



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 63082

C (45) Patentti myönnetty 11.04.1983
Patent meddelat

(51) Kv.Ik.³/Int.Cl.³ D 21 H 3/02, 3/20, 3/58

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	782551
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	21.08.78
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	21.08.78
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	27.02.79
(44) Nähtäväksiapanon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.12.82
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	26.08.77

Sveitsi-Schweiz(CH) 10455/77

(71) Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel, Sveitsi-Schweiz(CH)

(72) Hugo Tlach, Basel, Klaus-Dieter Leifels, Binningen, Werner Mischler, Burg, Sveitsi-Schweiz(CH)

(74) Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab

(54) Menetelmä liimatun paperin tai kartongin valmistamiseksi polyelektrolyyttejä, epoksidi-amiini- ja -polyamidireaktiotuotteita käyttäen -
Förfarande för framställning av limmat papper eller kartong med polyelektrolyter, epoxid-amin- och -polyamidreaktionsprodukter

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä massan sisältämällä epoksidi-amiini-polyamidi-reaktiotuotteilla liimatun paperin tai kartongin valmistamiseksi, joka on tunnettu siitä, että kuituainesuspensioon, jonka pH-arvo on 5-8, lisätään

(A) vähintään yhtä vesiliukoista, suurimolekyylistä polyelektrolyyttiä, joka on kationinen, mikäli kuituainesuspension pH-arvo on 6,5-8, ja anioninen, mikäli pH-arvo on 5-7, ja tämän jälkeen

(B) vähintään yhtä veteen liukenevaa tai dispergoitavaa epoksidi-amiini-polyamidi-reaktiotuotteen suolaa ja että kuituainesuspensio työstetään edelleen paperiksi tai kartongiksi.

On tunnettua lisätä kuituainesuspensioon polyelektrolyyttejä, esimerkiksi alginaatteja tai epoksidi-amiini-polyamidi-reaktiotuotteita paperinvalmistuksen yhteydessä. Nyt on keksitty että lisättäessä polyelektrolyyttien lisäyksen yhteydessä kuituainesuspensioon

63082

epoksidi-amiini-polyamidi-reaktiotuotteita, mikä tapahtuu polyelektrolyyttilisäyksen jälkeen, saadaan paperinvalmistuksessa aikaan polyelektrolyytin ja epoksidi-amiini-polyamidi-reaktiotuotteen yllättävä synergistinen liimaustehon kohoaminen.

Keksinnönmukaisessa menetelmässä on kuituainesuspension pH-arvo 6,5-7 erityisen edullinen, koska tällä pH-alueella voidaan käyttää sekä kationisia että anionisia polyelektrolyyttejä komponenttina (A).

Tavallisesti käytetään komponenttina (A) kuitenkin kationisia polyelektrolyyttejä kuituainesuspension pH-alueelle 7-8 ja anionisia polyelektrolyyttejä pH-alueella 5 - alle 7.

Keksinnönmukaisessa menetelmässä komponenttina (A) käytetyt polyelektrolyytit ovat alkuperältään sekä luonnollisia että synteettisiä. Alkuperältään luonnollisten polyelektrolyyttien kohdalla on kyse esim. guarsiemenjauhasta tai johanneksenleipäjauhasta, joiden sisältämien hiilihydraattien molekyylipainot ovat mieluummin 250 000-350 000 tai erityisesti algiinihapon estereitä tai suoloja, joiden molekyylipainot ovat mieluummin 100 000-240 000. Tällöin on erityisen tärkeä merkitys algiinihapon suoloilla. Sama pätee myös alkuperältään luonnollisille tärkkelyksille, esim. maissi- tai perunatärkkelykselle, jotka ovat kationisiksi muunnettuja tai kationisiksi muunnetuille guarsiemenjauhon hiilihydraateille, joiden molekyylipainot ovat 250 000-350 000. Alkuperältään synteettisten polyelektrolyyttien kohdalla on kyse esimerkiksi naftaliinisulfonihapon ja formaldehydin polykondensaatiotuotteista, akryylihapposarjan polykondensaatiotuotteista tai mieluummin polyalkyleenipolyamiinien ja polyfunktionaalisten yhdisteiden reaktiotuotteiden epihalogeenihydriiniaddukteista. Edullisia, alkuperältään synteettisiä polyelektrolyyttejä ovat myös syaaniamidien, formaldehydin ja ammoniumsuolojen kondensaatiotuotteet.

