



Patentdirektoratet  
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 4078/88

(51) Int.Cl.6

D 21 H 21/18

(22) Indleveringsdag: 21 jul 1988

D 21 H 17:28

D 21 H 17:45

(41) Alm. tilgængelig: 26 jan 1989

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 29 jan 1996

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 25 jul 1987 DE 3724646

(73) Patenthaver: \*Baef Aktiengesellschaft; Carl-Bosch-Strasse 38; 6700 Ludwigshafen, DE

(72) Opfinder: Andreas \*Stange; DE, Hans-Juergen \*Degen; DE, Werner \*Auhorn; DE, Volkmar \*Weberndoerfer; DE,

Michael \*Kroener; DE, Heinrich \*Hartmann; DE

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af papir, pap og karton med høj tørstyrke

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

4078-88

Fremgangsmåden til fremstilling af papir, pap og karton med høj tørstyrke foretages ved tilsætning af et tørforstærkningsmiddel, der kan fremstilles ved blanding af ad enzymatisk vej nedbrudt stivelse med viskositet af 20-2000 mPa.s (målt i 7,5% vandig opløsning ved 45 °C) og kationiske polymerisater, der indeholder

a) diallyldimethylammoniumchlorid,

b) N-vinylamin eller

c) eventuelt substituerede N-vinylimidazoliner

som karakteristiske monomere i indpolymeriseret tilstand, og hvorved K-værdien af det kationiske polymerisat i hvert tilfælde mindst er 30, til papirstoffet og afvanding af papirstoffet under bladdannelse. Tørstyrken bliver herved større end det hidtil har været muligt ved fremgangsmåder af denne art.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af papir, pap og karton med høj tørstyrke ved tilsætning af et tørforstærkningsmiddel til papirstoffet og afvanding af papirstoffet under arkdannelse.

5

For at forøge tørstyrken af papir er det kendt at anvende vandige opslæmninger af nativ stivelse, der ved opvarmning overføres til en vandopløselig form, som massestof ved fremstillingen af papir. Retentionen af den i vand opløste stivelse til papirfibrene i papirstoffet er dog ringe. En forbedring af retentionen af naturprodukter til cellulosefibre ved fremstillingen af papir er f.eks. kendt fra US patentskrift nr. 3 734 820. Deri beskrives podecopolymerisater, der fremstilles ved podning af dex-  
10 tran, et i naturen forekommende polymerisat med molekylvægt på 20 000 - 50 millioner, med kationiske monomere f.eks. diallyldimethylammoniumchlorid, blandinger af diallyldimethylammoniumchlorid og acrylamid eller blandinger af acrylamid og basiske methacrylater, såsom di-  
15 methylaminoethylmethacrylat. Podepolymerisationen gennemføres fortrinsvis i nærværelse af en redox-katalysator.

20

Fra US patentskrift nr. 4 097 427 kendes en fremgangsmåde til kationisering af stivelse, hvorved man gennemfører  
25 stivelseskogningen i et alkalisk medium i nærværelse af vandopløselige, quaternære ammoniumpolymerisater og et oxidationsmiddel. Som quaternære ammoniumpolymerisater kommer blandt andre også quaterniserede diallyldialkylaminpolymerisater eller quaterniserede polyethyleniminer  
30 i betragtning. Som oxidationsmidler anvender man f.eks. ammoniumpersulfat, hydrogenperoxid, natriumhypochlorit, ozon eller tert.-butylhydroperoxid. De på denne måde fremstillelige modificerede kationiske stivelser tilsættes til papirstoffet som midler til forøgelse af tørstyrken ved fremstillingen af papir. Spildvandet belastes dog  
35 herved med en meget høj CSB-værdi.

Det er opfindelsens formål at opnå en forbedring af tørstyrken af papir, i forhold til de kendte fremgangsmåder, ved anvendelse af stivelse. Især skal substantiviteten af stivelsen ved indtrækning på fibre i papirstoffet for-  
5 øges, hvorved CSB-belastningen i spildvandet reduceres.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen, der er af den i indledningen til krav 1 angivne art, er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne. Herved opfyldes  
10 opfindelsens formål.

De midler til forøgelse af tørstyrken, der skal anvendes ifølge opfindelsen, udviser en god retention i forhold til papirfibre i papirstoffet. CSB-værdien i sigtevandet  
15 reduceres betydeligt med de blandinger, der skal anvendes ifølge opfindelsen, i forhold til en nativ stivelse eller en ad enzymatisk vej oplukket stivelse. De forstyrrende stoffer, der foreligger i vandkredsløbene af papirmaskiner, påvirker kun aktiviteten af de midler til for-  
20 øgelse af tørstyrken, der skal anvendes ifølge opfindelsen, i ringe omfang i skadelig retning. Papirstof-suspensionens pH-værdi kan ligge i området mellem 4 og 9, fortrinsvis mellem 6 og 8,5.

