



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 301595

(13) B1

(51) Int Cl⁶ C 09 J 103/02

Patentstyret

(21) Søknadsnr	870186	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	16.01.87	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	16.01.87	(30) Prioritet	17.01.86, FR, 8600633
(41) Alm. tilgj.	20.07.87		
(45) Meddelt dato	17.11.97		

(73) Patenthaver	Roquette Frères, F-62136 Lestrem, FR
(72) Oppfinner	Michel Robert, Lestrem, FR Dominique Breuil, Vieille Chapelle, FR
(74) Fullmektig	Jan E. Helgerud, Bryns Patentkontor AS, 0106 Oslo

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for fremstilling av lim på basis av stivelse beregnet for bølgepapp**

(56) Anførte publikasjoner US 2999030
Chemical Abstracts, vol.97 (1982), ref.164888, JP 82-22958

(57) Sammendrag

Ved fremgangsmåte for fremstilling av adhesiv på basis av stivelse, beregnet for bølgepapp, fremstilles bærefasen eller hele adhesivet ved varmebehandling av en stivelsesmelk i fravær av vesentlige mengder alkalisk materiale ved en temperatur over gelatineringstemperaturen, T_G , for stivelsen og under den temperatur ved hvilken hydrogenbindingene som holder knipper av stivelsesmolekyler sammen definitivt brytes.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av adhesiver på basis av stivelse for bølgepapp.

Som kjent består bølgepapp av en folie av bølget papir eller kartong kalt "bølgeprofil" mot en eller begge flater av hvilken det alt eftersom er lagt mot ark av kraftpapir kalt "kasjering", fast med bølgeprofilen via limforbindelser langs kontaktlinjen mellom kasjeringen eller kasjeringene og toppen av bølgene på en eller begge sider av bølgeprofilen.

Når bølgeprofilen forbindes med en kasjeringen, kalles bølgepappen "enkeltsidig" og når den er forbundet med to kasjeringer dreier det seg om en "dobbeltsidig" bølgepapp.

For å fremstille bølgepapp føres en papirbane etter fukting med damp mellom oppvarmede rillesylindre. For å oppnå en enkeltsidig bølgepapp påføres på den ene side av det bølgede oppvarmede papir, adhesivet på nivået for toppen av hver bølge. Umiddelbart etter avsetning av limet bringer man under påvirkning av varme og trykk og det bølgede papir i kontakt med kasjeringspapirbanen for mellom de to sjikt å danne en sterkt adherende binding.

Den dobbeltsidige bølgepapp oppnås ved i en ny operasjon å påføre adhesivet på de eksponerte ender av rillene på den enkeltsidige bølgede papp der man påfører en ny kasjeringspapirbane som limes ved hjelp av varme og trykk, idet man benytter en maskin for fremstilling av dobbeltsidig bølgepapp. Andre typer bølgepapp som er ennå stivere og som kan tjene til fremstilling av emballasjer oppnås ved å sette sammen en enkeltsidig bølgepapp med en dobbeltsidig bølgepapp, denne kalles "dobbeldobbel" eller ved å montere to enkeltsidige mot en dobbeltsidig, denne kalles "trippelbølget". Disse typer kartong, dobbeldobbel og trippelbølget, fremstilles tradisjonelt på posten for fremstilling av dobbeltsidig papp.

Fremstilling av bølgepapp stammer fra begynnelsen av århundret. På denne tid var produksjonshastigheten ekstremt lav. De første adhesiver man benyttet var på basis av stivelse. Siden har man tydd til natriumsilikater. Oppgivelsen av natriumsilikatet som lim og tilbakevenden til stivelse i 1960-årene tillot hurtig å oppnå 100 m/min. og derefter 150 m/min. og opptil idag 250 m/min. for enkeltsidig papp, uten vanskelighet.

Denne hastighetsøkning for produksjonen av bølgepapp har gått hånd i hånd med en forbedring av avsetningssystemene for lim, noe som idag tillater en bedre sentrering av lim som avsettes på toppen av bølgeene og med presisjon å tilpasse adhesivmengdene som er nødvendige og tilstrekkelig for hver type fremstilt bølgepapp.

Imidlertid vil i ethvert tilfelle de forhøyede hastigheter spesielt avhenge av kvaliteten til adhesivstoffene som benyttes. Adhesiver på basis av stivelse som benyttes for fremstilling av bølgepapp, fremstilles i det alt vesentlige i henhold til prosesser av kjent type, nemlig Stein Hall (US-PS 2.051.025) og "No Carrier" (US-PS 3.355.307).

Stein-Hall-prosessen fører til fremstilling av et adhesiv kalt Stein-Hall-lim som oppviser to vesentlige faser; en første eller "primær" fase består av en appretur av nativ eller modifisert stivelse, oppnådd ved gelatinering i nærvær av et alkalisk middel, eventuelt ledsaget av en termisk behandling; dette middel tjener som suspensjonsmiddel eller "bærer" for den andre eller "sekundære" fase bestående av en vandig dispersjon av nativ eller modifisert granulær stivelse.

De således oppnådde adhesiver har vanligvis et tørrstoffinnhold på 20 vekt-%.