Esimerkkeinä edullisista kationisista polyelektrolyyteistä, joita lisätään komponentiksi (A) neutraaleihin ja heikosti alkalisiin kuituainesuspensioihin, joiden pH-arvo on 6,5-8,0 vast. 7-8, mainittakoon seuraavat polymeraatit edullisuusjärjestyksessä:

- Epikloorihydriini-adduktit polyalkyleenipolyamiinien ja alifaattisten dikarbonihappojen reaktiotuotteista, jollaisia on kuvattu esim. englantilaisessa patenttijulkaisussa 865 727,
- epikloorihydriini-adduktit polyalkyleeni-polyamiinien, dysyaanidiamidin tai syaaniamidin ja mahdollisesti esteröimättömien tai alkanoleilla esteröityjen dikarbonihappojen reak-

tiotuotteista, mieluummin epikloorihydriini-adduktit dietyleenitriamiinin, disyaanidiamidin ja dimetyyliadipaatin reaktiotuotteista, jollaisia on kuvattu mm. englantilaisessa patenttijulkaisussa 1 125 486,

- syaaniamidien, formaldehydin ja ammoniumsuolojen kondensaatiotuotteet, mieluummin syaaniamidin tai ennenkaikkea disyaaniamidin, formaldehydin ja jonkin ammoniumhalogenidin, esim. ammoniumkloridin, kondensaatiotuotteet, erityisesti kondensaatiotuote 1 moolista disyaanidiamidia, 2,3 moolista formaldehydiä ja 1,3 moolista ammoniumkloridia,
- akryylihapposarjan kationiset polykondensaatiotuotteet, ennenkaikkea kationinen polyakryyliamidi, jonka tiheys on noin 1000 kg/m^3 , dynaaminen viskositeetti 20°C :ssa 5000-7000 mPa.s (Brookfield, Spindel 4, 20 upM) ja pH-arvo 4,
- kationiseksi muunnettu algiinihappo, kuten esim. amiinimuunnetun algiinihapon kvaternääriset ammoniumsuolat tai happosuolat, jolloin tämän kationiseksi muunnetun algiinihapon polymeraatioaste on mieluummin 800-1200,
- kationiseksi muunnettu galaktomannaani kvarkkerijauhosta, jonka substituutioaste on 0,10-0,15 ja typpipitoisuus 1,2-1,8 paino-%, joka on erityisesti muunnettu 2,3-epoksi-n-propyyli-1-trimetyyliammoniumkloridilla,
- kationiseksi muunnettu maissi- tai perunatärkkelys, joka on muunnettu kvaternäärisiä ammoniumryhmiä sisältävällä propyleenioksidilla ja jonka pH-arvo 25 %:sena tislattuun veteen valmistettuna lietteenä 20°C :ssa on 4,2-4,6.

Esimerkkeinä edullisista, anionisista polyelektrolyyteistä, joita lisätään komponentiksi (A) heikosti happamaan kuituainesuspensioon, jonka pH-arvo on 5-7 vast. 5- alle 7, erityisesti 5-6, mainittakoon seuraavat polymeraatit edullisuusjärjestyksessä:

- dimeroidut naftaliinisulfonihapon ja formaldehydin kondensaatiotuotteet,
- akryylihapon ja akryyliamidin ko-polymeraatit,
- algiinihapon alkali- tai ammoniumsuolat, jolloin erittäin tärkeä merkitys on natriumalfinaateilla, joiden polymeraatioaste on mieluummin 800-1200.

Tavallisesti lisätään keksinnön mukaisessa menetelmässä komponentiksi (A) kuituainesuspensioon 0,01-1, mieluummin 0,02-0,8, erityisesti 0,05-0,4 paino-% edellämainittuja polyelektrolyyttejä, las-

63082

kettuna vedettömänä polymeraattina, suhteessa kuituainesuspension kuivakuitupitoisuuteen.

Edullisena komponenttina (B) käytetään epoksidi-amiini-polyamidi-reaktiotuotteiden suoloja

- a) 2,2-bis-(4'-hydroksifenyyli)-propanin polyglysidyylietterin 1,0 epoksidirymäekvivalentista,
- b) vähintään yhden, 16-18 hiiliatomia sisältävän monorasva-amiinin 0,4-0,6 aminoryhmäekvivalentista ja
- c) polyalkyleenipolyamidin 0,3-0,5 aminoryhmäekvivalentista, jolloin polyalkyleenipolyamidi koostuu
 - c') polymeroidusta linoli- ja/tai linoleenihaposta ja
 - c") dietyleenitriamiinista, trietyleenitetra-amiinista tai tetraetyleenipenta-amiinista,

jolloin nämä reaktiotuotteiden suolat ovat vesiliuoksina, joiden kuiva-ainepitoisuus on 25-35 paino-% ja pH-arvo 4-5. Ennenkaikkea käytetään komponenttina (B) epoksidi-amiini-polyamidi-reaktiotuotteiden suoloja, jotka valmistetaan vähintään yhdessä, komponenttien a), b) ja c) suhteen kemiallisesti inertissä liuottimessa. Inertteinä liuottimina tulevat kyseeseen mm. veteen kaikissa olosuhteissa liukoiset, 1-10 hiiliatomia sisältävät alifaattiset eetterit tai erityisesti alkoholit, kuten dioksaani, metyleeniglykoli-n-butyylieetteri (= n-butyyliglykoli), dietyleeniglykolimonobutyylieetteri ja alkanolit, joissa on 1-4 hiiliatomia, erityisesti isopropanoli, etanoli tai metanoli.