25 En væsentlig bestanddel af blandingerne er ad enzymatisk vej nedbrudt stivelse. Samtlige native stivelsesarter kommer i betragtning til fremstilling af blandingerne, f.eks. nativ kartoffelstivelse, hvedestivelse, majsstivelse, risstivelse og tapiocastivelse. Stivelserne ned-  
30 brydes i henhold til kendte metoder ved hjælp af enzymer, f.eks.  $\alpha$ -amylase fra *Aspergillus oryzae* eller *Bacillus licheniformis* eller amyloglycosidase fra *Aspergillus niger*, idet man først fremstiller en vandig opslæmning af en nativ stivelse eller en blanding af flere native stivelsesarter i vand. Ved fremstillingen af opslæmningen  
35 går man frem på den måde, at man for hver 100 vægtdele vand anvender 0,1-60 vægtdele stivelse. Disse stivelses-

opslæmninger blandes derpå, beregnet i forhold til 100 vægtdele af opslæmningen, med 0,0001-1 vægt del af et til nedbrydningen af nativ stivelse sædvanligt anvendt enzym. De vandige opslæmninger af stivelse og enzym opvarmes under gennemblending til temperaturer på ca. 100 °C. Den enzymatiske nedbrydning af stivelsen foregår i temperaturområdet indtil ca. 90 °C. Nedbrydningsgraden af den native stivelse afhænger af opvarmningshastigheden af reaktionsportionen, henstandstiden ved en bestemt højere temperatur samt af mængden af den anvendte enzym. Det omfang, i hvilket nedbrydningen af den native stivelse skrider frem, kan let følges ved, at man fra portionen udtager prøver og bestemmer prøvernes viskositet. Så snart man har nået den ønskede nedbrydningsgrad af stivelsen, inaktiverer man enzymet. Inaktiveringen gennemføres på den simpleste måde ved, at man opvarmer reaktionsblandingen til temperaturer over 90 °C f.eks. til 98 °C. Ved disse temperaturer taber enzymerne deres aktivitet, således at den enzymatiske nedbrydning afbrydes. Den således fremkomne vandige opløsning af den ad enzymatisk vej nedbrudte stivelse bliver derpå afkølet, f.eks. til 70 °C, og blandet med de kationiske polymerisater, eventuelt efter fortynding med vand, hvorved man opnår det tørstyrkeforøgende middel til papir. Koncentrationen af den ad enzymatisk vej nedbrudte stivelse i den vandige opløsning, der derpå blandes med det kationiske polymerisat, andrager 40-0,5 vægt-%. Den enzymatiske nedbrydning føres så langt, at man opnår vandige opløsninger af ad enzymatisk vej nedbrudt stivelse med en viskositet på 20-2000, fortrinsvis 25-1500 mPa.s (målt i 7,5% vandig opløsning ved 45 °C).

Den vandige opløsning af de ad enzymatisk vej nedbrudte stivelser kombineres derpå med de i krav 1 beskrevne kationiske polymerisater. Dette sker på den simpleste måde ved, at man umiddelbart i tilslutning til den enzymatiske nedbrydning blander den vandige opløsning af den ad enzy-

matisk vej nedbrudte stivelse med de kationiske polymerisater, der kommer i betragtning, i form af en vandig opløsning. Den ad enzymatisk vej nedbrudte stivelse kan blandes med de kationiske polymerisater ved temperaturer mellem 15 og 170 °C, hvorved man ved temperaturer over 100 °C foretager omsætningen i tryktætte apparater. Fortrinsvis blandes de to komponenter i temperaturområdet mellem 40 og 100 °C i et tidsrum mellem 1 og 60 minutter. Blandingen af den ad enzymatisk vej nedbrudte stivelse og de kationiske polymerisater foretages derved i alle tilfælde i fravær af oxidationsmidler, initiatorer og alkali. Kun en homogen gennemblanding er ønskværdig. For hver 100 vægtdele af en ad enzymatisk vej nedbrudt stivelse eller en blanding af ad enzymatisk vej nedbrudte stivelser anvender man 1-20 vægtdele af mindst et kationisk polymerisat, fortrinsvis 5-15 vægtdele. F.eks. har en 25 vægtprocentig vandig opløsning af den blanding, der skal anvendes som tørstyrkeforøgende middel, og som omfatter ad enzymatisk vej nedbrudt stivelse og kationisk polymerisat, en viskositet i området mellem 10 og 10000 mPa.s (målt i henhold til Brookfield ved 20 omdrejninger og 80 °C. Som kationiske copolymerisater i gruppe a) kommer f.eks. polymerisater af diallyldimethylammoniumchlorid i betragtning. Polymerisater af denne art er kendt.

Ved polymerisater af diallyldimethylammoniumchlorid skal man i første linie forstå homopolymerisaterne med acrylamid og/eller methacrylamid. Copolymerisationen kan derved foretages i ethvert vilkårligt monomerforhold. K-værdien af homo- og copolymerisaterne af diallyldimethylammoniumchloridet andrager mindst 30, fortrinsvis 95-180.