Generelt fører Stein-Hall-prosessen til adhesiver med en tekstur man kaller "lang" og som karakteriseres ved en Stein-Hall-strømningshastighet på ca. 25-60 sekunder for en Brookfield RVT-viskositet på 150-350 cP ved en temperatur nær 30°C. Denne type adhesiv, selv om den benyttes på moderne maskiner ved høy hastighet, medfører visse feil ved avsetning av limet på bølgetoppene; således strekker menisken seg som dannes på toppen ved fjerning av limapparaturen fra bølgeprofilen, noe som projeksjoner og/eller renne flankene til bølgeprofilen, noe som forhindrer bølgetoget å gi sine beste ytelser.

I praksis søker fagmannen at adhesivpreparater som har en viskositet slik at den lett kan sirkulere i avsetningsinstallasjonene uten at teksturen får de ovenfor nevnte ufullstendigheter; slike teksturer kalles "korte"; de fordeles bedre på toppene av bølgeprofilene uten å gi renner eller projeksjoner ved høye hastigheter og fører på den andre side til en mindre vesentlig impregnering av det bølgede papir og kasjeringen, noe som favoriserer kvaliteten på limskjøtene.

For ved hjelp av Stein-Hall-prosessen å komme til lim med kort tekstur, har man måttet ty til stivelser som er kjemisk modifisert, spesielt av typen som er gitt en fornetning ved en polyfunksjonell forbindelse (epiklorhydrin, fosforoksyklorid, natriumtrimetafosfat, formaldehyd og andre). Slike adhesiver av typen Stein-Hall med kort tekstur karakteriseres ved en Stein-Hall-strømningshastighet på ca. 25-65 sekunder, men for en RVT Brookfield-viskositet på 350-1500 cP ved en temperatur nær 30°C.

Man finner imidlertid at anvendelsen av slike stivelser implikerer en vesentlig økning av adhesivprisen, noe som er en vesentlig mangel.

I No-Carrier-prosessen blirativ eller modifisert stivelse svellet ved samtidig virkning av et alkalisk middel, dosert i overskudd, og temperatur. Svellingen stanses når adhesivet har nådd en viskositet i overensstemmelse med de tekniske krav ved nøytralisering av overskytende base ved hjelp av en syre eller et salt derav, og/eller ved å redusere temperaturen. Limet som kalles "No Carrier" og som oppnås på denne måte har således en enkelt fase.

Det har en såkalt kort tekstur og karakteriseres ved en Stein-Hall-strømningshastighet på ca. 25-45 sekunder for en Brookfield RVT-viskositet på 350-1500 cP ved en temperatur nær 40°C, men de iboende krav ved fremstillingen av dette lim gjør at No-Carrier-prosessen er en delikat prosess.

For en gitt mengde alkalisk middel og en gitt temperatur krever således denne prosess anvendelse av en stivelse som har en i det vesentlige konstant sensibilitet overfor alkaliske midler og/eller temperaturen for å garantere en perfekt homogenitet til de således fremstilte adhesiver.

Således må reaksjonsvarigheten presiseres hvis ikke stivelseskornerne skal svelles for lite, i hvilket tilfelle viskositeten til adhesivet forblir liten og den endelige liming forsinkes, eller de svelles for mye, i hvilket tilfelle viskositeten er for høy og overføring av adhesivet via avsetningssystemet blir for vanskelig og limingen irregulær.

Således, tatt i betraktning på den ene side de klimatiske variasjoner som observeres under en vegetativ cyklus, og på den annen side forskjellene på jord og frøkvalitet, er det ekstremt vanskelig å garantere en regulære stivelseskvalitet som kan tilfredsstille de ovenfor angitte krav.

Videre er mengdene av base og reaksjonsstoppmiddel som benyttes små i forhold til mengdene stivelse og vann, som et resultat vil selv små variasjoner i doseringen modifisere

egenskapene til det ferdige adhesiv og nødvendigjør delikate reguleringer av temperatur og reaksjonsvarighet. Videre er tilsetningsmåten for basene meget viktig fordi en irregulær blanding av basen inn i stivelsessuspensjonen lokalt gir svellingsoverskudd og gelatinering av stivelseskornene, noe som gir små stivelsesgelklumper i adhesivet hvis kvalitet således blir irregulær.

For å bøte på disse mangler, er det foreslått å gjennomføre visse varianter i forbindelse med Stein-Hall- og No-Carrier-prosessene.

Således beskriver FR-PS 2.306.247 en fremgangsmåte for fremstilling av et bindemiddel som inneholder et adhesiv for bølgepapp og der man som bindemiddel benytter en ikke-gelatinert ikke-modifisert eller ikke-gelatinert, men modifisert stivelse, oppnådd ved varmebehandling av en vandig suspensjon inneholdende 35-45 vekt-% av denne stivelse ved en temperatur under gelatineringstemperaturen for stivelse inntil Brookfield-viskositeten for suspensjonen er 500-1000 cP, det således oppnådde produkt har imidlertid den mangel at det har en amorf struktur.

