



NORGE

(19) [NO]

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 166370

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl.² C 08 F 8/28, 251/00,

D 21 H 17/28

(21) Patentsøknad nr. **845051**
(22) Inngivelsesdag 14.12.84
(24) Løpedag 14.12.84
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver **HONSANTO COMPANY,**
800 North Lindbergh Boulevard,
St. Louis, MO 63167, US

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreforingsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 17.06.85
(44) Utlegningsdag 02.04.91
(72) Oppfinner **DONALD NEIL VAN EENAM,** Des Peres, MO,
US

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 16.12.83, US. nr. 562343,
08.11.84, US. nr. 669419.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FUNKSJONALISERT ACRYLAMID-PODET STIVELSESPOLYMER OG ANVENDELSE AV DENNE SOM VÅTSTYRKE-ADDITIV FOR PAPIR.**

(57) Sammendrag

Funksjonalisert polyacrylamid-podet stivelsespolymer som er anvendelig som et i det vesentlige vannoppløselig våtstyrke-papiradditiv. Den er fremstilt ut fra en tilsvarende polyacrylamid-podet stivelsespolymer som inneholder minst 5 vekt% polyacrylamid, ved funksjonalisering av denne ved omsetning med et materiale som inneholder 2 eller flere aldehydenheter, f.eks. glyoxal. Bruken av den funksjonaliserte polyacrylamid-podede stivelsespolymer som et additiv for å forbedre våtstyrken av papir beskrives.

(56) Anførte publikasjoner USA (US) patent nr. 3269852, 3740391, 3785921, 3095391.

Denne oppfinnelse angår en funksjonalisert acrylamidpodet stivelsespolymer og anvendelse av denne som et våtstyrkeadditiv.

Bruk av additiver for å forbedre papirmaterialers våtstyrke er velkjent i faget. Typiske våtstyrke-limmidler er polymerer av glyoxalert acrylamidtype, som f.eks. dem beskrevet i US patentskrifter nr. 3 556 932 og 3 658 640.

Glyoxalerte acrylamid-stivelsespolymerer er også kjent fra US patentskrift nr. 3 740 391. I dette patentskrift beskrives en vannoppløselig, ionisk glucopyranosylpolymer - som stivelse er et spesifikt eksempel på - hvor 50-100 mol% av det totale antall glucopyranosyl- eller glucosebindinger bærer acrylamidbindinger. Denne polymer omsettes med glyoxal, slik at minst 0,05% av acrylamidbindingene bærer glyoxalsubstituenten.

I US patentskrifter nr. 3 061 471 og 3 095 391 beskrives fremstilling av acrylamid-stivelsespolymerer fremstilt ved anvendelse av et svakt oxydasjonsmiddel, som f.eks. et persulfat, hydrogenperoxyd eller et hydroperoxyd. Den resulterende polymer har acrylamidpolymerer podet til stivelsens glucosebindinger.

I stivelsespolymerene ifølge det ovenfor omtalte US patentskrift nr. 3 740 391 er glucopyranosylryggraden podet med monomert acrylamid. Det har nu vist seg at når podningen av stivelsesmolekylet foretas med polyacrylamid istedenfor med monomert acrylamid, kan det oppnåes bedre våtstyrkeegenskaper hos de fremstilte polymerer.

Med den foreliggende oppfinnelse tilveiebringes det således en funksjonalisert, acrylamid-podet stivelsespolymer som er anvendelig som et i det vesentlige vannoppløselig våtstyrkeadditiv for papir, hvor funksjonaliseringen består i at det i den acrylamid-podede stivelsespolymer er blitt innført substituenten avledet fra ett eller to materialer som inneholder to eller flere aldehydenheter, i en mengde som er effektiv med hensyn til å gi våtstyrke til papir som fremstilles ved bruk av den funksjonaliserte, acrylamid-podede stivelsespolymer. Den nye, funksjonaliserte, acrylamid-podede

. stivelsespolymer er særpreget ved at den acrylamid-podede stivelsespolymer som er blitt underkastet funksjonalisering, er en polyacrylamidpodet stivelsespolymer som omfatter podede polyacrylamidsegmenter i en mengde av minst 5 vekt%.

5 Det foretrekkes at fra 5 til 90 vekt% og aller helst fra 5 til 70 vekt% av den ikke-funksjonaliserte polyacrylamid-podede stivelsespolymer fra hvilken den funksjonaliserte polyacrylamid-podede stivelsespolymer er avledet, utgjøres av polyacrylamid.

10 I en foretrukken utførelsesform utgjør polyacrylamidet fra 5 til 15 vekt% av den tilsvarende polyacrylamid-podede stivelsespolymer, som er angitt nedenfor, mens den i en annen foretrukken utførelsesform utgjør fra 15 til 70 vekt%.

Oppfinnelsen angår også en anvendelse av den nye, funksjonaliserte, acrylamid-podede stivelsespolymer som et våtstyrkeadditiv for papir.

Den funksjonaliserte polyacrylamid-podede stivelsespolymer ifølge oppfinnelsen utgjøres av en rygggrad av stivelse på hvilken det er podet polyacrylamidsegmenter, som nedenfor
20 definert, ved en fri-radikal-prosess eller tilsvarende reaksjonsprosess. Denne polyacrylamid-podede stivelsespolymer omsettes så med et materiale som inneholder én eller flere aldehydenheter (fortrinnsvis glyoxal). Den resulterende funksjonaliserte polyacrylamid-podede stivelsespolymer er i vesent-
25 lig grad vannoppløselig, slik det vil være nødvendig ved den konvensjonelle våtendebehandling av papirmasse.