Kationiske polymerisater i gruppe (b), der som karakteristiske monomere indeholder enheder af N-vinylamin i indpolymeriseret tilstand, kan fremstilles ved hydrolyse af homopolymerisater af N-vinylformamid, hvorved formylgrupperne af homopolymerisaterne af N-vinylformamidet

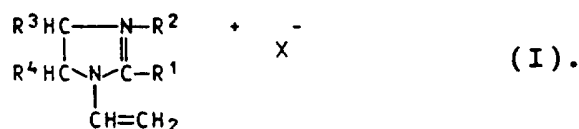
fraspaltes i et omfang af 70-100 mol-% og der opstår polymerisater, der i indpolymeriseret tilstand indeholder N-vinylamin-enheder. Hvis der er fraspaltet 100 mol-% af formylgrupperne fra homopolymerisaterne af N-vinylformamidet, kan de derved opstående polymerisater også betegnes poly-N-vinylaminer. Til denne gruppe af polymerisater hører også hydrolyserede copolymerisater af

b1) 95-10 mol-% N-vinylformamid og

b2) 5-90 mol-% vinylacetat eller vinylpropionat,

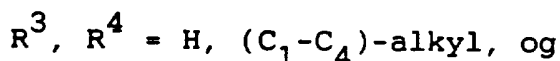
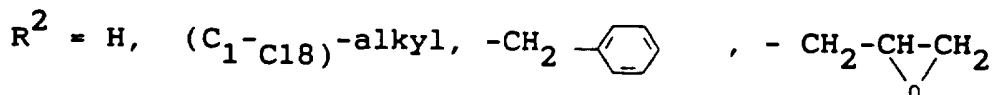
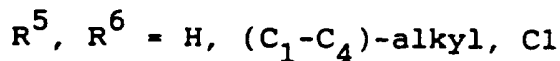
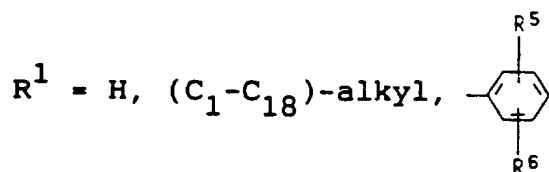
hvorved summen af angivelserne i mol-% altid andrager 100 og formylgrupperne af copolymerisaterne i et omfang på 70-100 mol-% fraspaltes under dannelse af N-vinylamin-enheder i copolymerisaterne og acetyl- og propionylgruppernes fraspaltes i et omfang på 70-100 mol-% under dannelse af vinylalkoholenheder. K-værdien af de hydrolyserede homo- og copolymerisater af N-vinylformamid andrager fortrinsvis 70-170. De polymerisater, der hører til denne gruppe, er f.eks. kendt fra US patentskrifterne 4 421 602 og 4 444 667 og fra DE offentliggørelsesskrift nr. 35 34 273.

Som kationiske polymerisater i gruppe c) kommer homo- og copolymerisater af eventuelt substituerede N-vinylamidazoliner i betragtning. Det drejer sig herved ligeledes om kendte stoffer. De kan f.eks. fremstilles under anvendelse af fremgangsmåden ifølge DE fremlæggelsesskrift nr. 1 182 826 ved, at man polymeriserer forbindelser med formlen



35

hvor

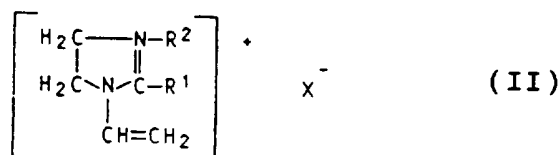


$X^-$  betyder en syrerest

eventuelt sammen med acrylamid og/eller methacrylamid, i vandigt medium ved pH-værdier på 0-8, fortrinsvis 1,0-15 6,8, i nærværelse af polymerisationsinitiatorer, der spaltes til radikaler.

Fortrinsvis anvender man ved polymerisationen 1-vinyl-2-imidazolin-salte med formlen

20



25

hvor

$R^1 = H, CH_3, C_2H_5, n\text{- og } i\text{-}C_3H_7, C_6H_5,$

$X^- =$  en syrerest fortrinsvis  $Cl^-, Br^-, SO_4^{2-},$

$CH_3O-SO_3H^-, C_2H_5-O-SO_3H^-, R-COO^-$  og

30

$R^2 = H, (C_1-C_4)\text{-alkyl eller aryl.}$

Substituenten  $X^-$  i formlerne I og II kan principielt være en vilkårlig syrerest af en uorganisk eller en organisk syre. Man kan fremstille de monomere med formel I ved, at 35 man neutraliserer den frie base, d.v.s. 1-vinyl-2-imidazolin, med den ækvivalente mængde af en syre. Vinylamida-zolinerne kan f.eks. også neutraliseres med trichlor-

eddikesyre, benzensulfonsyre eller toluensulfonsyre. Foruden salte af 1-vinyl-2-imidazoliner kommer også quaterniserede i betragtning. De fremstilles ved omsætning mellem 1-vinyl-2-imidazoliner, der eventuelt kan være substitueret i 2-, 4- og 5-stilling, med kendte quaterniseringsmidler. Som quaterniseringsmidler kommer f.eks. (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alkylchlorider eller -bromider, benzylchlorid, benzylbromid, epichlorhydrin, dimethylsulfat og diethylsulfat i betragtning. Som quaterniseringsmidler anvender man fortrinsvis epichlorhydrin, benzylchlorid, dimethylsulfat og metylchlorid.