Komponentin (B) suoloja käytetään mieluummin vesiliuoksina, joiden pH-arvo on 4-5, erityisesti 4-4,5 ja jotka säädetään tähän pH-arvoon epäorgaanisilla tai ennenkaikkea orgaanisilla, mieluummin haihtuvilla hapoilla. Tällöin on kyse ennenkaikkea alkaanikarbonihaposta, joissa on 1-4, erityisesti 1 tai 2 hiiliatomia, ts. muurahais-haposta ja erityisesti etikkahaposta.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä komponenttina (B) käytetyt epoksidi-amiini-polyamidi-reaktiotuotteet valmistetaan mieluummin polyglysidyylietteristä komponenttina a), jonka edullinen epoksidi-pitoisuus on 5-5,5 ekvivalenttia/kg, monorasva-amiinista komponenttina b), polyalkyleeniaminopolyamidi komponenttina c), joiden molempien edullinen aminoryhmäpitoisuus on kulloinkin 3-4 ekvivalenttia/kg. Erityisen sopivia komponentteja (B) ovat reaktiotuotteiden suolat, jotka valmistetaan epikloorihydriinin ja 2,2-bis-(4'-hydroksifenyyli)-propanin adduktista komponenttina a), talirasva-amiinista

komponenttina b) ja dimeroidun linolihapon polyamidista komponenttina c') ja trietyleenitetra-amiinista komponenttina c").

Keksinnön mukaisessa menetelmässä komponenttina (B) käytettyjä epoksidi-amiini-polyamidi-reaktiotuotteiden suoloja on kuvattu mm. sveitsiläisessä patenttihakemuksessa 15764/76 tai englantilaisessa patenttijulkaisussa 1 300 505.

Tavallisesti lisätään keksinnön mukaisessa menetelmässä kuituainesuspensioon 0,1-3, mieluummin 0,2-0,8 paino-%:a komponenttia (B), laskettuna epoksidi-amiini-polyamidi-reaktiotuotteen vedettömänä suolana, suhteessa kuituainesuspension kuivakuitupitoisuuteen.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä lisätään kuituainesuspensioon ensin komponentti (A) ja sitten komponentti (B), jolloin komponentin (A) lisäys tapahtuu 8-210, mieluummin 8-80, erityisesti 10-55 sekuntia ja komponentin (B) lisäys 3-50, mieluummin 5-45, erityisesti 10-25 sekuntia ennen massan syöttämistä viiralle, kuitenkin ainakin 5, mieluummin 10-120 ja erityisesti 10-40 tai 10-30 sekuntia komponentin (A) lisäyksen jälkeen.

Kuituainesuspensiossa, johon komponentit (A) ja (B) lisätään, on tavallisesti kuivakuitupitoisuus 0,1-5, mieluummin 0,3-3, erityisesti 0,3-1 paino-%:a ja Schopper-Riegler-jauhatusaste $20-60^{\circ}$, mieluummin $20-45^{\circ}$, erityisesti $25-35^{\circ}$, ja sisältää tavallisesti sulfiittiselluloosaa, erityisesti havupuusulfiittiselluloosaa, sulfaattiselluloosaa, erityisesti pyökkisulfaattiselluloosaa ja mahdollisesti puuhaketta.

Kuituainesuspensio voi sisältää lisäksi orgaanisia tai mineraalitäyteaineita. Orgaanisina täyteaineina tulevat kyseeseen mm. syntetttiset pigmentit, esim. virtsa-aineen tai melamiinin ja formaldehydin polykondensaatiotuotteet, joilla on suuret spesifiset pinnat, jotka ovat korkeadispersissä muodossa ja joita on kuvattu mm. englantilaisissa patenttijulkaisuissa 1 043 937 ja 1 318 244, ja mineraalitäyteaineina mm. talkki, titaanidioksidi ja ennenkaikkea kaoliini ja/tai kalsiumkarbonaatti. Tavallisesti sisältää kuituainesuspensio mainitunlaatuista täyteainetta 0-40, mieluummin 5-25, erityisesti 15-20 paino-%:a suhteessa kuivakuitupitoisuuteen.

Lisättäessä esim. kalsiumkarbonaattia saadaan heikosti alkalisia kuituainesuspensioita, joiden pH-arvo on yli 7-8. Heikosti happamia kuituainesuspensioita, joiden pH-arvo on 5- alle 7, vast. 5-7, erityisesti 5-6, voidaan saada lisäämällä esim. kaoliinia tai lisäämällä lisäksi happoja, esim. rikki- tai muurahaishappoa tai ennen-

kaikkea latentisti happamia sulfaatteja, kuten alumiinisulfaattia.

Kuituainesuspensio voi sisältää myös lisääaineita, kuten esim. tärkkelystä tai sen hajoamistuotteita, jotka kohottavat kuitu-kuitu- tai kuitutäyteaine-sidoksia.

Kuituainesuspensio työstetään keksinnönmukaisessa menetelmässä sinänsä tunnetulla tavalla arkinmuodostajilla tai mieluummin jatku- vatoimisesti normaalirakenteisilla paperikoneilla paperiksi tai kar- tongiksi. Täten muodostaa keksinnön mukaisella menetelmällä valmis- tettu paperi tai kartonkin toisen esilläolevan keksinnön kohteen.

Seuraavissa valmistusohjeissa tai suoritusesimerkeissä maini- tut osuudet ja prosentit ovat paino-osuuksia ja -prosentteja.