Den foretrukne fremgangsmåte for fremstilling av funksjonalisert polyacrylamid-podet stivelsespolymer i henhold til oppfinnelsen involverer fri-radikal-polymerisasjon av acrylamidmonomer fra stivelsen. Det antas at et fritt radikal dannes på stivelsesrygggraden, og at dette fri-radikal-polymeriserer acrylamidmonomer. I typiske tilfeller fremstilles disse polyacrylamid-podede stivelsespolymerer ved at man oppslemmer stivelsen i en vandig oppløsning, tilsetter acrylamidmonomer,
30 oppvarmer suspensjonen inntil stivelsen er gelatinert og deretter tilsetter fri-radikal-katalysator. Fri-radikal-polymerisasjonsreaksjonen utføres vanligvis ved temperatur over sti-

• velsens gelatineringstemperatur. Fri-radikal-katalysatorer som er anvendelige i henhold til oppfinnelsen, kan være den av den type som oppretter milde oxydasjonsbetingelser i reaksjonsblandingen i de konsentrasjoner i hvilke de benyttes, og de klassifiseres vanligvis som fri-radikal-dannere og betegnes av og til som peroxydiske katalysatorer. Denne klasse av katalysatorer innbefatter blant annet hydrogenperoxyder, vandige oppløselige organiske peroxyder, hydroperoxyder, persulfatsalter, såsom kalium- og ammoniumpersulfat, og ceriumioner. Andre fri-radikal-katalysatorer er dem som klassifiseres som vannoppløselige "aza"-katalysatorer, såsom 2,2'-aza-bis-(amidinpropan)-hydroklorid. Denne reaksjon utføres vanligvis inntil all acrylamidmonomer er forbrukt. Den resulterende polymer utgjøres av en stivelse på hvilken polyacrylamidsegmentene er podet. Denne polyacrylamid-podete stivelsespolymer blir så funksjonalisert ved omsetning med et materiale som inneholder 2 eller flere aldehydenheter (f.eks. glyoxal) etter fremgangsmåter som vil være velkjente for en fagmann på området, f.eks. ved en kondensasjonsreaksjon.

For oppfinnelsens formål skal betegnelsen "polyacrylamid" bety et polymersegment som har mer enn 2 tilbakevendende enheter av monomerrester av vinyltypen, og som er fremstilt ved en fri-radikal-polymerisasjonsprosess eller ekvivalent prosess, idet minst 50 vekt% av polymersegmentet utgjøres av acrylamidmonomerrester. Helst utgjøres polyacrylamidet hovedsakelig av acrylamidmonomerrester. Det antas at polyacrylamidene vanligvis vil ha en minste molekylvekt på ca. 350. Imidlertid er dette bare teori som ikke må forstås som begrensende for oppfinnelsens rekkevidde. Alle henvisninger til molekylvekter som her er gitt, refererer seg til denne antallsmidlere molekylvekt, som bestemmes etter velkjente metoder.

Som ovenfor angitt utgjøres polyacrylamidsegmentene av minst 50 vekt% acrylamid, idet inntil 50 vekt% av polyacrylamidsegmentene utgjøres av andre monomerer av vinyltypen. I sammenheng med oppfinnelsen skal uttrykket "andre monomerer av vinyltypen" bety hvilke som helst av en

166370

rekke forskjellige organiske forbindelser som inneholder en vinylgruppe som er tilgjengelig for fri-radikal-polymerisasjon eller ekvivalent polymerisasjon, forutsatt at forbindelsene er i stand til å copolymerisere med acrylamidmonomer for dannelsen av et polymersegment som, når det inneholder minst 50 vekt% acrylamidmonomerrest og podes til stivelse og funksjonaliseres som her beskrevet, resulterer i en polymer som er anvendelig som et i det vesentlige vannoppløselig papirvåtstyrkeadditiv. Med andre ord regnes et bredt utvalg av monomerer for å være anvendelige, uten at man får redusert anvendeligheten av de funksjonaliserte polyacrylamid-podede stivelsespolymerer som her beskrives. Vanligvis benyttes andre monomerer av vinyltypen enn acrylamid for å bibringe polymeren ifølge oppfinnelsen anioniske eller kationiske ladninger, hvilket - som det vil være velkjent for fagmannen på området - er hensiktsmessig for fremstilling av papir ved diverse prosesser. Blant disse forbindelser kan nevnes styren og substituerte styrener, såsom vinyltoluen, α -methylstyren og klorstyren, forbindelser som acrylgruppen som den polymeriserbare kjerne, såsom acryl- og methacrylsyrer og salter eller estere derav (inklusive methyl-, ethyl- og butylesterne); acrylnitril; vinylklorid; vinylacetat og andre vinylestere; vinylpyridin og vinylpyrrolidon; vinylketoner; vinylidenforbindelser, såsom vinylidenklorid; allylidenforbindelser, såsom allylidiendiacetater; konjugerte dienmonomerer, såsom butadien-1,3, isopren, klorbutadien-1,3, osv. Andre monomerer av vinyltypen som er anvendelige, og som vil gi den glyoxylerte, polyacrylamid-podede stivelsespolymer en ionisk ladning, innefatter diallylamin og dets salter, N-alkyl-diallylamin og dets salter, kvartære diallyldialkylammoniumsalter, N,N-dialkyl-aminoalkyl-acrylat og -methacrylat og deres respektive salter, N,N-dialkyl-aminoalkyl-acrylamid og -methacrylamid og deres respektive salter, og Ar-vinylbenzyldialkylamin og deres respektive salter, og slike syrer som vinylsulfonsyre, styren-sulfonsyre, (meth-)acrylamidpropansulfonsyre og deres respektive salter.