Til fremstilling af de vandopløselige homopolymerisater polymeriserer man forbindelserne med formel I eller II, fortrinsvis i vandigt medium. Man opnår copolymerisaterne ved at polymerisere de monomere af forbindelsen med formel I og II med acrylamid og/eller methacrylamid. Den ved polymerisationen anvendte monomerblanding indeholder i tilfælde af fremstillingen af copolymerisaterne mindst 1 vægt-% af en monomer med formel I eller II, fortrinsvis 10-40 vægt-%. Copolymerisater, der i indpolymeriseret tilstand indeholder 60-85 vægt-% acrylamid og eller methacrylamid og 15 til 40 vægt-% N-vinylimidazolin eller N-vinyl-2-methylimidazolin, er særligt velegnet til modifikation af ad enzymatisk vej nedbrudt stivelse.

Copolymerisaterne kan desuden modificeres ved indpolymerisation af andre monomere i mængder indtil 25 vægt-%, såsom styren, vinylacetat, vinylpropionat, N-vinylformamid, C<sub>1</sub>- til C<sub>4</sub>-alkylvinylethere, N-vinylpyridin, N-vinylpyrrolidon, N-vinylimidazol, acrylsyreestere, methacrylsyreestere, ethylenisk mættede C<sub>3</sub>- til C<sub>5</sub>-carboxylsyrer natriumvinylnsulfonat, acrylnitril, methacrylnitril, vinylchlorid og vinylidenchlorid. Foruden polymerisationen i vandig opløsning er det f.eks. muligt at fremstille homo- og copolymerisaterne i en vand-i-olie-emulsion. De monomere kan også polymeriseres i henhold til

den metode, der omfatter omvendt suspensionspolymerisation, ved hvilken man opnår perleformede polymerisater. Initieringen af polymerisationen foregår ved hjælp af sædvanlige polymerisationsinitiatorer eller ved påvirkning af energirig stråling. Velegnede polymerisationsinitiatorer er f.eks. hydrogenperoxid, uorganiske og organiske peroxider samt hydroperoxider og azolforbindelser. Man kan både anvende blandinger af polymerisationsinitiatorer og såkaldte redox-polymerisationsinitiatorer, f.eks. blandinger af natriumsulfit, ammoniumpersulfat og natriumbromat eller blandinger af kaliumperoxidisulfat og jern-II-salte. Polymerisationen foretages ved temperaturer mellem 0 og 100 °C, fortrinsvis 15-80 °C. Det er naturligvis også muligt at polymerisere ved temperaturer over 100 °C, men i så fald er det nødvendigt at foretage polymerisationen under tryk. Det er muligt at anvende temperaturer indtil 150 °C. Reaktionstiden afhænger af temperaturen. Jo højere temperaturen ved polymerisationen indstilles, desto mindre er den tid, som polymerisationen kræver.

Da forbindelserne med formlen I er relativt dyre, anvender man af økonomiske grunde som kationiske polymerisater fra gruppe (c) fortrinsvis copolymerisater af forbindelser med formlen I med acrylamid eller methacrylamid. Disse copolymerisater indeholder i så fald kun forbindelserne med formlen I indpolymeriseret i virksomme mængder, d.v.s. i en mængde af mellem 1 og 40 vægt-%. Fortrinsvis anvender man til fremstilling af tørstyrkeforøgende midler, der skal anvendes ifølge opfindelsen, copolymerisater af acrylamid med forbindelser med formlen I, hvori  $R^1$  = methyl,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  = H, og X = en syrerest, fortrinsvis chlorid eller sulfat.

35 Copolymerisater af

cl) 70-96,5 vægt-% acrylamid og/eller methacrylamid,

c2) 2-20 vægt-% N-vinylimidazolin eller N-vinyl-2-methylimidazolin og

5 c3) 1,5-10 vægt-% N-vinylimidazol med en K-værdi på 80-150, hvorved summen af angivelserne i vægt-% altid andrager 100, er ligeledes velegnet til modifikation af enzymatisk nedbrudte stivelser. Disse copolymerisater fremstilles ved radikalisk copolymerisation af de monomere c1), c2) og c3) i henhold til den ovenfor beskrevne  
10 polymerisationsmetode.