Epoksidi-amiini-polyamidi-reaktiotuotteiden suolojen (komponentti (B)) valmistusohjeet.

A. 190 osaa (1 epoksidiekvivalentti) 2,2-bis-(4'-hydroksifenyyli)-propaanin ja epikloorihydriinin muodostamaa epoksidia (epoksidiluku: 5,26 ekvivalenttia/kg), 68 osaa metanolia ja 108 osaa stearyyliamiinia (0,4 aminoryhmäekvivalenttia) lämmitetään 68°C:seen ja pidetään tässä lämpötilassa 15 minuuttia. Tähän liuokseen lisätään 30 minuutin kuluessa liuos, jossa on 125 osaa (0,5 aminoryhmäekvivalenttia) dimeroidun linolihapon ja dietyleenitriamiinin muodostamaa polyamidia 125 osassa metanolia. Viisituntisen reaktion jälkeen 65°C:ssa lisätään reaktioseokseen liuos, jossa on 75 osaa etikkahappoa 250 osassa vettä.

Saadaan kirkas liuos, joka laimennetaan vedellä 30 %:n kuiva- ainepitoisuuteen. Laimennetun liuoksen pH-arvo on 4,5.

B. 135 osaa (0,5 aminoryhmäekvivalenttia) talirasva-amiinia (30 % $C_{16}H_{33}NH_2$, 30 % $C_{18}H_{37}NH_2$, 40 % $C_{18}H_{35}NH_2$, amiiniluku: 3,7 ekviva- lenttia/kg) ja 38 osaa isopropanolia lämmitetään 85°C:seen. Tähän liuokseen lisätään tämän jälkeen 85°C:ssa liuos, jossa on 190 osaa (1 epoksidi-ryhmäekvivalentti) 2,2-bis-(4'-hydroksifenyyli)-propaanin ja epikloorihydriinin muodostamaa epoksidia (epoksidiluku: 5,26 ek- vivalenttia/kg) 38 osassa isopropanolia. Reaktioseosta pidetään 15 minuuttia 85°C:ssa.

Saadaan kirkas 81 %:nen liuos, jonka amiiniepoksidi-reaktio- tuotteen epoksidi-ryhmäekvivalenttipaino on 3120.

Tähän reaktioliuokseen lisätään liuos, jossa on 108 osaa (0,432 aminoryhmäekvivalenttia) dimeroidun linolihapon ja trietyleenitetra- amiinin muodostamaa polyamidia 38 osassa isopropanolia. Kaksitunti- sen reaktion jälkeen 85°C:ssa lisätään reaktioseokseen liuos, jossa

on 72 osaa etikkahappoa 227 osassa vettä.

Saadaan kirkas liuos, joka laimennetaan vedellä 30 %:n kuiva-ainepitoisuuteen. Laimennetun liuoksen pH-arvo on 4,0.

C. 135 osaa (0,5 aminoryhmäekvivalenttia) stearyyliamiinia lämmitetään 80°C:seen 40 osan kanssa etyleeniglykolimonobutyylietteriä. Tämän jälkeen lisätään liuos, jossa on 190 osaa (1 epoksidiryhmäekvivalentti) epoksidia, joka on muodostettu 2,2-bis-(4'-hydroksifenyyli)-propanista ja epikloorihydriinistä (epoksidiluku: 5,26 ekvivalenttia/kg) 40 osassa etyleeniglykolimonobutyylietteriä 80°C:ssa. 15 minuutin ajan pidetään reaktioseos 85°C:ssa.

Tähän reaktioliuokseen lisätään liuos, jossa on 125 osaa (0,5 aminoryhmäekvivalenttia) dimeroidun linolihapon ja trietyleenitetraamiinin muodostaa polyamidia 100 osassa etyleeniglykolimonobutyylietteriä. Kaksituntisen reaktion jälkeen 85°C:ssa lisätään reaktioseokseen liuos, jossa on 83 osaa etikkahappoa 230 osassa vettä.

Saadaan kirkas liuos, joka laimennetaan vedellä 30 %:n kuivaainepitoisuuteen. Laimennetun liuoksen pH-arvo on 4,6.

Esimerkki 1:

Kuituainesuspensioon, jossa on

55 % valkaistua sulfiittiselluloosaa

20 % valkaistua pyökkisulfaattiselluloosaa ja

25 % valkaistua puuhaketta

ja jonka kuivakuitupitoisuus on 3 % ja Schopper-Riegler-jauhatusaste 35°, lisätään 15 % kaoliinia, jolloin kaoliinilisäys tapahtuu 18 %:sen vesilietteen muodossa. Kaoliinilisäyksen jälkeen on kuituainesuspension pH-arvo 6,8. Tähän kuituainesuspensioon lisätään 0,1 % kondensaatiotuotetta, joka on peräisin 6 moolista dietyleenitriamiinia, 1 moolista disyaanidiamidia, 5 moolista dimetyyliadipaattia ja 9 moolista epikloorihydriiniä 0,12 %:sena vesiliuoksena. 10 sekuntia tämän kondensaatiotuotteen lisäämisen jälkeen lisätään kuituainesuspensioon vielä 0,65 % valmistusohjeen (A) mukaista epoksidi-amiini-polyamidi-reaktiotuotteen suolaa 0,33 %:sena vesiliuoksena. 10 sekuntia suolan lisäämisen jälkeen työstetään kuituainesuspensio laboratorioarkinmuodostajalla paperiksi, jonka pintapaino on 80 g/m².