Stivelser som er anvendelig for fremstilling av poly-

rene ifølge oppfinnelsen, innbefatter diverse carbohydrater, såsom f.eks. indisk maisstivelse, risstivelse, voksaktig mais, voksaktig sorghumstivelse, tapiocastivelse, hvetestivelse, potetstivelse, byggrynsstivelse, søtpotetstivelse og derivater derav. Derivatene som faller innenfor definisjonen av begrepet "stivelse" innbefatter her oxyderte stivelser, hydroxyalkylerte stivelser, carboxyalkylerte stivelser, diverse oppløste stivelser, enzymmodifiserte stivelser, osv. Således kan et hvilken som helst av et bredt utvalg av materialer avledet fra stivelse benyttes, såfremt det er et materiale som har tilbakevendende enheter av D-glucose bundet sammen på samme måte som i stivelse og inneholder seter for påpoding av de her omtalte polyacrylamidsegmenter.

I en foretrukken utførelsesform av den foreliggende oppfinnelsen er den stivelse fra hvilken den podede stivelsespolymer fremstilles, en nedbrudt stivelse. Med uttrykket "nedbrudt stivelse" menes en stivelse som er blitt underkastet en hvilken som helst av de nedbrytningsprosesser som er velkjente i faget, såsom omsetning av stivelsen med utvalgte syrer eller enzymer, slik at den resulterende stivelse, når den foreligger i en vandig stivelsesoppløsning med 25% faststoffinnhold, vil ha en Brookfield-viskositet som er lavere enn 0,05 Pa.s, fortrinnsvis lavere enn 0,03 Pa.s. Bestemmelsen av Brookfield-viskositeten er velkjent i faget. Et typisk enzym som benyttes for fremstilling av nedbrudte stivelser, er α -amylase.

Den funksjonaliserte polyacrylamid-podede stivelsespolymer ifølge oppfinnelsen fremstilles ved at et materiale som inneholder 2 eller flere aldehydenheter, såsom glyoxal, omsettes med polyacrylamid-podet stivelsespolymer som inneholder minst 5 vekt% polyacrylamid, fortrinnsvis fra 5 til 90 vekt% og aller helst fra 5 til 70 vekt%. I henhold til en foretrukken utførelsesform inneholder den polyacrylamid-podede stivelsespolymer fra 5 til 15 vekt% polyacrylamid, mens den i henhold til en annen foretrukken utførelsesform inneholder fra 15 til 70 vekt%. For det foreliggende formål skal vektprosenten av polyacrylamid i den funksjonaliserte polyacrylamid-

166370

• podede stivelsespolymer uttrykkes som vektmengden av polyacrylamid i den tilsvarende polyacrylamid-podede stivelsespolymer, idet det med uttrykket "tilsvarende polyacrylamid-podet stivelsespolymer" menes den polymer som svarer til den funksjonaliserte polyacrylamid-podede stivelsespolymer, men som ikke har de aldehydavlede substituenten. Men uttrykket "funksjonalisert polyacrylamid-podet stivelsespolymer" menes polymeren med de aldehydavlede substituenten.

Mengden av substituenten som er avledet fra et materiale inneholdende aldehydenheter, og som er tilstede på de glyoxylerte polyacrylamid-podede stivelsespolymerer ifølge oppfinnelsen, er en mengde som er effektiv med hensyn til å gi papir som er blitt fremstilt under anvendelse av polymeren ifølge oppfinnelsen, tilstrekkelig våtstyrke. Nærmere bestemt menes det med "effektiv mengde" av slike substituenten en mengde som resulterer i en funksjonalisert polyacrylamid-podet stivelsespolymer som, når den tilsettes til et papirråstoff i en mengde av ca. kg/tonn_m bestående av en 50/50 blanding av hårdtre og myktre og papiret fremsilt derav har en basisvekt på ca. 13,6 kg/278,7_m 2, vil gi papiret en begynnelsesvåtstyrke på minst 200 g/cm, hvilket resulterer i en forbedring i forhold til den våtstyrke som oppnås ved den samme test når man bare benytter den tilsvarende polyacrylamid-podede stivelsespolymer. Våtstyrken beregnes i henhold til den standardtestprosedyre T4560M-82 ifølge Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Technology Park/Atlanta, P.O. Box 105113, Atlanta, GA 30348, U.S.A. Fortrinnsvis er vektforholdet på faststoffbasis mellom den tilsvarende polyacrylamid-podede stivelsespolymer og substituentene avledet fra et materiale inneholdende aldehydenheter, minst 1:1, idet det fortrinnsvis er fra 1:1 til 20:1, helst fra 5:1 til 20:1 og aller helst fra 8:1 til 15:1. En fremgangsmåte for fremstilling av den funksjonaliserte polyacrylamid-podede stivelsespolymer går ut på å kondensere en polyacrylamid-podet stivelsespolymer med det aldehydholdige materiale, f.eks. glyoxal, i en vandig oppløsning ved en pH-verdi mellom 7 og 7,5.

Glyoxal er det materiale som foretrekkes for å funksjonalisere polymerene ifølge oppfinnelsen. Andre foretrukne materialer som inneholder mer enn én aldehydenhet, innbefatter gluteraldehyd, cyanursyre/acroleinkondensater (dvs. cyanursyrealdehyder), hexaglyoxalolmelamin og kondensatharpikser inneholdende 2 eller flere reaktive aldehydgrupper, såsom melamin/aldehyd-kondensater. Andre eksempler på slike materialer er malondialdehyd, succindialdehyd, tetraglyoxalolurea, urea/melamin/glyoxal-kondensater og fenol/aldehyd-kondensater. Et hvilket som helst materiale som gir polymerene ifølge oppfinnelsen den ønskede funksjonalitet, og som resulterer i den her beskrevne anvendelighet, kan benyttes.

Et materiale som inneholder mer enn én aldehydenhet, kan reagere med aminfunksjonaliteten i polyacrylamidet, hvilket resulterer i at polyacrylamidsegmentet funksjonaliseres med en enhet som har én eller flere aldehydenheter. Eksempelvis reagerer glyoxal med polyacrylamidets amidfunksjonalitet under dannelsen av substituenten som har den teoretiske formel -NH-CH(OH)-CHO . Aldehydenheten som blir tilbake på polyacrylamidsegmentet er tilgjengelig for ytterligere reaksjon under papirbehandlingsprosessen.