FR-PS 2.386.593 beskriver et adhesiv av typen Stein-Hall, der bæreren fremstilles ved å underkaste en stivelsessuspensjon en oppvarming gjennomført ved hjelp av en dampstrålekoker som virker ved en temperatur over 100°C. En slik behandling har som resultat en definitiv oppbrytning av hydrogenbindingene som holder sammen hele mengden av stivelsesmolekyler. Dette viser seg ved at de således fremstilte bærere oppviser en viskositet under 1000 cP og mer spesielt nær 250 cP. Det er således på denne måte mulig å fremstille preparater som har høyere bærekonsentrasjon, mens man allikevel bevarer de karakteristiske reologiske egenskaper som er inherente for adhesiver av typen Stein-Hall, noe som igjen tillater å forbedre ytelsen til maskinen for fremstilling av bølgepapp

uten å måtte ta med på kjøpet mangler forbundet med lang tekstur.

Som et resultat er det ingen av de eksisterende prosesser som til akseptbar pris fører til adhesiver for bølgepapp med på den ene side god stabilitet og på den annen side kort tekstur, tilpasset nye krav forbundet med høyere maskin-frekvenser ved fremstilling av bølgepapp.

Foreliggende oppfinnelse har således til formål å bøte på disse mangler og å tilveiebringe en fremgangsmåte for å fremstille, uten å benytte kjemiske midler av alkalisk type under svellefasen av stivelse, adhesiver for bølgepapp som kan anvendes ifølge et av de konvensjonelle systemer beskrevet ovenfor for fremstilling av disse.

I henhold til dette angår foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for fremstilling av adhesiver på basis av stivelse for bølgepapp, og fremgangsmåten karakteriseres ved at man for fremstilling av bærefasen eller for hele adhesivet, varmebehandler en stivelsesmelk i fravær av vesentlige mengder alkaliske midler ved temperatur over gelatineringstemperaturen T_G til stivelse og under den temperatur ved hvilken hydrogenbindingene som holder stivelsesmolekylnippene sammen, definitivt brytes.

I det foregående menes med:

- uttrykket "vesentlig mengde" en mengde hvis nærvær gis som årsak til de tidligere kjente mangler;
- "gelatineringsstemperatur" (bestemt på en stivessuspensjon ved hjelp av en Brabender-viskosigraf med regulert og regulært stigende temperatur på $1,5^\circ\text{C}/\text{min}$. Idet temperaturen ble nådd når viskosigrafindeksen måler en differanse på 20 Brabender-enheter i forhold til basislinjen.

I praksis er mengden alkalisk middel, uttrykt i vekt-% i forhold til vekten av stivelse som underkastet termisk

behandling ifølge oppfinnelsen, under 1%, fortrinnsvis under 0,75% og aller helst under 0,5%, idet man her skal huske Opå at mengden av alkalisk mdidel som ble benyttet i Stein-Hall-prosessen er 18% i forhold til stivelsen som utgjør bæreren
5 (se tabell 1). og ca. 3,5% i No-Carrier-prosessen, i dette tilfellet i forhold til den totale mengde stivelse.

Adhesivet for bølgepapp som oppnås ved gjennomføring av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen oppviser ved 40°C en
10 strømningshastighet av Stein-Hall-typen på over 20 sekunder og en Brookfield-viskositet som er 8 ganger større enn strømningshastigheten.

Stein-Hall-viskositeten som det snakkes om ovenfor, bestemmes
15 ved hjelp av et strømningsviskosimeter av den type som er vist i den eneste tegning. Dette viskosimeter består av en sylindrisk mottager 1, hvis bunn 2 er gjennomhullet i midten med et kalibrert hull 3; høyden på viskosimeteret er 127 mm, diameteren D er 50 mm og diameteren til det kalibrerte hull
20 er 2,75 mm. De to metalltråder, henholdsvis 4 og 5, tjener som merker og er anordnet i det indre i beholderen på to nivåer N_1 og N_2 i en avstand fra hverandre slik at delen av sylinderen mellom de to tråder har en kapasitet på 100 cm³. I det foreliggende tilfellet befinner trådene 4 og 5 seg
25 henholdsvis 65 mm og 116 mm fra bunnen 2.

Viskositeten måles som det antall sekunder som er nødvendig for å helle ut 100 cm³ lim gjennom munningen.

30 I en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen oppviser stivelsesmelken et tørrstoffinnhold på 0,5-60%, og fortrinnsvis 5-45 vekt-%; den underkastes en varmebehandling ved en temperatur mellom temperaturen T_G og høyere temperatur $T_G + x$ sin er forskjellig i henhold til hvorvidt den behandlede
35 stivelse er en stivelse med høyt amyloseinnhold eller ikke, idet den øvre grense ligger mellom T_G og $T_G + 45^\circ\text{C}$, og fortrinnsvis mellom T_G og $T_G + 30^\circ\text{C}$ når det dreier seg om en

stivelse med høyt amyloseinnhold og mellom T_G og $T_G + 35^\circ\text{C}$ og fortrinnsvis mellom T_G og $T_G + 20^\circ\text{C}$, og aller helst mellom T_G og $T_G + 15^\circ\text{C}$ når det dreier seg om en annen stivelse; varigheten av den termiske behandling er fra 1 sekund til 2 timer, fortrinnsvis fra 1 minutt til 1 time og aller helst fra 5 minutter til 30 minutter.