Mainitut prosentit kaoliinille, edellämainitulle kondensaatiotuotteelle ja ohjeen A mukaisen reaktiotuotteen suolalle pätevät vedettömille tuotteille suhteessa kuituainesuspension kuivakuitupitoisuuteen.

Laboratorioarkinmuodostajalla valmistettu paperi testataan mus-

teen pinnallapysymisajan (TSD) suhteen DIN 53126 koemusteella seuraavalla menetelmällä:

Kooltaan 10 x 12 cm:n porsliiniupokkaaseen kaadetaan nin paljon DIN 52126 mukaista paperikoemustetta sininen, kunnes sitä on noin 0,5 cm. Tutkittava paperi taitetaan pieniksi laivoiksi, joissa on ylöstaitetut reunat. Atuloiden avulla asetetaan laivat musteen pinnalle. Samanaikaisesti käynnistetään ajanotto ja mitataan aika, jonka koemusteen näkyvä läpäisy vie. Tulokset ilmaistaan sekunneissa.

Käsittelemättömän paperin koemuste läpäisee välittömästi. Mitä kauemmin koemuste tarvitsee liimatun paperin läpäisemiseksi, sitä parempi on liimaus.

Keksinnön mukaisesti valmistetulla paperilla, jonka kuituainesuspensioon on lisätty sekä edellämainittu kondensaatiotuotetta että myös ohjeen A mukaan valmistettua reaktiotuotteen suolaa, on TSD 255 sekuntia. Jos paperi sitävastoin valmistetaan kuituainesuspensiosta, joka sisältää vain ohjeen A mukaan valmistetun reaktiotuotteen suolaa, on paperin TSD vain 100 sekuntia.

Esimerkki 2:

Toimitaan kuten esimerkissä 1, käytetään kuitenkin kuituainesuspensiota, jonka koostumus on

35 % valkaistua sulfiittiselluloosaa

10 % valkaistua pyökkisulfaattiselluloosaa ja

35 % valkaistua puuhaketta.

Tähän kuituainesuspensioon lisätään, kuten esimerkissä 1 on mainittu, 15 % kaoliinia. Kaoliinilisäyksen jälkeen on kuituainesuspension pH-arvo 6,8. Sen Schopper-Riegler-jauhatusaste on 35⁰ ja kuiva-kuitupitoisuus 3 %. 10 sekuntia sen jälkeen kun on lisätty 0,1 % koostumukseltaan esimerkin 1 mukaista kondensaatiotuotetta, lisätään kuituainesuspensioon 0,77 % ohjeen C mukaista epoksidi-amiini-polyamidi-reaktiotuotetta 0,33 %:sena vesiliuoksena. Kuituainesuspensio työstetään 10 sekuntia suolan lisäyksen jälkeen, kuten esimerkissä 1 on kuvattu, paperiksi, jonka TSD tutkitaan.

Keksinnön mukaisesti valmistetun paperin TSD on 255 sekuntia. Jos paperi valmistetaan sitä vastoin kuituainesuspensiosta, joka sisältää yksinomaan ohjeen C mukaista suolaa, on paperin TSD vain 190 sekuntia.

Esimerkki 3:

Kuituainesuspensio, jossa on

80 % valkaisuta sulfiittiselluloosaa ja

20 % valkaistua sulfaattiselluloosaa,

63082

joka sisältää 1,4 % oksidatiivisesti aukaistua, liukoista tärkkelystä ja jonka pH-arvo on ennen jauhamista pulpperissa alumiinisulfaatin kanssa säädettyyn arvoon 5,8, jauhetaan kartiomyllyillä alkuperäisestä Schopper-Riegler-jauhatusasteesta 16 arvoon 32^o, laimennetaan paperikoneen seulavedellä II 0,9 %:n kuivakuitupitoisuuteen ja lisätään jatkuvasti 16 % kaoliinia 50 %:sena vesisuspensionä. Kuituainesuspension pH-arvo on kaoliinilisäyksen jälkeen 5,9.

Tähän kuituainesuspensioon lisätään nyt jatkuvasti mäntäannostelijapumpulla 0,05 % natriumalginaattia, jonka polymeraatioaste on 800-1200 ja jonka vesiliuoksen konsentraatio on 9 g/l. 15 sekuntia natriumalginaatin lisäyksen jälkeen lisätään kuituainesuspensioon edelleen 0,46 % valmistusohjeen B mukaista epoksidi-amiini-polyamidi-reaktiotuotteen suolaa 3,3 %:sena vesiliuoksena samoin jatkuvasti mäntäpumpulla.

Mainitut prosentit kaoliinille, natriumalginaatille ja reaktiotuotteen suolalle tarkoittavat vedettömiä tuotteita suhteessa kuituainesuspension kuiva-ainepitoisuuteen.

