras höytälöityminen määritetään väriaineen poissuodatuksen jälkeen.

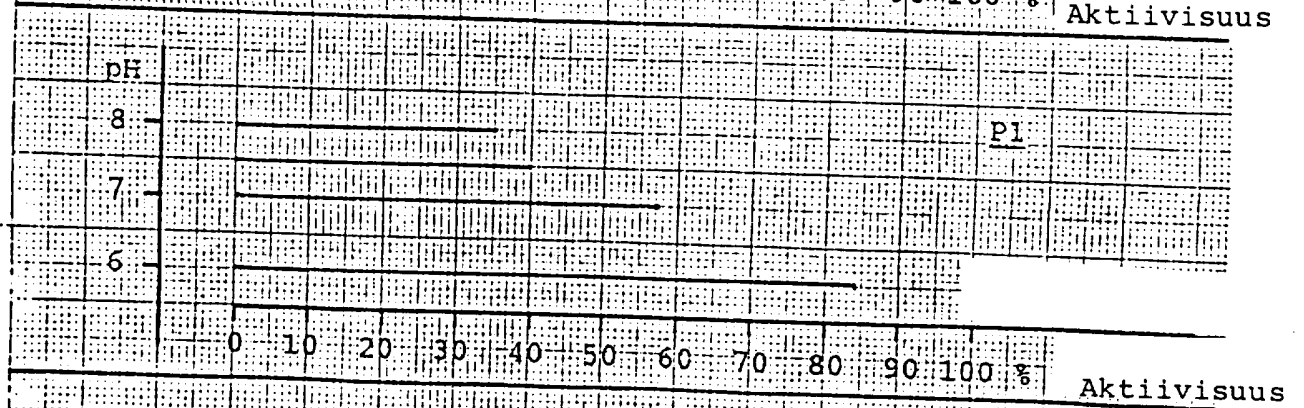
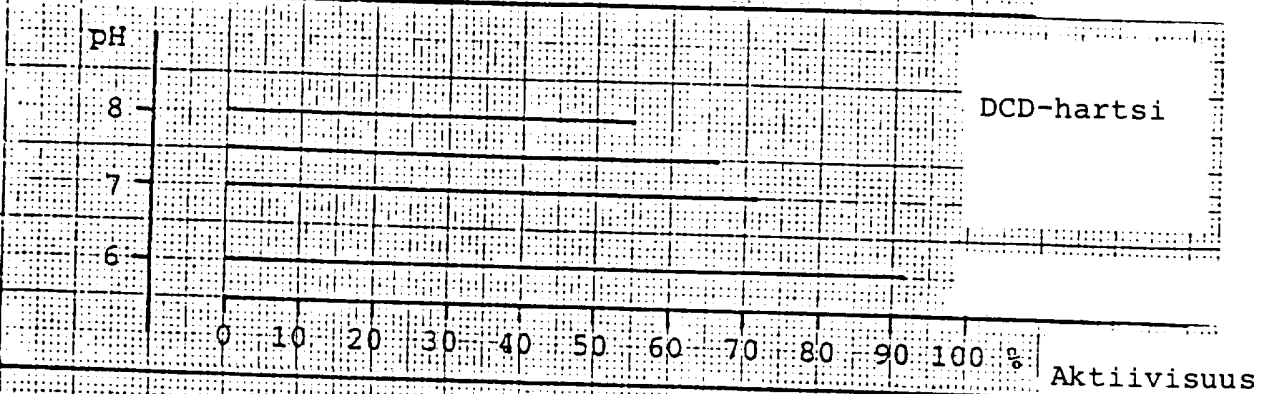
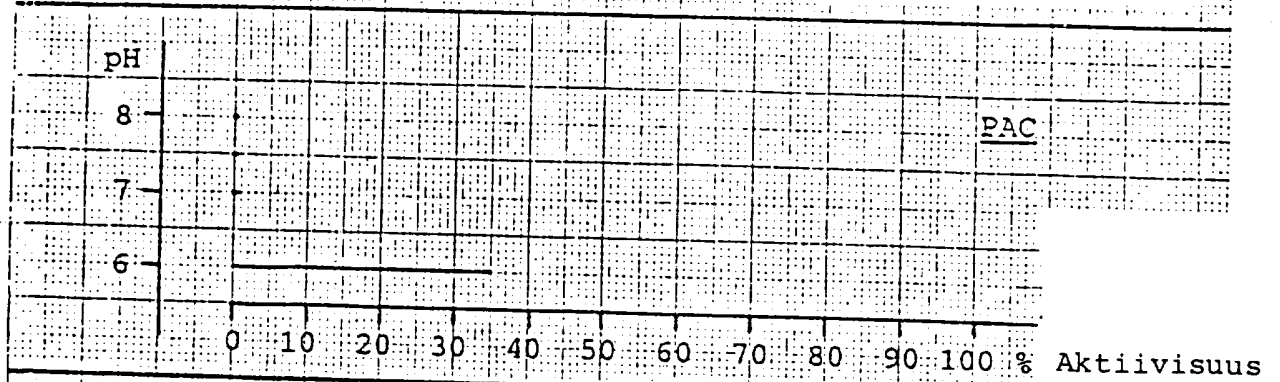
Menetelmä:

53 kg:aan vesijohtovettä lisätään niin paljon 10-%:sta NaOH-liuosta, että sen pH-arvo saavuttaa höytälöimisaineen lisäyksen jälkeen halutun arvon. Tähän liuokseen lisätään sitten 6 ml 10-%:sta höytälöimisainetta, 3 minuutin seisona-ajan jälkeen tiputetaan tähän liuokseen sekoituksen alaisena 100 ml Azorubin-liuosta, jonka väriainepitoisuus on 100 ppm, kunnes saavutetaan paras väriaineen saostuminen.

Kuten oheiset taulukot 2 ja 3 todistavat, osoittavat keksinnön mukaiset tuotteet selvästi parempaa höytälöimisvakutusta kuin polyalumiinihydroksikloridi yksinään. Keksinnön mukaiset tuotteet osoittavat myös synergististä vaikutusta, so. niiden vaikutus on parempi kuin mikä vastaa laskennallista sekoitus-suhdetta. Tämän osoittaa esimerkiksi Pl:n aktiivisuus:

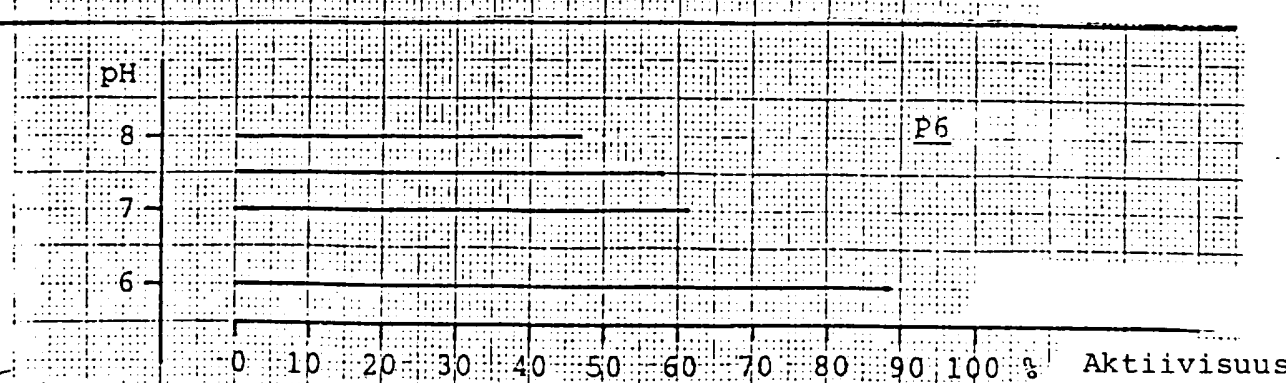
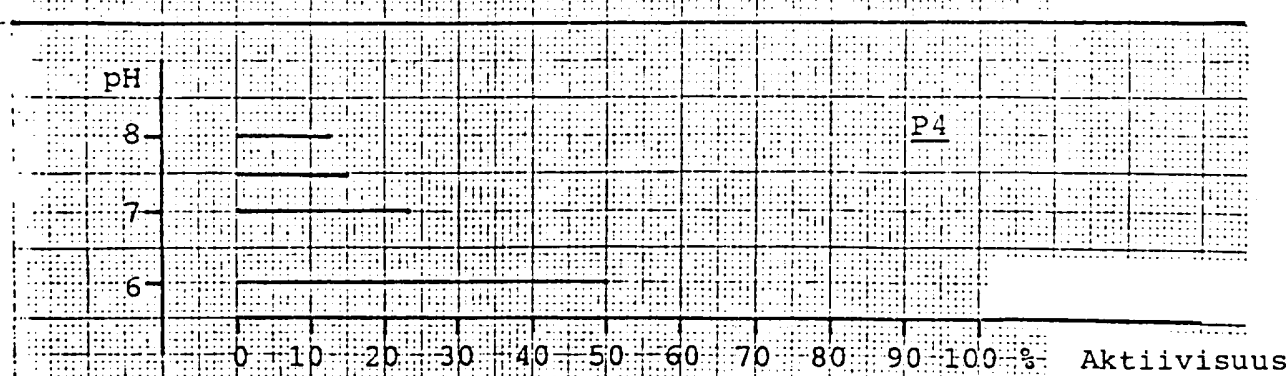
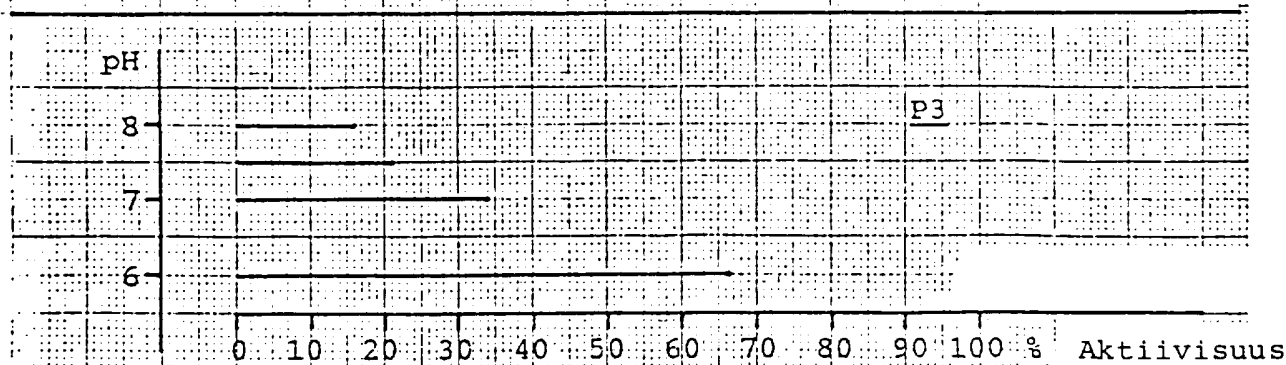
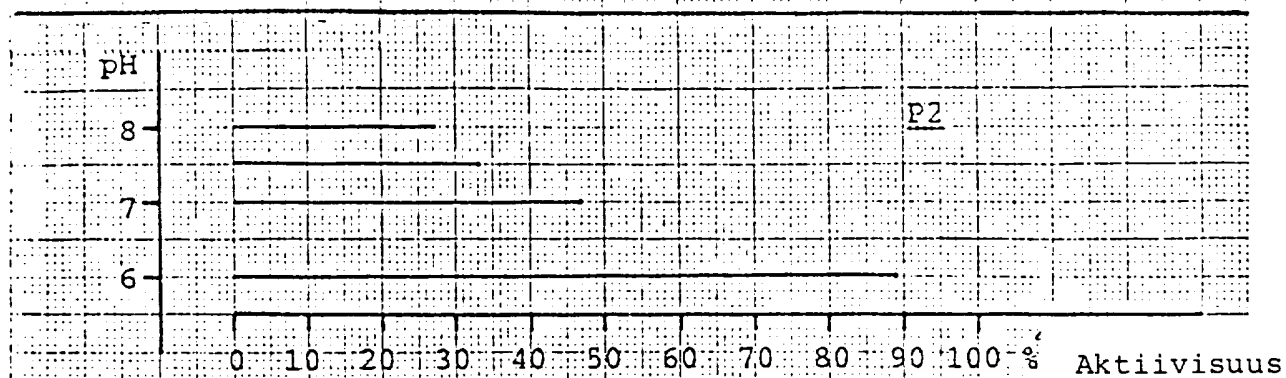
	Laskettu	Havaittu
pH6	63,5%	84%
pH7	36%	57%
pH8	27,5%	55%

Höytälöitymisaineiden aktiivisuuden määrittäminen eri pH-arvoilla



Taulukko 3

Höytälöimisaineiden aktiivisuuden määrittäminen
eri pH-arvoilla



Esimerkki 7

Jätepaperista ja hylkypaperista koostuvan valkoisen pintakerroksen liimaus kartongin valmistamiseksi.