De blandinger, som omfatter de før angivne kationiske polymerisater og ad enzymatisk vej nedbrudt stivelse, og som skal anvendes ifølge opfindelsen, tilsættes til papirstoffet i en mængde af mellem 0,5 og 5,0 vægt-%, fortrinsvis 1,5-3,5 vægt-%, beregnet på tørt papirstof. Blandingens pH andrager mellem 2,0 og 9,0 fortrinsvis 2,5-8,0. Opløsningen af det tørstyrkeforøgende middel i vand har ved en tørstofkoncentration af 7,5 vægt-% en viskositet af 20 - 10 000 mPas, fortrinsvis 30 - 4 000 mPas, målt i et Brookfield-viskosimeter ved 20 omdrejninger/minut og ved en temperatur af 45 °C.  
20

De tørstyrkeforøgende midler, der skal anvendes ifølge opfindelsen, kan anvendes ved fremstillingen af alle kendte papir-, og karton- og papkvaliteter, f.eks. skrive-, tryk- og emballeringspapirer. Papirerne kan fremstilles på basis af mange forskelligartede fibermaterialer, f.eks. sulfit- eller sulfat-cellulose i bleget eller ubleget tilstand, træslib, genbrugspapir, termomekanisk stof (TMP) og kemotermomekanisk stof (CTMP). Stofsuspensionens pH-værdi ligger mellem 4,0 og 10, fortrinsvis mellem 6,0 og 8,5. De tørstyrkeforøgende midler kan både anvendes ved fremstillingen af råpapir til papirer med ringe fladevægt (LWC-papirer) samt til karton.  
30  
35 Papirernes fladevægt ligger mellem 30 og 200 g/m<sup>2</sup>, fortrinsvis mellem 35 og 150 g/m<sup>2</sup>, mens den ved karton kan

antage en værdi op til  $600 \text{ g/m}^2$ . De papirprodukter, der fremstilles ifølge opfindelsen, udviser i sammenligning med de papirprodukter, der fremstilles i nærværelse af en lige så stor mængde nativ kartoffelstivelse, en mærkbart forbedret styrke, der f.eks. kan måles kvantitativt under måling af rivelængden, sprængtrykket, CMT-værdien og vidererivemodstanden.

De i eksemplerne angivne dele er vægtdele, og procentangivelserne refererer til vægten. Viskositeten af det styrkeforøgende middel bestemtes i vandig opløsning ved en tørstofkoncentration af 7,5 vægt-% og en temperatur på  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  i et Brookfield-viskosimeter ved 20 omdrejninger/ minut; viskositeten af de enzymatisk nedbrudte stivelser bestemtes ligeledes i vand ved en koncentration på 7,5 vægt-% og en temperatur på  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  i et Brookfield-viskosimeter ved 20 omdrejninger/minut.

Arkene fremstilles i en Rapid-Köthen-laboratorie-ark-danner. Den tørre rivelængde bestemtes i henhold til DIN 53 112, blad 1, det tørre sprængtryk bestemtes i henhold til Mullen, DIN 53 141, CMT-værdien bestemtes i henhold til DIN 53 143, og vidererivemodstanden bestemtes i henhold til Brecht-Inset, DIN 53 115.

Prøvningen af arkene foretoges i hvert tilfælde efter 24 timer lang klimatisering ved en temperatur på  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  og en relativ luftfugtighed på 50%.

CSB-værdien bestemtes med CSB-testeren fra firmaet Grove Analysetechnik GmbH.

K-værdien af polymerisaterne bestemtes i henhold til H. Fikentscher, Cellulosechemie, 13, 58-64 og 71-74 (1932) ved en temperatur på  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  i 5% vandige kogsaltopløsninger og en polymerkoncentration på 0,5 vægt-%; derved betyder  $K = k \cdot 10^3$ .

Man anvendte følgende udgangsstoffer:

Polymer 1

5 Homopolymerisat af diallyldimethylammoniumchlorid med en K-værdi på 95

Polymer 2

10 Homopolymerisat af diallyldimethylammoniumchlorid med en K-værdi på 110

Polymer 3

Homopolymerisat af diallyldimethylammoniumchlorid med en K-værdi på 125

15 Polymer 4

Copolymerisat af 90 vægt-% acrylamid, 8 vægt-% N-vinyl-2-methylimidazolin og 2 vægt-% N-vinylimidazol med en K-værdi på 119

20 Polymer 5

Copolymerisat af 25 mol% N-vinyl-2-methylimidazolin og 75 mol% acrylamid med en K-værdi på 117

Polymer 6

25 Homopolymerisat af N-vinylformamid, hvorfra 99% af formylgrupperne er afspaltet, men en K-værdi på 83.

Polymer 7

30 Homopolymerisat af N-vinylformamid, hvorfra 83% af formylgrupperne er afspaltet, med en K-værdi på 168.

Polymer 8

35 Copolymerisat af 40 vægt-% N-vinylformamid og 60 vægt-% vinylacetat, hvorfra 100% af formylgrupperne og 98% acetylgrupperne er afspaltet, med en K-værdi på 75.