Den termiske behandlingen gjennomføres i fravær av mengder av alkalisk middel som er over 1%, fortrinnsvis over 0,75% og aller helst over 0,5% i forhold til vekten av stivelse som utsettes for den termiske behandling.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er bemerkelsesverdig enkel, ved nemlig bevisst å velge koketemperaturen for stivelsen i det angitte området kan oppnå lim med meget kort tekstur hvis denne temperatur er nær T_G og lim med mindre kort tekstur hvis man nærmer seg $T_G + x$, man kan således tilpasse kvaliteten av denne korte tekstur til de industrielle betingelser man møter.

Man merker seg videre at variasjoner i behandlingens varighet har en mindre innflytelse enn temperaturen, men at den bidrar til fremgangsmåtens glatte gjennomføring.

Fremdeles innenfor en fordelaktig gjennomførelsesform av oppfinnelsen blir hele mengden stivelse som er nødvendig for å fremstille adhesivet benyttet i form av stivelsesmelk og underkastet den termiske behandlingen og adhesivet viser seg som en enkeltfasevæske.

Fremdeles innenfor en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen blir kun en del av stivelsen som går inn i det ferdige adhesiv underkastet en termisk behandling i form av en stivelsesmelk, hvorved denne del imidlertid med henblikk på den ikke-behandlede fraksjon spiller roller som "bærer" for Stein-Hall-limene.

I de to tilfeller oppnår man adhesiver med kort tekstur og god stabilitet.

Innenfor rammen av denne sistnevnte utførelsesform karakteriseres fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ved at man i rekkefølge:

- 5 - fremstiller en stivelsesmelk med et tørrstoffinnhold på 0,5-60%, fortrinnsvis 5-45% og aller helst 10-40% på vektbasis,
- 10 - underkaster denne stivelsesmelk en temperatur over gelatineringstemperaturen T_G og under den ved hvilken det skjer en definitiv oppbryting av hydrogenbindingene som holder sammen stivelsesmolekylnippene,
- man blander den således behandlede stivelsesmelk med en ikke-behandlet stivelsesfraksjon og
- 15 - tilsetter de vanlige bestanddeler for adhesiver for bølgepapp.

For fremstilling av adhesivet benytter man den egentlige stivelsse, derivater derav og/eller blandinger derav idet

- 20 - uttrykket "egentlige stivelse" omfatter produkter valgt blant native stivelser av enhver opprinnelse, naturlige eller hybrider, oppnådd for eksempel fra poteter, maniok, mais, honningmais, mais med høyt innhold av amylose, mel
- 25 eller annet, ris, sorgho,
- uttrykket "derivater av stivelse" angir enhver stivelse som er modifisert på kjemisk måte, det vil si spesielt ved oksydering, hydrolyse (sur eller enzymatisk), forestring, foretring eller annet.

30 Varmebehandlingstemperaturen under de gitte betingelser, ifølge oppfinnelsens fremgangsmåte i fravær av vesentlige mengder alkalisk middel, er over gelatineringstemperaturen, T_G , og i overensstemmelse med kapitel 9, s. 252-253 av artikkelen "Chemistry and Industry of Starch" skrevet i 1950

35 av Ralph W. Kerr, liggende i et temperaturområde slik at svellingsfenomenet for stivelsen tilsvarende en progressiv

oppbryting av de intermolekylære hydrogenbindinger stivelse-
stivelse og dannelse av nye bindinger stivelse-vann-stivelse
som kompenserer den tidligere destruksjon, ikke overskrider
en verdi ved hvilken man observerer en definitiv oppbrytning
5 av de ovenfor beskrevne bindinger vann-stivelse.

Som ikke-begrensende eksempel for termisk behandling av
stivelsesmelk innenfor oppfinnelsens ramme kan man nevne
damp, "bain-marie" eller bølger.

10

Det er på overraskende måte fastslått at adhesivene som
oppnås ved å gjennomføre fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen
og spesielt stivelsesmelkene som underkastes den termiske
behandling ifølge oppfinnelsen oppviser en perfekt stabilitet
15 med tiden uten å miste sine karakteristiska forutsatt at den
temperaturen ved hvilken de oppbevares forblir i overens-
stemmelse med det ovenfor angitte området.

Som et eksempel har man på en Brabender-viskosigraf målt
20 viskositeter for suspensjoner med 10% stivelsesfaststoff av
granulær kommersiell mais, behandlet ved forskjellige
temperaturer, i henhold til oppfinnelsen eller for sammen-
ligningens skyld i nærvær av vesentlige mengder natrium-
hydroksyd i henhold til den kjente teknikk.

25

Gelatineringstemperaturen, T_G , for maisstivelses suspensjonene
måles på den måte som er angitt ovenfor på en Brabender-
viskograf.

30

35

TABELL 1

Tid (min.)	Brabender-viskositet (UB) ved konstante temperaturer				
	45°C * 18% NaOH p.r.stivelse	T _G ** + 8°C	T _G + 13°C	T _G + 18°C	
5	0	2300	1700	2300	2100
	5	2000	2200	2100	2000
	10	1600	2150	2050	1850
10	15	1500	2100	2000	1800
	20	1450	2100	1950	1740
	25	1400	2100	1850	1700
	30	1360	2100	1800	1690
	40	1300	2100	1780	1650
15	50	1270	2100	1750	1600

* Betingelser man vanligvis finner ved fremstilling av en Stein-Hall-bærer.