Den funksjonaliserte polyacrylamid-stivelses-polymer ifølge oppfinnelsen tilsettes vanligvis i våtenden av en papirfremstillingsprosess. Den generelle papirfremstillingsprosess og uttrykket "våtende" vil være velkjent for fagfolk på området. Vanligvis er mengden av de funksjonaliserte polyacrylamid-podede stivelsespolymerer ifølge oppfinnelsen som benyttes ved papirfremstilling, mellom 2,5 kg/tonn_m og 12,5 kg/tonn_m, regnet på faststoffbasis.

Som det vil bli vist nedenfor er en av de foretrukne utførelser av de funksjonaliserte polyacrylamid-podede stivelsespolymerer ifølge oppfinnelsen en hvor polyacrylamidet utgjør fra 5 til 15 vekt% av den tilsvarende polyacrylamid-podede stivelsespolymer. Denne polymer gir papir med en i uventet grad forbedret våtstyrke, som kan reduseres til mindre enn 50% av den opprinnelige våtstyrke etter lengre tids (5-30 minutter) bløting. Typiske applikasjoner for hvilke det er

166370

- fordelaktig å oppnå denne type reduksjon av våtstyrken, er applikasjoner såsom papirservietter og toalettpapir. Faktisk vil en permanent våtstyrke ikke bare være unødvendig for disse typer produkter, men den vil også kunne hindre nedbrytningen av papirmaterialene i omgivelsene og forårsake et forurensningsproblem.

I henhold til en annen foretrukken utførelse av oppfinnelsen utgjør polyacrylamidet fra 15 til 70 vekt% av den tilsvarende polyacrylamid-podede stivelsespolymer. Som det vil bli vist nedenfor, gir disse polymerer, når de benyttes ved papirfremstilling, papiret en uventet forbedret våtstyrke.

I f.eks. US patentskrift nr. 3 740 391 beskrives glyoxalerte acrylamid-stivelsespolymerer i hvilke 50-100 mol% av glyucosebindingene bærer acrylamidbindinger som kan omsettes med glyoxal. Polymerene som det gis eksempler på i nevnte US patentskrift, ble fremstilt ved omsetning av stivelse og acrylamid i nærvær av natriumhydroxyd, som katalyserer en addisjonsreaksjon mellom acrylamidmonomeren og stivelsen. Det antas at de resulterende polymerer som fremstilles ved denne reaksjonsprosess, og som beskrives i nevnte US patentskrift nr. 3 740 391, utgjøres av monomere acrylamidbindinger bundet til stivelsen. Dette gjør polymerene forskjellige fra polymerene ifølge oppfinnelsen, hvor polyacrylamid er podet på stivelsen ved fri-radikal-polymerisasjon eller ekvivalent polymerisasjon. Under enhver omstendighet vil de funksjonaliserte polyacrylamid-podede stivelsespolymerer ifølge oppfinnelsen, som det vil bli vist nedenfor, gi papir våtstyrkeegenskaper som i uventet grad er bedre enn våtstyrkeegenskapene av de ovenfor omtalte tidligere kjente glyoxalerte acrylamid-stivelsespolymerer, når de benyttes for papirfremstilling.

De følgende eksempler illustrerer de funksjonaliserte polyacrylamid-podede stivelsespolymerer ifølge oppfinnelsen og sammenligner disse stivelsespolymerer med de polymerer som er eksemplifisert i det ovennevnte US patentskrift nr. 3 740 391.

Eksempel 1 - 5

Eksempler 1 - 5 viser fremstillingen av glyoxylerte polyacrylamid-podede stivelsespolymerer i henhold til oppfinnelsen. I samtlige av disse eksempler benyttet man den nedenfor angitte fremgangsmåte under anvendelse av en enzymomdannet maisstivelse (det vil si nedbrudt stivelse) som hadde en Brookfield-viskositet ved 25% faststoffinnhold (i vann) lavere enn 0,03 Pa.s. Denne enzymomdannende maisstivelse ble fremstilt ved at man til en oppslemning av "Penford Gum 290" (et hydroxyethyletherderivat av maisstivelse som produseres av Penick & Ford, et datterselskap av Penwest, 1001 First Street, S.W., Cedar Rapids, Iowa, 52406, hvis nummerbetegnelse "290" refererer seg til substitusjonsgraden; fremgangsmåten for fremstilling av disse stivelser er beskrevet i US patentskrifter nr. 2 516 632, 2 516 633 og 2 516 634) tilsatte 0,3-0,4 g av et α -amylase-enzym pr. 350 g maisstivelse, oppvarmet blandingen til 76°C og holdt den ved denne temperatur i én time. Blandingens temperatur ble så øket til 96°C og holdt på dette nivå i 15 minutter.

Fremgangsmåten for fremstilling av de glyoxalerte polyacrylamid-podede stivelsespolymerer ifølge eksempler 1-5 var som følger: Først ble polyacrylamid-podede stivelsespolymerer fremstilt i en vandig oppløsning ved at man til en 4-halset rundkolbe satte acrylmonomer, den enzymomdannede maisstivelse, vann og en ionisk monomer som gir den ferdige polymer en ionisk ladning for formål som vil være velkjente for en fagmann på området (en hvilken som helst egnet ionisk monomer kan benyttes), i de mengder som er oppført nedenfor i tabell I. Kolbenes innhold ble oppvarmet til 80°C, på hvilket tidspunkt tre separate, like store porsjoner (6,67 ml) kaliumpersulfat (en 3%ig vandig oppløsning) ble tilsatt hver kolbe i løpet av 90 minutter (ved 0,45 og 90 minutter). Kolbenes innhold ble så tillatt å avkjøles til romtemperatur.