Forstærkningsmiddel 1

En 25% opløsning af nativ kartoffelstivelse i vand blandes med en sådan mængde af enzym ( $\alpha$ -amylase fra *Aspergillus oryzae*), at den resulterende blanding indeholder 0,01% enzym, beregnet i forhold til anvendt nativ kartoffelstivelse. Denne blanding opvarmes derpå indenfor 15 minutter under omrøring til en temperatur, der ligger mellem 90 og 95 °C og afkøles derpå til 70 °C. Viskositeten af den ad enzymatisk vej nedbrudte kartoffelstivelse andrager 24 mPa.s, målt ved 45 °C i 7,5% vandig opløsning.

Til den til 70 °C afkølede vandige opløsning af den enzymatiske kartoffelstivelse tilsætter man en sådan mængde af vandig opløsning af polymer 1, at den resulterende blanding indeholder 10% polymer 1, beregnet i forhold til anvendt ad enzymatisk vej nedbrudt kartoffelstivelse. Blandingen omrøres derpå endnu i 10 minutter ved 70 °C og anvendes ifølge opfindelsen som tørstyrkeforøgende middel til papir, idet man tilsætter den til en stofsuspension før bladdannelsen. Blandingens viskositet andrager 82 mPa.s.

Forstærkningsmiddel 2

Som anført i det foregående for forstærkningsmiddel 1 fremstiller man et tørstyrkeforøgende middel til papir på den måde, at man blander en 25% vandig opløsning af ad enzymatisk vej nedbrudt kartoffelstivelse (viskositet af en 7,5% vandig opløsning ved 45 °C er 24 mPa.s) med den før beskrevne polymer 2. Man opnår et tørforstærkningsmiddel, der har viskositet på 108 mPa.s.

Forstærkningsmiddel 3

Som beskrevet i det foregående under forstærkningsmiddel 1 fremstiller man et tørforstærkningsmiddel til papir af den der angivne ad enzymatisk vej oplukkede stivelse og polymer 3. Forstærkningsmidlet har en viskositet på 122 mPa.s.

Forstærkningsmiddel 4

Som angivet i det foregående under forstærkningsmiddel 1 fremstiller man et tørforstærkningsmiddel af den ad enzymatisk vej nedbrudte kartoffelstivelse og den polymere 4. Viskositeten af forstærkningsmidlet andrager 61 mPa.s.

Forstærkningsmiddel 5

Som beskrevet ved fremstillingen af forstærkningsmiddel 1 fremstiller man et tørforstærkningsmiddel på den måde, at man blander den ad enzymatisk vej nedbrudte kartoffelstivelse med den polymere 5. Man opnår et tørforstærkningsmiddel, der har en viskositet på 36 mPa.s.

Forstærkningsmiddel 6

Som ved fremstillingen af forstærkningsmiddel 1 fremstiller man et forstærkningsmiddel på den måde, at man blander den ad enzymatisk vej nedbrudte kartoffelstivelse med den polymere 6. Forstærkningsmidlet har en viskositet på 28 mPa.s.

Forstærkningsmiddel 7

Som ved fremstillingen af forstærkningsmiddel 1 blander man den ad enzymatisk vej nedbrudte kartoffelstivelse med den polymere 7. Man opnår på denne måde et tørforstærkningsmiddel med en viskositet på 31 mPa.s.

Forstærkningsmiddel 8

Som beskrevet ved fremstillingen af forstærkningsmiddel 1 blander man den ad enzymatisk vej nedbrudte kartoffelstivelse med den polymere 8. Man opnår et tørforstærkningsmiddel med en viskositet på 25 mPa.s.

Forstærkningsmiddel 9

Som beskrevet i det foregående under forstærkningsmiddel 1 nedbrydes den native kartoffelstivelse med en fjerdedel af den før angivne mængde af  $\alpha$ -amylase (enzym), hvorved der fremkommer en vandig stivelsesopløsning med en viskositet (målt ved 45 °C i 7,5% vandig opløsning) af 190 mPa.s. Den vandige opløsning af den nedbrudte stivelse blandes derpå ved 45 °C med den polymere 5 og anvendes i form af den vandige opløsning af blandingen som tørforstærkningsmiddel for papir. Viskositeten andrager 210 mPa.s.

Forstærkningsmiddel 10

Som beskrevet ved fremstillingen af forstærkningsmiddel 1 nedbrydes nativ kartoffelstivelse med kun en tiendedel af den der angivne enzymmængde. Viskositeten af den af enzymatisk vej nedbrudte stivelse andrager 443 (målt i 7,5% vandig opløsning ved 45 °C). Til den til 45 °C afkølede blanding af den ad enzymatisk vej nedbrudte kartoffelstivelse tilsætter man derpå i stedet for den der anvendte polymer 1 den samme mængde af polymer 5. Man opnår et tørforstærkningsmiddel til papir, der har en viskositet på 476 mPa.s.

Forstærkningsmiddel 11 (sammenligning)

Herved drejer det sig om den ad enzymatisk vej nedbrudte kartoffelstivelse, der er beskrevet i det foregående un-

der forstærkningsmiddel 1, og som har en viskositet på 24 mPa.s (målt ved 45 °C i 7,5% vandig opløsning).