** T_G = 72°C

Disse tall viser klart at nærværet av vesentlige mengder natriumhydroksyd eller en for høy behandlingstemperatur favorierer opptredenen av kolloid tilstand i suspensjonene som karakteriseres ved en vesentlig reduksjon av Brabender-viskositeten.

Når kun en stivelsesfraksjon underkastes termisk behandling, er den tilstede i en andel i forhold til den ikke-behandlede eller sekundære fraksjonen som er 119:1 til 1:119, fortrinnsvis 60:1 til 1:60 og aller helst 5:1 til 1:15.

Mengden totale tørrstoffer i adhesivet ligger mellom 5 og 60 vekt-%, fortrinnsvis mellom 8 og 50, og aller helst mellom 10 og 40 vekt-%.

I tillegg til den høye stabilitet som har vært nevnt ovenfor, har adhesivene som oppnås ved foreliggende fremgangsmåte en

kort tekstur, noe som gjør dem spesielt tilpasset til kravene til de nye maskiner for fremstilling av bølgepapp. Stein-Hall-viskositeten ved 40°C ligger mellom 20 og 80 sekunder og Brookfield RVT ved 40°C ligger mellom 160 og 2500 cP, fortrinnsvis ligger viskositetene henholdsvis mellom 25 og 65 sekunder og mellom 400 og 2000 cP.

En spesiell fordel ved oppfinnelsens fremgangsmåte ligger i at den kan gjennomføres, spesielt når det gjelder bærerdelene, på native stivelser som ikke har vært utsatt for noe spesiell seleksjon, spesielt med henblikk på deres gelatinerings-temperatur.

Takket være alle de fordeler som antydes for adhesivene som oppnås ifølge oppfinnelsen, finner disse lett anvendelse og er spesielt godt tilpasset bølgepappindustrien.

Adhesivene som oppnås ifølge oppfinnelsen, ferdig til bruk, tilsettes generelt ytterligere en mengde alkalisk middel, særlig NaOH, som er under 5%, fortrinnsvis under 4% og aller helst mellom 0,5 og 3 vekt-%.

Disse natriumhydroksydprosentandeler ligger under de som vanligvis benyttes i en klassisk Stein-Hall-metode. I Stein-Hall-metoden må således prosentandelene være meget høyere, fordi en del av natriumhydroksydet deltar i gelatineringen av bæreren og som et resultat ved destrueringen av hydrogenbindingene som holder stivelsesmolekylknippene sammen. De således oppnådde adhesiver i nærvar av vesentlige mengder alkali oppviser derfor klart en lang tekstur som ikke er tilfredsstillende for den nye teknikks krav i forbindelse med bølgepappfremstilling.

Det alkaliske stoff som tilsettes til oppfinnelsens adhesiver, ferdige til bruk, favoriserer gelatinerings-avfraksjonen som ikke ble underkastet termisk behandling og som er granulær ved anvendelsestidspunktet (gelatineringsstempera-

turen bringes til en verdi mellom 45 og 65°C); det alkaliske middel settes til den fraksjon som ikke er underkastet termisk behandling og/eller til blandingen av denne fraksjon med den som er termisk behandlet.

5

Andre additiver kan også innarbeides i adhesivene som oppnås ifølge oppfinnelsen. Ifølge et klassisk eksempel kan man spesielt ty til borderivater for sterkt å øke viskositeten under gelatineringen av granulær stivelse på maskinen. Disse borderivater og spesielt boraksdecahydrat kan fortrinnsvis 10 innføres til fraksjonen av stivelsesmelk som ikke er underkastet termisk behandling og/eller dennes blanding med den behandlede fraksjon. Deres innføring i den termisk behandlede fraksjon fører til oppnåelse av klassiske additiver med to 15 komponenter av typen Stein-Hall, det vil si til adhesiver som har reologiske karakteristika identisk med adhesivene ifølge den kjente teknikk, således ikke tilfredsstillende.

Det skal også henvises til den fordelaktige måte for fremstilling av adhesiver ifølge oppfinnelsen, spesielt på basis 20 av rotfruktstivelse, med kjemiske tilsetninger av teksturmodifiserende, tensioaktiv, overflateaktiv type der disse har rollen å begunstige og/eller opprettholde stivelseskornene i den oppsvullede tilstand oppfinnelsen tar sikte på.

25

Videre kan man benytte fornetningsmidler eller ty til på forhånd dannede harpikser som under de industrielle belastninger nødvendiggjør at adhesivene som oppnås ifølge oppfinnelsen er fuktighetsmotstandsdyktige.

30

Oppfinnelsen vil forstås bedre ved hjelp av de nedenfor følgende eksempler.

EKSEMPEL 1

35 Dette eksempel angår et adhesiv av Stein-Hall-typen slik man klassisk møter det i bølgepappindustrien. I en beholder på 150 l og av stål, utstyrt med røreverk, innføres 28 kg vann.