Deretter ble disse polyacrylamid-podede stivelsespolymerer glyoxylert ved at de fremstilte polyacrylamid-podede stivelsespolymeroppløsninger hver for seg ble omsatt ved rom-

166370

tempertur med 10 g av en vandig oppløsning av glyoxal (5 g glyoxal) og de enkelte oppløsningers pH-verdi ble øket til mellom 8 og 8,5 med 10%ig vandig NaOH-oppløsning.

5 Mengdene av acrylamidmonomer, stivelse, vann og ionisk monomer, samt den prosentvise mengde polyacrylamid og vektforholdet mellom den tilsvarende polyacrylamid-podede stivelsespolymer og de glyoxalavlede substituenten som ble benyttet i hvert av eksemplene 1 - 5, er angitt nedenfor i tabell I.

10

15

20

25

30

35

TABELL I

Eks. nr.	Acrylamid (g)	Stivelse (g)	H ₂ O (ml)	Ionisk ^a monomer (g)	Polyacrylamid (%)	Vektforhold Polymer:glyoxal
1	2,5	47,5	195,7	5,7	5	10:1
2	7,5	42,5	195,0	5,1	15	10:1
3	10,0	40,0	193,2	4,8	20	10:1
4	12,5	37,5	192,4	4,5	25	10:1
5	20,0	30,0	144,3	3,6	40	10:1

^a Ageflex[®] FM-10-75MC, et dimethylaminoethylmethacrylat kvaternisert med kationisk methylklorid-monomer og produsert av CPS Chemicals Co., Inc.

Eksempler 6 og 7

I begge eksempler 6 og 7 gikk man frem hovedsakelig som beskrevet i eksempel 1 i US patentskrift nr. 3 470 391, hvilket eksempel beskriver fremstillingen av en glyoxalert acrylamid-stivelsespolymer for anvendelse som et våtstyrke-additiv. Disse eksempler ble utført for å sammenligne våtstyrkeegenskapene av visse polymerer med våtstyrkeegenskapene av polymerene ifølge oppfinnelsen.

Polymeren ifølge eksempel 6 ble fremstilt ut fra Apollo® 480 (et kationisk etherderivat av maisstivelse som produseres av Penick & Ford, Limited), mens polymeren ifølge eksempel 7 ble fremstilt ut fra den samme stivelse, som imidlertid var nedbrudt som beskrevet ovenfor i eksempler 1 - 5. I begge eksempler 6 og 7 ble acrylamidmonomeren og stivelsen oppløst i vann. Til denne blanding ble det satt en vandig oppløsning av NaOH, og blandingens temperatur ble øket til 70°C og holdt på dette nivå i en time. Mengdene av acrylamid, stivelse, vann, NaOH og mengdeforholdet mellom acrylamid og glyoxal som ble benyttet i hvert av eksemplene, er angitt nedenfor i tabell II.

Blandingene ble så avkjølt til romtemperatur, hvorefter de ble hellet over i 5 l omrørt methanol. Methanolen ble dekantert fra, og blandingen ble tillatt å tørre natten over, hvorved det dannet seg en utfelning. 50 g av hver av de resulterende utfelninger ble påny oppløst i 1250 ml vann. Temperaturen av hver blanding ble øket til ca. 95-98°C, og denne temperatur ble opprettholdt i 30 minutter. Blandingene ble så avkjølt til romtemperatur, og 30 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ble tilsatt hver blanding. PH-verdien av hver av blandingene ble innstilt på 7,9 ved tilsetning av en tilstrekkelig mengde NaOH. Til hver blanding ble det så tilsatt 110 g vann og 63 g av en 40% ig vandig glyoxaloppløsning (0,043 mol).

Blandingene ble omrørt i 1,5-2 timer ved 50°C, inntil det var oppnådd en vesentlig økning av oppløsningens viskositet. Reaksjonen ble avsluttet ved innstilling av pH-verdien på 3,5 med 12,5 N HCl-oppløsning og avkjøling av reaksjonsblandingene til romtemperatur.

Som det vil sees av den ovenstående beskrivelse er fremgangsmåten i det vesentlige som angitt i eksempel 1 i US patentskrift nr. 3 740 391, bortsett fra at det er benyttet en ca. 10 ganger større mengde av materialene som benyttes for fremstilling av polymerene. Dette ble gjort for å lette håndteringen av materialene.

10

15

20

25

30

35

166370

14

TABELL II

<u>Eks. nr.</u>	<u>Acrylamid (g)</u>	<u>Stivelse (g)</u>	<u>Vann (ml)</u>	<u>NaOH (g)</u>	<u>Acrylamid (%)</u>	<u>Vektforhold acrylamid:glyoxal</u>
6	710	110	59,5	10	86,6	2:1
7	355	440	95	20	44,7	2:1

Hver av de i eksempler 1 - 7 fremstilte stivelsespolymerer ble tilsatt til et papirråstoff, og papir som var blitt fremstilt ut fra dette, ble testet. Tilsetningen av disse polymerer til papirråstoffet og fremstillingen av papiret ut fra dette, ble foretatt ved hjelp av teknikker som er velkjente i faget, og som er beskrevet generelt i Pulp and Paper Manufacture, Vol. III, Papermaking and Paperboard Making, R.G. MacDonald, Editor; J.N. Frnaklin, Tech. Editor, McGraw-Hill Book Company, 1970. Den funksjonaliserte polyacrylamid-podede stivelsespolymer ble tilsatt i en mengde av 10 kg/tonn_m til et papirråstoff bestående av en 50/50 blanding av bleket hårdtrekraft og myktrekraft. I den Fourdrinier papirfremstillingsmaskin i halvteknisk målestokk som ble benyttet, var tilsetningspunktet mellom maskinbeholderen og pumpen, idet blanding i produksjonslinjer ga en ensartet dispergering gjennom det tykke råstoff. Papirprøvene som ble fremstilt ut fra hver av stivelsespolymerene ifølge eksempler 1 - 7, ble kuttet av i strimler for måling av våtstyrken etter den standard testprosedyre T456OM-82 ifølge Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI), som er velkjent i faget. Tre våtstyrkemålinger ble foretatt for hver papirprøve, idet den første var en måling av begynnelsesvåtstyrken etter metningen av papiret med avionisert vann og andre og tredje måling ble foretatt etter at papiret var blitt underkastet bløting i avionsert vann i henholdsvis 5 minutter og 30 minutter. De resulterende våtstyrker for papirprøvene er oppført nedenfor i tabell III for hver av stivelsespolymerene som ble benyttet for fremstilling av papiret. Tabell III angir også papirets basisvekt (kg/278,7_m2).