10 sekuntia reaktiotuotteen suolan lisäyksen jälkeen saavuttaa kuituainesuspensio pitkäseulapaperikoneen massasyöttökohdan puhdistimen. Pitkäseulapaperikoneen työleveys on 3,2 m ja seulanopeus 217 m/minuutti, ja kuituainesuspensio työstetään siinä offset-paperiksi jonka pintapaino on 100 g/m².

Keksinnön mukaisesti valmistetun paperin TSD on 780 sekuntia; lisäksi on tutkittu paperin kirjoitettavuus suorittamalla tutkittavalle paperille 0,8 mm:n paksuinen sulanveto DIN 53126 mukaisella sinisellä paperikonemusteella käyttäen vetolaitetta ja kaksikielistä vetosulkaa, jolloin havaitaan musteen valumattomuus paperilla sekä paperin läpäisemättömyys.

Sitävastoin paperilla, joka valmistetaan samassa koneessa ja samasta kuituainesuspensiosta lisäämättä kuitenkaan natriumalginaattia kuituainesuspensioon, on TSD vain 210 sekuntia. Paperin kirjoitettavuus ei ole tyydyttävä ja koemuste leviää helposti sulanvedosta.

Esimerkki 4:

50 % valkaistua sulfiittiselluloosaa ja

50 % valkaistua sulfaattiselluloosaa

sisältävän kuituainesuspension pH, jonka Schopper-Riegler-jauhatusaste on 33^o, säädetään sekoitusastiassa 15 %:sella vesipitoisella alumiinisulfaatilla seuraavassa taulukossa I annettuun pH-arvoon ja siihen lisätään 20 % kaoliinia 30 %:sena vesisuspensionä. Kaoliinin

prosenttimäärä pätee vedettömälle tuotteelle suhteessa kuituainesuspension kuivakuitupitoisuuteen. Kaoliinilisäyksen jälkeen asettuu pH kuituainesuspensiosta seuraavassa taulukossa I annettuun arvoon.

Kuituainesuspensiota laimennetaan vedellä jatkuvasti 0,8 %:n kuivakuitupitoisuuteen. Nyt lisätään kuituainesuspensioon 50 sekuntia ennen massan syöttämistä viiralle seuraavassa taulukossa I mainitut määrät (prosentteina vedetöntä tuotetta suhteessa kuituainesuspension kuivakuitupitoisuuteen) natriumalginaattia, jonka polymeraatioaste on 800-1200. Ennen natriumalginaatin lisäystä se liuotetaan 90°C:een veteen painosuhteessa 1:2600. Tämän jälkeen lisätään 25 sekuntia ennen massan syöttämistä viiralle samoin seuraavassa taulukossa I mainittu määrä (prosentteina vedetöntä tuotetta suhteessa kuivuaainesuspension kuivakuitupitoisuuteen) valmistusohjeen B mukaisista epoksidi-amiini-polyamidi-reaktiotuotteen suolaa 3,3 %:sena vesipitoisena liuoksena jatkuvasti.

Kuituainesuspensio työestetään laboratoriopaperikoneella vakioidulla säädöllä paperiksi, jonka pintapaino on $75 \pm 2 \text{ g/m}^2$. Tällöin kuivataan paperi koneessa siten, että paperin loppukosteudeksi saadaan 5 %. Saatuja paperiarkkeja kunnostetaan 24 tunnin ajan 65 %:n suhteellisessa ilmankosteudessa ja tutkitaan kuten esimerkissä 1 on mainittu TSD:n suhteen. Lisäksi mitataan vedenimeytyminen Cobb'in mukaan 30 sekunnin vaikutusajalla (WACobb_{30}) DIN 53132 mukaan. Mitä vähäisempää on vedenimeytyminen, sitä parempi on paperin liimaus. TSD- ja WA Cobb_{30} -kokeiden tulokset ovat koottuna samoin seuraavaan taulukkoon I.

Taulukko I

Esi- merkki n:o	Kuituainesuspension pH-arvo		Natrium- alginaat- tia %	Reaktio- tuotteen suolaa %	TSD sekuntia	WA Cobb ₃₀ g/m ²
	alumiini- sulfaat- tilisäyk- sen jäl- keen	kaoliini- lisäyksen jälkeen				
4a	5,0	5,8	0,105	0,41	170	42
4b	6,0	6,95	0,102	0,46	210	33
Vertai- lu	5,0	5,8	0	0,42	22	76
Vertai- lu	6,0	6,95	0	0,44	60	74

Esimerkki 5:

50 % valkaistua sulfiittiselluloosaa ja

50 % valkaistua sulfaattiselluloosaa

sisältävään kuituainesuspensioon, jonka Schopper-Riegler-jauhatusaste on 32⁰, lisätään sekoitusastiassa 20 % saostettua kalsiumkarbonaattia 30 %:sena vesilietteenä. Kalsiumkarbonaattilisäyksen jälkeen on kuituainesuspension pH-arvo 7,4-7,5. Kuituainesuspensiota laimennetaan vedellä jatkuvasti 0,8 %:n kuivakuitupitoisuuteen.