Man tilsetter under omrøring 3,3 kg ikke-gelatinert maisstivelse akkurat inntil man oppnår en homogen suspensjon hvorefter man påbegynner en oppvarming av suspensjonen ved å blåse inn damp via bunnen av beholderen for å oppnå en
5 temperatur på 45°C. Man tilsetter så 0,5 kg natriumhydroksyd. Man holder den således gelatinerte stivelse under omrøring i 10 minutter. Derefter tilsettes den mengde vann som er nødvendig for å oppnå en tørrstoffkonsentrasjon i denne bærer på 10% og man måler Stein-Hall-viskositeten og Brookfield
10 RVT-viskositeten som henholdsvis er 154 sekunder og 1100 cP ved 45°C.

Til den således oppnådde bærer setter man så den mengde vann som er nødvendig for å oppnå en totalmengde på 80 kg under
15 fortsatt omrøring. Man innarbeider derefter 16,7 kg granulær maisstivelse. Innføringen avsluttes, man tilsetter 400 g boraksdecahydrat, altså 2 vekt-% i forhold til total mengde stivelse i det ferdige adhesiv.

20 Man oppnår således et adhesiv med en temperatur på 28°C, en Stein-Hall-viskositet på 55 sekunder og en Brookfield RVT-viskositet på 280 cP med en gelatineringstemperatur for granulær stivelse på 52°C.

25 Dette adhesiv oppviser en såkalt lang tekstur.

Tørrstoffmengden i adhesivet er 20%.

Efter én time er Stein-Hall-viskositeten 120 sekunder ved
30 27°C.

Man oppbevarer adhesivet i 48 timer, omrører det i 3 minutter. Stein-Hall-viskositeten er fremdeles 120 sekunder ved 20°C og 90 sekunder ved 28°C.

EKSEMPEL 2

Dette eksempel angår et adhesiv oppnådd ifølge oppfinnelsens fremgangsmåte der en del av stivelsesmelken på maisbasis underkastes termisk behandling. For å gjennomføre dette
5 innfører man i beholderen i eksempel 1 28 kg vann av 15°C. Man tilsetter derefter 3,3 kg granulær maisstivelse under omrøring for å oppnå en homogen suspensjon. Man begynner så å oppvarme denne suspensjon ved å blåse inn levende damp via bunnen av beholderen under fortsatt omrøring. Man bringer så
10 temperaturen til 75°C og holder den der i 20 minutter under energisk omrøring. Når kokingen er slutt, tilsettes den mengde vann som er nødvendig for å oppnå en konsentrasjon av faststoff på 10%, man måler Stein-Hall- og Brookfield RVT-viskositeten som henholdsvis er 112 sekunder og 2700 cP.

15

Til den således oppnådde "bærer" tilsetter man den mengde vann av 15°C som er nødvendig for å oppnå en total vektmengde på 80 kg, mens man fortsetter å omrøre. Til denne blanding settes 400 g boraksdecahydrat, altså 2 vekt-% i forhold til
20 den totale stivelsesmengde i det ferdige adhesiv. Man innarbeider derefter 16,7 kg granulær maisstivelse. Etter ferdig innarbeiding tilsettes det 400 g natriumhydroksyd, fortynnet i 2 l vann, altså 2 vekt-% i forhold til stivelsens totale vekt. Man oppnår et adhesiv med en temperatur på 38°C,
25 en Stein-Hall-viskositet på 45 sekunder og en Brookfield-viskositet på 1100 cP med en gelatineringsstemperatur for granulær stivelse på 52°C og med en kort tekstur.

Efter en time er Stein-Hall-viskositeten 60 sekunder ved
30 35°C. Man oppbevarer adhesivet i 24 timer, omrører det i 3 minutter og måler Stein-Hall-viskositeten som er 90 sekunder ved 20°C.

Dette resultat viser den store stabilitet for adhesivene
35 ifølge oppfinnelsen i forhold til de ifølge den kjente teknikk.

EKSEMPEL 3

Dette eksempel angår et adhesiv oppnådd ifølge oppfinnelsen med to komponenter på basis av hvetestivelse. I samme beholder som i eksempel 1 innføres 28 kg vann ved 15°C. Man tilsetter derefter 3,7 kg granulære hvetestivelse under omrøring for å oppnå en homogen suspensjon. Man omrører denne suspensjon ved å blåse inn levende damp via bunnen, mens man opprettholder omrøringen. Man bringes så temperaturen til 85°C og holder denne i 20 minutter under omrøringen. Etter at kokingen er ferdig, tilsettes den mengde vann som er nødvendig for å oppnå en tørrstoffkonsentrasjon i denne bærer på 11% og man måler Brookfield-viskositeten til 2350 cP.

Til denne blanding settes 200 g boraksdecahydrat, altså 1 vekt-% i forhold til den totale stivelsesmengde i ferdig adhesiv. Til den således oppnådde "bærer" settes den mengde vann som er nødvendig for å oppnå en total vekt på 80 kg, mens man fortsetter omrøringen. Man innarbeider derefter 16,3 kg granulær hvetestivelse. Etter ferdig innføring tilsettes 200 g natriumhydroksyd, fortynnet i 1 l vann, dvs. 1 vekt-% i forhold til den totale stivelsesvekt.

Man oppnår et adhesiv med en temperatur på 41°C, en Stein-Hall-viskositet på 45 sekunder, en Brookfield-viskositet på 700 cP og en gelatineringsstemperatur for granulær stivelse på 54°C, adhesivet har videre en kort tekstur.