67

35

TABELL III

Eks. nr.	Basisvekt (kg/278,7 _m 2)	Våtstyrke (g/cm)		
		Begynnelses- verdi	Etter 5 min.	Etter 30 min.
1	14.0	244.5	69	48.7
2	14.3	384	218	199
3	14.2	369	291	238.6
4	14.1	282	212.5	186.8
5	14.1	490.5	386	374.6
6	14.4	64.5	34.8	21
7	14.5	42	24	24.6

Som det vil sees av de ovenstående data oppviser papir fremstilt under anvendelse av stivelsespolymerene ifølge oppfinnelsen (eksempler 1 - 5) en betydelig forbedret våtstyrke sammenlignet med papir fremstilt under anvendelse av stivelsespolymerene ifølge eksempler 6 og 7, selv om polymerene ifølge eksempler 6 og 7 hadde høyere prosentinnhold av acrylamid og inneholdt større mengder glyoxalsubstituenter, som tilkjenngitt ved de lavere vektforhold mellom acrylamid og glyoxal.

Eksempel 8

Eksempel 8 er et eksempel på en glyoxalert polyacrylamid-podet stivelsespolymer fremstilt i henhold til oppfinnelsen og illustrerer anvendelsen av en ikke-nedbrudt stivelse og dennes anvendelighet som et våtstyrkeadditiv.

Polymeren ifølge eksempel 8 ble fremstilt i henhold til de metoder som er angitt i eksempler 1 - 5, bortsett fra at maisstivelsen ikke ble behandlet med α -amylase. Mengdene av acrylamidmonomer, stivelse, vann, glyoxal og ionisk monomer, foruten vektforholdet mellom den tilsvarende polyacrylamid-podede stivelsespolymer og de glyoxalavledede substituent som ble benyttet for fremstilling av polymeren ifølge eksempel 8, er oppført nedenfor i tabell IV.

TABELL IV

Eks. nr.	Glyoxal (g)	Acrylamid (g)	Stivelse (g)	Vann (ml)	Ionisk ^a monomer (g)	Polyacrylamid (%)	Vektforhold <u>Polymer:glyoxal</u>
8	5,0	7,5	42,5	195,0	5,1	15	10:1

^a Agflex [®] FM-1Q-75MC.

polymeren ifølge eksempel 8 ble benyttet for fremstilling av papir i henhold til de metoder som angitt ovenfor i forbindelse med eksempler 1 - 7, og det resulterende papir ble testet med hensyn til begynnelsesvåtstyrke og med hensyn til våtstyrke etter 5 minutter og etter 30 minutter, likeledes i henhold til de ovenfor beskrevne prosedyrer. De resulterende våtstyrkeverdier for papiret fremstilt under anvendelse av polymeren ifølge eksempel 8 og basisvekten av polymeren tilsett papirråstoffet er oppført nedenfor i tabell V.

TABELL V

Basisvekt (kg/278,7 m ²)	Våtstyrke (g/cm)		
	Begynnelses- verdi	Etter 5 min.	Etter 30 min.
14,6	418,5	302	286

Eksempler 9 - 12

Eksempler 9 - 12 viser fremstillingen av stivelsespolymerer i henhold til den foreliggende oppfinnelse, hvor mengden av glyoxal som omsettes, varierer innenfor det område som er spesifisert for oppfinnelsen.

Polymerene ifølge eksempler 9 - 12 ble fremstilt i henhold til den fremgangsmåte som ovenfor er angitt i eksempler 1 - 5. Mengdene av glyoxal, acrylamidmonomer, stivelse, vann og ionisk monomer, foruten det prosentvise innhold av polyacrylamid og vektforholdet mellom den tilsvarende polyacrylamidpodede stivelsespolymer og de glyoxalavledede substituenten er oppført nedenfor i tabell VI.

TABELL VI

Eks. nr.	Glyoxal (g)	Acrylamid (g)	Stivelse (g)	Vann (ml)	Ionisk ^a monomer (g)	Polyacrylamid (%)	Vektforhold Polymer:glyoxal
9	10,0	7,5	42,5	195,0	5,1	15	5:1
10	6,3	7,5	42,5	195,0	5,1	15	8:1
11	3,3	7,5	42,5	195,0	5,1	15	15:1
12	2,5	7,5	42,5	195,0	5,1	15	20:1

^a Ageflex [®] FM-1Q-75MC.

Polymerene ifølge eksempler 9 - 12 ble benyttet for fremstilling av papir i henhold til de prosedyrer som er beskrevet ovenfor i forbindelse med eksempler 1 - 7, og det resulterende papir ble testet med hensyn til begynnelsesvåtstyrke og med hensyn til våtstyrke etter 5 minutter og etter 30 minutter, i henhold til de ovenfor angitte prosedyrer. De resulterende våtstyrkeverdier for papiret fremstilt under anvendelse av polymerene ifølge eksempler 9 - 12 og basisvekten av den til papirråstoffet tilsatte polymer er oppført nedenfor i tabell VII.