Tämän jälkeen toimitaan kuten esimerkissä 4 on mainittu, lisätään kuitenkin kuituainesuspensioon 50 sekuntia ennen massan syöttämistä viiralle natriumalginaatin sijasta kationisesti amiinimodifioitua algiinihappoa, jonka polymeraatioaste on 800-1200. Tällöin muunnettu algiinihappo laimennetaan kuten esimerkissä 4 on mainittu, ennen kuituainesuspensioon lisäämistä myös 90⁰C vedellä painosuhteessa 1:2600. Ohjeen B mukaisen epoksidi-amiini-polyamidi-reaktiotuotteen suolan lisäys tapahtuu 3,3 %:sena vesiliuoksena ja 25 sekuntia ennen massan syöttämistä viiralle. Prosenttiarvot seuraavassa taulukossa II mainituille määrille kationisesti muunnettuna algiinihappoa ja ohjeen B mukaista suolaa pätevät samoin vedettömille tuotteille suhteessa kuituainesuspension kuivakuitupitoisuuteen.

Kuituainesuspensio työstetään paperiksi kuten esimerkissä 4 on mainittu. Näin valmistetun paperin kosteus säädetään samoin kuin esimerkissä 4 on mainittu ja sen TSD ja WA Cobb₃₀ tutkitaan. Näiden kokeiden tulokset esitetään samoin seuraavassa taulukossa II.

Taulukko II

Esimerkki n:o	Kationiseksi muunnettua algiinihappoa %	Reaktiotuotteen suolaa %	TSD sek.	WACobb ₃₀ g/m ²
5a	0,2	0,45	325	38
5b	0,1	0,44	250	41
Vertailu	0	0,43	210	71

Esimerkki 6:

Laimennettuun, esimerkin 5 mukaiseen kuituainesuspensioon lisätään 50 sekuntia ennen massan syöttämistä viiralle seuraavassa taulukossa III mainitut määrät (prosentteina vedetöntä tuotetta suhteessa kuituainesuspension kuivakuitupitoisuuteen) 2,3-epoksi-n-propyyli-1-trimetyyliamminiumkloridilla kationiseksi muunnettua galaktomannaania guarsiemenjauhasta, jonka substituutioaste on 0,10-

0,15 ja typpipitoisuus 1,2-1,8 %. Galaktomannaani liuotetaan ennen lisäystä 90°C veteen painosuhteessa 1:2600. Tämän jälkeen lisätään 25 sekuntia ennen massan syöttämistä viiralle samoin seuraavassa taulukossa III mainittu määrä (prosentteina vedetöntä tuotetta suhteessa kuituainesuspension kuivakuitupitoisuuteen) ohjeen B mukaista epoksidi-amiini-polyamidi-reaktiotuotteen suolaa 3,3 %:sena vesiliuoksena jatkuvasti.

Kuituainesuspensio työstetään paperiksi kuten esimerkissä 4 on mainittu. Näin valmistetun paperin kosteus säädetään samoin kuin esimerkissä 4 on mainittu ja sen TSD ja WACobb₃₀ tutkitaan. Näiden kokeiden tulokset on koottu samoin seuraavaan taulukkoon III.

Taulukko III

Esimerkki n:o	Kationiseksi muunnettua galaktomannaania gyarsiemenjau- hosta %	Reaktiotuot- teen suolaa %. Ohje B	TSD sek.	WACobb ₃₀ g/m ²
5a	0,2	0,45	320	38
5b	0,1	0,44	280	42
vertailu	0	0,43	200	70

Esimerkki 7:

50 % valkaistua havupuusulfiittiselluloosaa ja

50 % valkaistua pyökkisulfaattiselluloosaa

sisältävään kuituainesuspensioon, jonka Schopper-Riegler-jauhatusaste on 38°, lisätään sekoitusastiassa 15 % saostettua kalsiumkarbonaattia 30 %:sena vesilietteenä. Kalsiumkarbonaattilisäyksen jälkeen asettuu kuituainesuspension pH-arvo arvoon 7,2-7,6.

Kuituainesuspensiota laimennetaan vedellä jatkuvasti 0,3 %:n kuivakuitupitoisuuteen.

Nyt lisätään kuituainesuspensioon 15 sekuntia ennen massan syöttämistä viiralle seuraavassa taulukossa IV mainitut määrät (prosentteina vedetöntä tuotetta suhteessa kuituainesuspension kuivakuitupitoisuuteen) kvaternäärisiä ammoniumryhmiä sisältävällä propyleenioksidilla kationiseksi muunnettua maissitärkkelystä (25 %:sen lietteen pH tislatussa vedessä 20°C:ssa: 4,2-4,6). Kationiaktiivinen maissitärkkelys avataan 90-96°C vedellä ennen lisäystä 20-30 minuutin ajan ja laimennetaan 1 %:seksi liuokseksi 90°C vedellä. Tämän jälkeen lisätään 5 sekuntia ennen massan syöttämistä viiralle samoin seuraavassa taulukossa IV mainittu määrä (prosentteina vedetöntä tuotetta suhteessa kuituainesuspension kuivakuitupitoisuuteen) val-

mistusohjeen B mukaista epoksidi-amiini-polyamidi-reaktiotuotteen suolaa 2 %:sena vesiliuoksena jatkuvasti.