Revitty pintakerros, jonka kuitusulpun sakeus oli 4 painoprosenttia, laimennettiin kiertovedellä 1%:n kuitupitoisuuteen. Suspension pH-arvo oli 8,4. Liiman, kiinnitysaineen ja pysytteiden lisäyksen jälkeen siitä valmistettiin laboratorioarkinmuodostajalla arkkeja, ja ne koestettiin Cobb-kokeella liimausasteen suhteen.

Olosuhteet:

Liimalaji: Luonnollinen muunneltu hartsiliima (Collodin B 433 S).

Lisäaine: 1% atroainetta

Kiinnitysaine: Seuraavat erilaiset keksinnön mukaiset tuotteet verrattuina yksinomaan kationiseen disyaanidiamidihartsiin ja polyalumiinihydroksikloridiin.

Lisäaineet: 0,3/0,5/0,7% atroainetta:

- 1) Kationinen disyaanidiamidihartsi (valmistettu julkaisun DE-OS 35 00 408 esimerkin mukaan)
- 2) Polyalumiinihydroksikloridi (Prodefloc AC 190)
- 3) P1
- 4) P2
- 5) P5

Pysyteaine: Percol 280 L.

Lisäykset: 1 paino-%:een kuitusulppuun lisättiin sekoituksen alaisena vastaava liimamäärä (1% atroainetta), 60 sekunnin sekoitusajan jälkeen lisättiin ilmoitetut kiinnitysaineet, ja sitten 15 sekunnin sekoitusajan jälkeen pysyteaine. 5 sekuntia myöhemmin tapahtui arkin muodostus. Heti kuivauksen jälkeen määritettiin kuivatuista arkeista Cobb-arvo.

Tulokset on koottu taulukkoon 4, jolloin pieni Cobb-arvo merkitsee pientä veden ottoa, so. parempaa liimausta.

Kuten havaitaan, saadaan keksinnön mukaisten tuotteiden avulla parempi liimaus kuin yksinomaan katonisia disyaanidiamidi-hartseja tai polyalumiinihydroksikloridia käyttämällä.

Taulukko 4

Kiinnitysaine	% Ainetta	Cobb 60, keskimäärin
1.) kationinen	0,3	110
DCD-harts	0,5	61
(vertailu)	0,7	76
2.) PAC	0,3	107
(vertailu)	0,5	71
	0,7	59
3.) P1	0,3	102
	0,5	57
	0,7	47
4.) P3	0,3	81
	0,5	54
	0,7	43
5.) P5	0,3	86
	0,5	59
	0,7	44

Patenttivaatimukset

1. Paperinliimauksen höytälöimis- ja/tai kiinnityksine heikosti happamista heikosti emäksisiin olevissa olosuhteissa, **tunnettu** siitä, että se koostuu pääosin aineosien kationinen disyaanidiamidihartsin ja polyalumiinihydroksidihdiste ko-kondensaatiotuotteesta.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen aine, **tunnettu** siitä, että kationinen disyaanidiamidihartsin on 1 moolin disyaanidiamidia ja 1,0-4,0 moolin formaldehydiä reaktiotuote, kun mukana on 0,1-2,0 moolia epäorgaanista tai orgaanista happoa ja/tai epäorgaanisen tai orgaanisen hapon ammonium- tai amiinisuolaa ja mahdollisesti 0,05-0,5 moolia jotain yksittäistä useampi-arvoista amiinia.
3. Patenttivaatimuksen 1 ja 2 mukainen aine, **tunnettu** siitä, että polyalumiinihydroksidihdisteen Al_2O_3 -pitoisuus on 5-20%.
4. Patenttivaatimusten 1-3 mukainen aine, **tunnettu** siitä, että polyalumiinihydroksidihdiste on kloridin tai sulfaatin muodossa.
5. Patenttivaatimusten 1-3 mukainen aine, **tunnettu** siitä, että polyalumiinihydroksidihdiste on formiaatin tai asetaatin muodossa.
6. Jonkin patenttivaatimuksista 1-5 mukainen aine, **tunnettu** siitä, että ko-kondensaatiotuotteessa disyaanidiamidin moolisuhde alumiiniin on 4:1-1:4.
7. Menetelmä jonkin patenttivaatimuksista 1-6 mukaisen aineen valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että ko-kondensaatiotuote valmistetaan sisällyttämällä polyalumiinihydroksidihdiste kationiseen disyaanidiamidihartsiin.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kationisen disyaanidiamidihartsin ja polyalumiinihydroksiyhdisteen vesiliuos kuumennetaan 50-120°C:een.

9. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että a) reaktioastiaan pannaan polyalumiinihydroksiyhdisteen esiasteet ammoniakin ja alumiinisuolan muodossa, b) lisätään formaldehydiä ja disyaanidiamidihartsia, ja c) kuumennetaan reaktioseos ko-kondensaatioon.

10. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että a) reaktioastiaan pannaan polyalumiinihydroksiyhdisteen esiasteet ammoniakin ja alumiinisuolan muodossa, b) reaktioseos kuumennetaan polyalumiinihydroksiyhdisteen muodostamiseksi 50-120°C:een, c) sitten, mahdollisen jäähtymyksen jälkeen, lisätään formaldehydi ja disyaanidiamidi, ja d) kuumennetaan reaktioseos uudelleen ko-kondensaatioon.

11. Patenttivaatimuksen 9 tai 10 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ko-kondensaatio suoritetaan 50-120°C:n lämpötilassa.

12. Jonkin patenttivaatimuksen 9-11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että alumiinisuolana käytetään AlCl_3 :a.

13. Patenttivaatimusten 1-6 mukaisen aineen käyttö paperin liimauksessa määränä, joka on 0,1-5 painoprosenttia ko-kondensaatiotuotteen kiintoainetta paperin kuivapainosta laskettuna.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen käyttö 0,2-1,0 paino-% määrinä.

Patenttkrav

1. Flocknings- och/eller fixermedel för papperslimning i svagt surt till svagt alkaliskt pH-område, **kännetecknat** av att det i övervägande mängd består av en samkondensations-

produkt av komponenterna katjoniskt dicyandiamidharts och en polyaluminiumhydroxiförening.

2. Medel enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att det katjoniska dicyandiamidhartset är en reaktionsprodukt av 1 mol dicyandiamid med 1,0 till 4,0 mol formaldehyd i närvaro av 0,1 till 2,0 mol av en oorganisk eller organisk syra och/eller ett ammonium- eller aminsalt av en oorganisk eller organisk syra och eventuellt 0,05 till 0,5 mol av en- eller flervärd amin.

3. Medel enligt patentkraven 1 och 2, **kännetecknat** av att polyaluminiumhydroxiföreningen uppvisar en Al_2O_3 -halt från 5 till 20 %.

4. Medel enligt patentkraven 1 till 3, **kännetecknat** av att polyaluminiumhydroxiföreningen föreligger i form av klorid eller sulfat.

5. Medel enligt patentkraven 1 till 3, **kännetecknat** av att polyaluminiumhydroxiföreningen föreligger i form av formiat eller acetat.

6. Medel enligt något av patentkraven 1 till 5, **kännetecknat** av att samkondensationsprodukten uppvisar ett molförhållande för dicyandiamid till aluminium på 4:1 till 1:4.

7. Förfarande för framställande av medlet enligt patentkraven 1 till 6, **kännetecknat** av att samkondensationsprodukten framställs genom inbyggning av polyaluminiumhydroxiföreningen i det katjoniska dicyandiamidhartset.

8. Förfarande enligt patentkrav 7, **kännetecknat** av att man uppvärmer en vattenlösning av katjoniskt dicyandiamidharts och polyaluminiumhydroxiförening vid 50 till 120°C.

9. Förfarande enligt patentkrav 7, **kännetecknat** av att man
a) tillför reaktionskärlet försteg av polyaluminiumhydroxi-

föreningen i form av ammoniak och aluminiumsalt, b) tillsätter formaldehyd och dicyandiamid och c) uppvärmer reaktionsblandningen till samkondensation.

10. Förfarande enligt patentkrav 7, **kännetecknat** av att man a) tillför reaktionskärlet försteg av polyaluminiumhydroxiföreningen i form av ammoniak och aluminiumsalt, b) uppvärmer reaktionsblandningen för bildning av polyaluminiumhydroxiföreningen mellan 50 till 120°C, c) varefter man, eventuellt efter avkylning, tillsätter formaldehyd och dicyandiamid och d) ånyo uppvärmer reaktionsblandningen för samkondensation.

11. Förfarande enligt patentkraven 9 eller 10, **kännetecknat** av att samkondensationen genomförs vid en temperatur mellan 50 och 120°C.

12. Förfarande enligt patentkraven 9 till 11, **kännetecknat** av att man använder AlCl_3 som aluminiumsalt.

13. Användning av medlet enligt patentkraven 1 till 6 för papperslimning i en mängd av 0,1 till 5 vikt-% fastämne av samkondensatet med avseende på papprets torrsvikt.

14. Användning enligt patentkrav 13 i en mängd av 0,2 till 1,0 vikt-%.