Efter 2 timer er Stein-Hall-viskositeten 75 sekunder ved 30°C.

Man oppbevarer adhesivet i 48 timer, hever temperaturen til 37°C. Det hele omrøres i 3 minutter og man måler igjen Stein-Hall- og Brookfield RVT-viskositetene som nå er 58 sekunder henholdsvis 800 cP. Disse tall viser den store stabilitet til adhesivene ifølge oppfinnelsen.

EKSEMPEL 4

Dette eksempel angår et adhesiv oppnådd ifølge oppfinnelsen med to komponenter basert på maisstivelse og potetavfall.

5 I den samme beholder som ble benyttet tidligere innføres 28 kg vann av 15°C. Man tilsetter derefter 3 kg granulær stivelse for å gi en homogen suspensjon. Man oppvarmer suspensjonen ved å blåse inn damp via bunnen, mens man fortsetter å omrøre. Man hever så temperaturen til 80°C og
10 holder denne i 15 minutter under omrøring. Etter ferdig koking oppnås en bærer med en Stein-Hall-viskositet på 62 sekunder og en Brookfield-viskositet på 1200 cP. Til denne bærer settes den mengde vann av 15°C som er nødvendig for å oppnå en totalvekt på 80 kg, hvorefter det til den oppnådde
15 blanding settes 300 g boraksdecahydrat, det vil si 1,5% i forhold til total mengde stivelse. Man innarbeider derefter 17 kg potetavfall av granulær type. Etter at denne er ferdig, tilsettes det 200 g natriumhydroksyd som er fortynnet i 1 l vann, det vil si 1 vekt-% i forhold til totalmengden
20 stivelse.

Man oppnår et adhesiv med en temperatur på 39°C, en Stein-Hall-viskositet på 37 sekunder, en Brookfield-viskositet på 700 cP og en gelatineringsstemperatur for granulær stivelse på
25 50%; dette adhesiv oppviser en kort tekstur. Man oppbevarer adhesivet i 2 timer i ro og måler Stein-Hall-viskositeten som nå er 59 sekunder ved 32°C.

Efter 48 timers hvile heves temperaturen til 37°C og man
30 måler Stein-Hall- og Brookfield-viskositetene til 37 sekunder henholdsvis 580 cP.

EKSEMPEL 5

Dette eksempel angår et adhesiv oppnådd ifølge oppfinnelsen
35 og med to komponenter. Melken som underkastes termisk behandling er på basis av granulær maisstivelse modifisert ved sur hydrolyse.

For gjennomføring av eksemplet innføres til beholderen fra eksempe
1 28 kg vann av 15°C. Man tilsetter derefter 5 kg granulær hydrolysert maisstivelse av kommersielt tilgjengelig
5 type "Collys 030" og omrører for å oppnå en suspensjon ved å blåse inn damp i bunnen av beholderen under opprettholdt omrøring. Man bringer så temperaturen til 83°C og holder denne i 20 minutter under omrøring. Når kokingen er ferdig, tilsettes den nødvendige mengde vann for å oppnå en konsen-
10 trasjon av faststoff på 13%, man måler Stein-Hall-viskositeten og Brookfield RVT-viskositeten og de verdier man finner er 155 sekunder henholdsvis 1600 cP.

Man tilsetter så til den således oppnådde bærer den mengde
15 vann av 15°C som er nødvendig for å oppnå en totalvekt på 80 kg under fortsatt omrøring. Til denne blanding settes 400 g boraksdecahydrat, det vil si 2 vekt-% i forhold til total mengde stivelse i det ferdige adhesiv. Man innarbeider derefter 15 kg granulær maisstivelse. Etter ferdig innføring
20 tilsettes 400 g fortynnet natriumhydroksyd i 2 l vann, altså 2 vekt-% i forhold til den totale stivelsesvekt. Man oppnår et adhesiv som har en kort tekstur ved en temperatur på 38°C, en Stein-Hall-viskositet på 49 sekunder og en Brookfield RVT-viskositet på 1100 cP, idet gelatineringstemperaturen for den
25 granulære stivelse er 55°C.

Det følger av dette eksempel at det er mulig å oppnå adhesiver ifølge oppfinnelsen med stivelser som er modifisert kjemisk.

EKSEMPEL 6

Dette eksempel angår et adhesiv oppnådd ifølge oppfinnelsen og med to komponenter. Melken som underkastes termisk behandling er på basis av amyloserik maisstivelse.

For å oppnå dette benytter man en beholder identisk med den i eksempe
35 1, innfører 67 kg vann av en temperatur på 15°C. Man

tilsetter derefter 8 kg amyloserik maisstivelse under omrøring for å oppnå en homogen suspensjon. Denne oppvarmes derefter under et trykk over det atmosfæriske trykk i en dampstrålekoker, idet betingelsene er som følger:

5

Manometertrykk til vanndampen	3 bar
Koketemperatur	115°C
Manometermottrykk	1,8 bar
Mengde	90 l/time

10

Man gjenvinner så den delen som er underkastet termisk behandling i beholderen i eksempel 1. Man måler Brookfield RVT-viskositeten og finner verdien til å være 400 cP ved 80°C.