TABELL VII

Eks. nr.	Basisvekt (kg/278,7 _m 2)	Våtstyrke (g/cm)		
		Begynnelses- verdi	Etter 5 min.	Etter 30 min.
9	14,3	611,4	296,5	257,9
10	14,6	632,3	372,4	329
11	14,35	531,5	345,6	309
12	14,45	466,5	366,2	337,4

Eksempler 13 - 20

Eksempler 13 - 20 viser podede stivelsespolymerer ifølge oppfinnelsen, som er fremstilt under anvendelse av forskjellige stivelser, og som inneholder ulike mengder polyacrylamid og oppviser ulike vektforhold mellom den tilsvarende polyacrylamid-podete stivelsespolymer og de glyoxalavledede substituentene. Polymerene ifølge disse eksempler ble fremstilt etter den fremgangsmåte som ovenfor er angitt i eksempler 1 - 5. Tabell VIII angir mengdene av glyoxal, acrylamidmonomer, stivelse, vann og ionisk monomer, foruten prosentinnholdet av polyacrylamid og vektforholdet mellom den tilsvarende polyacrylamid-podete stivelsespolymer og glyoxalavledede substituentene.

TABELL VIII

Eks. nr.	Glyoxal (g)	Acrylamid (g)	Stivelse (g)	Vann (ml)	Ionisk ^c monomer (g)	Polyacrylamid (%)	Vektforhold Polymer:glyoxal
13	2,5	8,8	6,7 ^a	230	2,1	50	7:1
14	3,2	12,6	11,1 ^a	224,8	1,5	50	7:1
15	1,9	9,4	7,2 ^b	229,3	2,3	50	10:1
16	1,8	9,0	7,9 ^b	230,3	1,1	50	10:1
17	0,8	9,9	1,0 ^b	236,8	1,5	80	15:1
18	2,5	6,3	5,6 ^b	235,0	0,6 ^f	50	5:1
19	3,2	11,0	8,4 ^c	224,8	2,7	50	7:1
29	3,9	10,9	13,6 ^d	219,0	2,7 ^g	4+	7:1

^a Enzymomdannet "Penford Gum 295" hydroxyethylert stivelse

^b "Penford Gum 295" hydroxyethylert stivelse

^c Penick & Ford Apollo [®] 460 kationisk stivelse

^d Apollo [®] 460/"Penford Gum 295" stivelse i vektforholdet 1:1

^e "Sipomer" Q5-80: Kvantert dimethylsulfat av dimethylaminoethylmetacrylat

fra Alcolac, (med mindre annet er angitt)

^f Acrylsyre

^g "Sipomer" Q6-75: Kvantert methylklorid av dimethylaminoethylmet
fra Alcolac.

Polymerene ifølge eksempler 13 - 20 ble benyttet for fremstilling av papir i henhold til de prosedyrer som er beskrevet ovenfor i forbindelse med eksempler 1 - 7, under anvendelse av to forskjellige tilsatsmengder, og det resulterende papir ble testet med hensyn til begynnelsesvåtstyrke i henhold til de ovenfor beskrevne prosedyrer. Under testingen av polymeren ifølge eksempel 18 ble det til papirråstoffet også tilsatt et retensjonshjelpmiddel ("Santofloc" C harpiks produsert av Monsanto Company i et vektforhold polymer: "Santofloc" på 2:1. Resultatene er oppført nedenfor i tabell IX.

TABELL IX

	Additiv-mengde			Additivmengde		
	5 kg/tonn _m			10 kg/tonn _m		
	Polymer	Basisvekt	Våtstyrke	Basisvekt	Våtstyrke	
	if.eks.nr.	(kg/278,7 2) m	(g/cm)	(kg/278,7 2) m	(g/cm)	
15	13	14,5	196,5	14,3	268	
	14	14,4	196,5	14,8	339	
20	15	15,2	268	15,6	411	
	16	14,9	339	14,9	518	
	17	14,8	393	15,0	572	
	18	14,9	232	15,0	357	
	19	15,7	232	15,7	338	
25	20	14,3	125	14,45	196,5	

Eksempler 21-27

Eksempler 21-26 viser podede stivelsespolymerer ifølge oppfinnelsen, i hvilke det ble benyttet ulike aldehydmaterialer. I polymeren ifølge eksempel 27 ble det kun benyttet formaldehyd (et mono-aldehyd) som aldehyd, og denne polymer faller derfor utenfor oppfinnelsens ramme. Polymerene ifølge disse eksempler ble fremstilt etter den fremgangsmåte som er beskrevet i eksempler 1 - 5. Tabell IX angir mengdene av aldehyd, acrylmonomer, stivelse, vann og ionisk monomer, samt prosentinnholdet av polyacrylamdid og vektforholdet mellom den tilsvarende polyacryl-podete stivelsespolymer og de aldehyd-avledede substituenten.

TABELL X

Eks. nr.	Aldehyd-materiale		Acrylamid		Stivelse ^h		Vann		Ionisk ^j monomer		Polyacrylamid		Vektforhold polymer/aldehyd-materiale	
	(g)		(g)		(g)		(ml)		(g)		(%)			
21	3,2 ^a		6,3		7,9		231,0		1,6		40		5:1	
22	6,2 ^b		12,3		15,4		213,0		3,1		40		5:1	
23	3,7 ^c		8,4		8,4		227,8		1,7		45,5		5:1	
24	3,7 ^d		8,4		8,4		227,8		1,7		45,5		5:1	
25	3,5 ^e		8,1		8,1		228,8		1,6		45,5		5:1	
26	4,0 ^f		9,5		7,2 ⁱ		227,0		2,3 ^k		50		4,8:1	
27	1,8 ^g		8,5		7,5 ⁱ		231,3		1,0 ^k		50		9,5:1	

^a Glyoxal

^b Cyanursyretrialdehyd: Molforholdet cyanursyre/acrolein = 1:3.