#### Eksempel 1

5

I en Rapid-Köthen-bladdanner fremstiller man ark med en fladevægt på 120 g/m<sup>2</sup>. Papirstoffet består af 80% blandet genbrugspapir og 20% bleget bøgesulfitcellulose, der er formålet til en formalingsgrad af 50 ° SR (Schopper-Riegler), og hvortil man har tilsat det før beskrevne forstærkningsmiddel 1 i en sådan mængde, at indholdet af forstærkningsmiddel 1, beregnet som tørstof i forhold til det tørre papirstof, andrager 3,3%. Stofsuspensionens pH-værdi indstilles på 7,5. De på basis af denne stofmodel fremstillede blade klimatiseres, og derpå måles CMT-værdien, revnetrykket og tørrivelængden i henhold til de i det foregående angivne metoder. Resultaterne er angivet i tabel 1.

#### 20 Eksempel 2 til 10

Eksempel 1 gentages i hvert tilfælde i hvert tilfælde med undtagelse af, at man i stedet for det i eksempel 1 anvendte forstærkningsmiddel anvender de i tabel 1 angivne forstærkningsmidler. De således fremkomne resultater er angivet i tabel 1.

#### Sammenligningseksempel 1

30 Man gentager eksempel 1 uden at tilsætte noget tørfor-  
stærkningsmiddel, d.v.s. at man i en Rapid-Köthen-blad-  
danner anvender et stof af 80% blandet genbrugspapir og  
20% bleget bøgesulfitcellulose, der er formålet til en  
formalingsgrad på 50 ° SR, hvorved der fremkommer blade  
35 med en fladevægt på 120 g/m<sup>2</sup>. Resultaterne af styrkeprøv-  
ningen på de således fremkomne blade er angivet i tabel-  
lerne 1 og 2.

Sammenligningseksempel 2

5 Sammenligningseksempel 1 gentages med undtagelse af, at man til papirstoffet tilsætter 3% nativ kartoffelstivelse, beregnet i forhold til tørt fiberstof. Styrkeværdierne af de således fremkomne papirblade er angivet i tabel 1.

Sammenligningseksempel 3

10

Sammenligningseksempel 2 gentages med undtagelse af, at man erstatter den native kartoffelstivelse med den samme mængde af forstærkningsmiddel 11. Styrkeværdierne af de på den måde fremkomne blade er angivet i tabel 1.

15

20

25

30

35

Tabel 1

Eksempel	Til papir- stoffet til- sat forstærk- ningsmiddel nr.	CMT-værdi (N)	Revne- tryk (kPa)	Tør- rive- længde (m)
5				
10	1	165	164	3211
	2	159	161	3399
	3	148	166	3412
	4	152	161	3225
	5	168	163	3272
15	6	163	167	3328
	7	155	165	3135
	8	158	162	3124
	9	171	165	3439
	10	178	171	3535
20	Sammen- lignings- eksempel			
25	1	115	126	2658
	2	121	129	2732
	nativ kartoffel- stivelse			
	3	116	128	2703
30				

Eksempel 11

På en forsøgspapirmaskine fremstiller man papir med en fladevægt på  $120 \text{ g/m}^2$  i en bredde af 68 cm ved en hastighed af papirmaskinen på 50 m/minut. Som papirstof anvender man 80% blandet genbrugspapir og 20% bleget sul-

fitcellulose med en formalingsgrad på 56 ° SR. Til papirstoffet tilsætter man før bladdannelsen forstærkningsmiddel 9 i en mængde på 3,3%, beregnet i forhold til tørt papirstof. Sigtevandet har en pH-værdi på 7,3. Styrkeværdierne af det således fremstillede papir er angivet i tabel 2.

#### Eksempel 12

10 Man gentager eksempel 11 med undtagelse af, at man anvender den samme mængde af forstærkningsmiddel 10. Styrkeværdierne af det således fremstillede papir er angivet i tabel 2.

#### 15 Sammenligningseksempel 4

På den i eksempel 11 beskrevne forsøgspapirmaskine fremstiller man papir, der har en fladevægt på 120 g/m<sup>2</sup>, og som er fremstillet af et papirstof, der består af 80% blandet genbrugspapir og 20% bleget bøgesulfitcellulose med en formalingsgrad på 56 ° SR. Papirmaskinens hastighed indstilles på 50 m/minut, og sivandets pH-værdi andrager 7,3. Forskellen mellem dette eksempel og eksempel 11 ligger i, at der her ikke anvendes noget tørforstærkningsmiddel. Styrkeværdierne af det således fremkomne papir er angivet i tabel 2.

#### Sammenligningseksempel 5

30 Sammenligningseksempel 4 gentages med den undtagelse, at man til det der beskrevne papirstof yderligere før afvandingen tilsætter 3% nativ kartoffelstivelse, beregnet i forhold til tørt fiberstof. Styrkeværdierne af det således fremkomne papir er angivet i tabel 2.