15

Til den således oppnådde bærer setter man 50 l vann av 15°C under omrøring. Til denne blanding innarbeides 25 kg granulær maisstivelse. Når innføringen er ferdig, tilsettes det 600 g boraksdecahydrat, det vil si 2,3 vekt-% i forhold til den totale vekt av stivelsen. Til denne blanding settes 750 g natriumhydroksyd, fortynnet i 5 l vann, det vil si 2,9 vekt-% i forhold til den totale stivelses vekt.

20

Man oppnår et adhesiv med en temperatur på 41°C, en Stein-Hall-viskositet på 26 sekunder, en Brookfield RVT-viskositet på 360 cP og en gelatineringsstemperatur for den granulære stivelse på 54°C, den har en kort tekstur.

25

30

35

P a t e n t k r a v

1.

5 Fremgangsmåte for fremstilling av adhesiver på basis av stivelse for bølgepapp, k a r a k t e r i s e r t v e d at man for fremstilling av bærefasen eller for hele adhesivet, varmebehandler en stivelsesmelk i fravær av vesentlige mengder alkaliske midler ved temperatur over gelatineringsstemperaturen T_G til stivelse og under den 10 temperatur ved hvilken hydrogenbindingene som holder stivelsesmolekylknippene sammen, definitivt brytes.

2.

15 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at en stivelsesmelk med et tørrstoffinnhold mellom 0,5 og 60%, fortrinnsvis 5-45 vekt-%, underkastes en varmebehandling ved en temperatur mellom T_G og $T_G + 45^\circ\text{C}$, fortrinnsvis mellom T_G og $T_G + 30^\circ\text{C}$ når det dreier seg om en stivelse med høyt amyloseinnhold og mellom T_G og $T_G + 35^\circ\text{C}$ og 20 fortrinnsvis mellom T_G og $T_G + 20^\circ\text{C}$ og aller helst mellom T_G og $T_G + 15^\circ\text{C}$ når det dreier seg om en annen type stivelse, idet varigheten av den termiske behandling er mellom 1 sekund og 2 timer, fortrinnsvis 1 minutt og 1 time og aller helst 5 minutter og 30 minutter, idet behandlingen gjennomføres i 25 fravær av mengder alkaliske stoffer på over 1%, fortrinnsvis 0,75% og aller helst 0,5% i forhold til vekten av stivelse som underkastes termisk behandling.

3.

30 Fremgangsmåte ifølge kravene 1 og 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at den samlede mengde stivelse som er nødvendig for fremstilling av adhesivet underkastes i form av stivelsesmelk termiske varmebehandling idet adhesivet oppnås med en eneste flytende fase.

4.

Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 og 2, k a r a k t e-
r i s e r t v e d at kun en fraksjon av stivelsen som
går inn i den ferdige adhesivsammensetning underkastes
5 termisk behandling i form av en stivelsesmelk, idet denne del
derefter spiller rollen som bærer for den ikke-behandlede
del.

5.

10 Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t
v e d at man i rekkefølge:

- fremstiller en stivelsesmelk med et faststoffinnhold på
0,5-60%, fortrinnsvis 5-45% og aller helst fra 10-40
vekt-%,
- 15 - underkaster stivelsesmelken en temperatur over gelati-
neringstemperaturen T_G , men under den temperatur ved
hvilken man finner definitiv oppbryting av hydrogen-
bindingene som holder sammen stivelsesmolekylknippene,
- blander den således behandlede stivelsesmelk med en ikke-
20 behandlet stivelsesfraksjon, og
- tilsetter de vanlige bestanddeler i adhesiver for
bølgepapp.

6.

25 Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at man for fremstilling
av adhesivet benytter:

- native stivelser av enhver opprinnelse, naturlige eller
hybrider, oppnådd for eksempel fra poteter, maniok, mais,
30 bløtmais, mais med høyt amyloseinnhold, hvete eller
oppkutt som kan stamme fra ris, sorgho,
- samt stivelser som er modifisert på kjemisk måte, spesielt
ved oksydasjon, sur eller enzymatisk hydrolyse, for-
estring, foretring eller andre og/eller deres blandinger.

35

7.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-6,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den termiske
behandling av stivelsesmelken er en behandling med damp, i
5 vannbad eller med bølger.

8.

Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t
v e d at stivelsesfraksjonen som underkastes termisk
10 behandling i form av en melk er tilstede i det ferdige
adhesiv i en mengde, beregnet i forhold til den ikke-
behandlede eller sekundære fraksjon på 119:1 til 1:119,
fortrinnsvis 60:1 til 1:60 og aller helst 5:1 til 1:15.

15 9.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-7,
k a r a k t e r i s e r t v e d at til det bruksferdige
adhesiv settes en mengde alkalisk materiale, særlig NaOH, på
under 5%, fortrinnsvis under 4% og aller helst mellom 0,5 og
20 3 vekt-%.

10.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-9,
k a r a k t e r i s e r t v e d at man for behandlings-
25 temperaturen ved varmebehandlingen av stivelse velger en
verdinær T_G for å oppnå et lim med kort tekstur og at man som
denne temperatur velger en verdi nær $T_G + x$ for å oppnå et
lim med mindre kort tekstur.

30

35