^c Hexaglyoxylolmelamin: Molforholdet melamine/glyoxal = 1:6.

^d Resolharpiks: Molforholdet melamin/formaldehyd/glyoxal = 1:3:3.

^e Gluteraldehyd

^f Formaldehyd/glyoxal-blanding (vektforhold på 1,04:1).

^g Formaldehyd

^h Enzymomdannet "Penford 295" Hydroxyethylert stivelse (med mindre annet er angitt).

ⁱ "Penford Gum 295" hydroxyethylert stivelse.

^j FM-1Q-75MC: Kvartært methylklorid av dimethylaminomethylmethacrylat fra CPS med mindre annet er angitt).

^k "Sipomer" Q5-80: Kvartært dimethyl-sulfat av dimethylaminoethylmethacrylat fra Alcolac.

Polymerene ifølge eksempler 21 - 27 ble benyttet for fremstilling av papir i henhold til den fremgangsmåte som er angitt i forbindelse med eksempler 1 - 7, idet det ble benyttet to forskjellige mengder additiv. Det resulterende papir ble testet med hensyn til begynnelsesvåtstyrke i henhold til den ovenfor beskrevne prosedyre. Resultatene er oppført nedenfor i tabell XI.

TABELL XI

10

	Polymer if.eks.nr.	Additivmengde 5 kg/tonn _m		Additivmengde 20 kg/tonn _m	
		Basisvekt (kg/278,7 _m 2)	Våtstyrke (g/cm)	Basisvekt (kg/278,7 _m 2)	Våtstyrke (g/cm)
15	21	14,8	286	14,8	446,5
	22	14,8	150	15,1	339
	23	14,8	303,5	14,9	429
	24	14,1	321	14,9	446,5
	25	15,2	220	15,1	321
20	26	14,75	357	14,6	482
	27	14,75	71	14,7	88

P a t e n t k r a v

25

1. Funksjonalisert, acrylamid-podet stivelsespolymer som er anvendelig som et i det vesentlige vannoppløselig våtstyrkeadditiv for papir, hvor funksjonaliseringen består i at det i den acrylamid-podede stivelsespolymer er blitt

30

innført substituenten avledet fra ett eller to materialer som inneholder to eller flere aldehydenheter, i en mengde som er effektiv med hensyn til å gi våtstyrke til papir som fremstilles ved bruk av den funksjonaliserte, acrylamid-podede stivelsespolymer,

35

karakterisert ved at den acrylamid-podede stivelsespolymer som er blitt underkastet funksjonalisering, er en polyacrylamidpodet stivelsespolymer som omfatter podede polyacrylamidsegmenter i en mengde av minst 5 vekt%.

2. Funksjonalisert, acrylamid-podet stivelsespolymer ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at fra 5 til 90 vekt% av den tilsvarende ikke-funksjonaliserte polyacrylamid-podede stivelsespolymer fra hvilken den er avledet, utgjøres av polyacrylamid.
3. Funksjonalisert, acrylamid-podet stivelsespolymer ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at vektforholdet på faststoffbasis mellom den tilsvarende ikke-funksjonaliserte polyacrylamid-podede stivelsespolymer fra hvilken den er avledet, og substituentene avledet fra materialer som inneholder aldehydenheter, er fra 1:1 til 20:1.
4. Funksjonalisert, acrylamid-podet stivelsespolymer ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at vektforholdet er fra 5:1 til 20:1.
5. Funksjonalisert, acrylamid-podet stivelsespolymer ifølge krav 1 - 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at stivelsen fra hvilken den funksjonaliserte, polyacrylamid-podede stivelsespolymer er fremstilt, er en nedbrudt stivelse.
6. Funksjonalisert, acrylamid-podet stivelsespolymer ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at stivelsen fra hvilken den funksjonaliserte, polyacrylamid-podede stivelsespolymer er fremstilt, er en nedbrudt stivelse med en Brookfield-viskositet lavere enn 0,03 Pa.s.
7. Funksjonalisert, acrylamid-podet stivelsespolymer ifølge krav 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at den nedbrudte stivelse er en enzymomdannet stivelse.

166370

8. Funksjonalisert, acrylamid-podet stivelsespolymer ifølge krav 1 - 7, karakterisert ved at polyacrylamidet har en molekylvekt på minst 350.

9. Funksjonalisert, acrylamid-podet stivelsespolymer ifølge krav 1 - 8, karakterisert ved at polyacrylamidet utgjøres hovedsakelig av enheter avledet fra acrylamidmonomer.

10. Funksjonalisert, acrylamid-podet stivelsespolymer ifølge krav 1 - 9, karakterisert ved at substituentene er avledet fra materialer valgt blant glyoxal, gluteraldehyd, cyanursyrealdehyder, hexaglyoxalolmelamin, melamin-aldehydkondensater inneholdende to eller flere reaktive aldehydgrupper og kombinasjoner derav.

11. Funksjonalisert, acrylamid-podet stivelsespolymer ifølge krav 10, karakterisert ved at substituentene er avledet fra glyoxal.

12. Funksjonalisert, acrylamid-podet stivelsespolymer ifølge krav 11, karakterisert ved at (i) fra 5 til 15 vekt% av den tilsvarende ikke-funksjonaliserte polyacrylamid-podede stivelsespolymer fra hvilken den er avledet, utgjøres av polyacrylamid og at (ii) de glyoxalavledede substituent er tilstede i en effektiv mengde til å gi papir som er fremstilt under anvendelse av den glyoxalerte, polyacrylamid-podede stivelsespolymer, en våtstyrke på minst 200 g/cm.

13. Anvendelse av en funksjonalisert, acrylamid-podet stivelsespolymer ifølge krav 1 - 13 som et våtstyrkeadditiv for papir.