35

Sammenligningseksempel 6

Sammenligningseksempel 4 gentages med undtagelse af, at man til det der beskrevne papirstof yderligere før afvandingen tilsætter 3% af forstærkningsmidlet 11, beregnet i forhold til det tørre fiberstof. Styrkeværdierne af det således fremkomne papir er angivet i tabel 2.

Tabel 2

Eksempel	Anvendt forstærkningsmiddel nr.	CMT-værdi (N)	Revne-tryk (kPa)	Tør-rive længde (m)	CSB-værdi i sivand (mg/l)
11	9	142	164	3703	213
12	10	150	172	3921	203

## 20 Sammenligningseksempler

4	-	97	129	2985	164
5	nativ kartoffelstivelse	110	131	3149	386
6	11	101	130	3051	402

30

35

## P a t e n t k r a v :

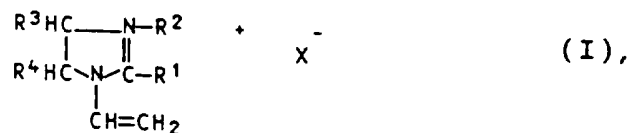
-----

1. Fremgangsmåde til fremstilling af papir, pap og karton  
 5 med høj tørstyrke ved tilsætning af et tørforstærknings-  
 middel til papirstoffet og afvanding af papirstoffet  
 under arkdannelse, k e n d e t e g n e t ved, at man som  
 tørforstærkningsmidler anvender vandige opløsninger af  
 blandinger af ad enzymatisk vej nedbrudte stivelser med  
 10 en viskositet på 20-2000 mPa.s (målt i 7,5% vandig op-  
 løsning ved 45 °C) og kationiske polymerisater, der som  
 karakteristiske monomere i indpolymeriseret tilstand in-  
 deholder

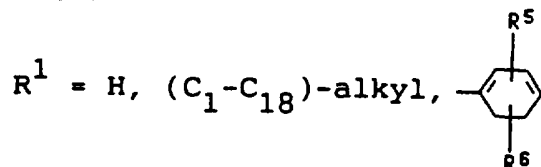
15 a) diallyldimethylammoniumchlorid,

b) N-vinylamin eller

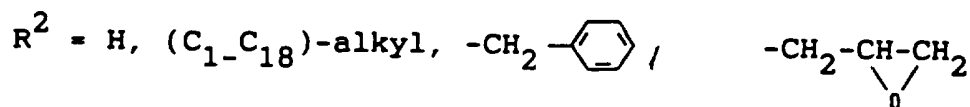
20 c) N-vinylimidazoliner med formlen



25 hvori



30  $\text{R}^5, \text{R}^6 = \text{H}, (\text{C}_1\text{-C}_4)\text{-alkyl}, \text{Cl}$



35  $\text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H}, (\text{C}_1\text{-C}_4)\text{-alkyl}, \text{og}$

$\text{X}^-$  betyder en syrerest,

og har en K-værdi på mindst 30 (bestemt i henhold til H. Fikentscher i 5% vandig kogsaltopløsning ved 25 °C og en polymerkoncentration på 0,5 vægt-%).

- 5 2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man til 100 vægtdele på enzymatisk vej nedbrudt stivelse anvender 1-20 vægtdele af mindst et kationisk polymerisat.
- 10 3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at man som kationisk polymerisat anvender homopolymerisater af diallyldimethylammoniumchlorid med en K-værdi på 60-180.
- 15 4. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at man som kationisk polymerisat anvender hydrolyserede homopolymerisater af N-vinylformamid, hvorved polymerisaternes formylgrupper er fraspaltet i et omfang på 70-100 mol-% under dannelse af N-vinylaminenheder, og  
20 de hydrolyserede polymerisater har en K-værdi på 75-170.
5. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at man som kationisk polymerisat anvender hydrolyserede copolymerisater af b1) 95-10 mol-% N-vinyl-  
25 formamid og b2) 5-90 mol-% vinylacetat eller vinylpropionat, hvorved polymerisatets formylgruppe er fraspaltet i et omfang af 70-100 mol-% under dannelse af N-vinylaminenheder, og acetyl- og propionylgrupperne er fraspaltet i et omfang på 70-100 mol-% under dannelse af  
30 vinylalkoholenheder, og de hydrolyserede copolymerisater har en K-værdi på 70-170.
6. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at man som kationiske polymerisater anvender  
35 homopolymerisater af en eventuelt substitueret N-vinylimidazolin eller et copolymerisat deraf med acrylamid og/eller methacrylamid med en K-værdi på 80-220.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g-  
n e t ved, at man som kationiske polymerisater anvender  
copolymerisater af

5 c1) 70-96,5 vægt-% acrylamid og/eller methacrylamid,  
c2) 2-20 vægt-% N-vinylimidazolin eller N-vinyl-2-  
methylimidazolin og

c3) 1,5-10 vægt-% N-vinylimidazol

10

med en K-værdi på 80-220.

15

20

25

30

35