Kuituainesuspensio työstetään tämän jälkeen paperiksi kuten esimerkissä 4 on mainittu. Vedenimeytyminen paperiin mitaan Cobb'in mukaan 30 sekunnin ajan vaikutusajalla ($WACobb_{30}$) DIN 53132 mukaan. Tämän mittauksen tulokset ovat samoin koottuna seuraavaan taulukkoon IV.

Taulukko IV

Esimerkki n:o	Kationiseksi muunnettua maissi- tärkkelystä %	Reaktiotuotteen suolaa %. Ohje B	$WACobb_{30}$ g/m ²
7a	0,16	0,48	33
7b	0,80	0,48	31
vertailu	0	0,48	40

Esimerkki 8:

Toimitaan kuten esimerkissä 7 on mainittu, annostetaan kuitenkin kationiseksi muunnetun maissitärkkelyksen sijasta seuraavassa taulukossa V mainitut määrät (prosentteina vedetöntä tuotetta suhteessa kuituainesuspension kuivakuitupitoisuuteen) kvaternäärisiä ammoniumryhmiä sisältävällä propyleenioksidilla kationiseksi muunnettua perunatärkkelystä. Kationiaktiivinen perunatärkkelys avataan ennen käyttöä ja laimennetaan kuten esimerkissä 7 on mainittu.

Taulukko V

Esimerkki n:o	Kationiseksi muunnettua peru- natärkkelystä %	Reaktiotuotteen suolaa %. Ohje B	$WACobb_{30}$ g/m ²
8a	0,2	0,48	29
8b	0,4	0,48	26
vertailu	0	0,48	40

Esimerkki 9:

Esimerkin 7 mukaiseen kuituainesuspensioon, jonka Schopper-Riegler-jauhatusaste on kuitenkin 25° ja 45° (38°:n sijaan), lisätään seuraavassa taulukossa VI mainittuina ajankohtina ennen massan syöttämistä viiralle komponentiksi (A) 0,05 % (prosentteina vedetöntä tuotetta suhteessa kuituainesuspension kuivakuitupitoisuuteen) 2,3-epoksi-n-propyyli-1-tirmetyyli-ammoniumkloridilla kationiseksi muunnettua galaktomannaania, jonka substituutioaste on 0,10-0,15 ja typpipitoisuus 1,2-1,8 % ja 1 %:sena vesiliuoksena ja komponentiksi (B) 0,92 % (prosentteina vedetöntä tuotetta suhteessa kuituainesus-

63082

pension kuivapitoisuuteen) valmistusohjeen B mukaista epoksidi-amini-polyamidi-reaktiotuotteen suolaa, joka on 2 %:sena vesiliuoksena, jatkuvasti.

Kuituainesuspensio työstetään sitten paperiksi kuten esimerkissä 4 on mainittu. Paperin WACobb₃₀ mitataan. Mittaustulokset ovat samoin koottuna seuraavaan taulukkoon VI.

Taulukko VI

Esimerkki n:o	Schopper-Riegler-jauhatusaste o	Komponentin (A) lisäysajankoh- ta ennen syöt- töä viiralle sek.	Komponentin (B) lisäysajankoh- ta ennen syöt- töä viiralle sek.	WACobb ₃₀ g/m ²
9a	25	45	10	27
vertailu	25	-	10	31
9b	25	57	45	69
9c	25	80	45	58
vertailu	25	-	45	70
9d	45	60	25	43
vertailu	45	-	25	45
9e	45	57	45	67
9f	45	80	45	63
vertailu	45	-	45	71

Esimerkki 10:

Kuituainesuspensio, jonka koostumus on

50 % valkaistua havupuusulfiittiselluloosaa ja

50 % valkaistua pyökkisulfaattiselluloosaa

jauhetaan Schopper-Riegler-jauhatusasteeseen 30°. Tähän kuituaine- suspensioon lisätään 5 % saostettua kalsiumkarbonaattia ja 15 % kao- liinia (18 %:sena vesilietteenä). Kuituainesuspensiota laimennetaan jatkuvasti vedellä 0,32 %:n kuivakuitupitoisuuteen. Laimennetun kuituainesuspension pH-arvo on 7,5.

Nyt lisätään kuituainesuspensioon 20 sekuntia ennen massan syöttämistä viiralle 0,1 ja 0,2 % (vedettömänä tuotteena suhteessa kuituainesuspension kuivapitoisuuteen) kondensaatiotuotetta 1 moolis- ta disyaanidiamidia, 2,3 moolista formaldehydiä ja 1,3 moolista am- moniumkloridia, joka on 1 %:sena vesiliuoksena, ja 10 sekuntia ennen massan syöttämistä viiralle 0,3 % (vedettömänä tuotteena suhteessa kuituainesuspension kuivapitoisuuteen) valmistusohjeen A mukaista

63082

epoksidi-amiini-polyamidi-reaktiotuotteen suolaa jatkuvasti, joka on 2 %:sena vesiliuoksena.

Kuituainesuspensio työstetään laboratoriopaperikoneessa vakionopeudella paperiksi, jonka pintapaino on 105 g/m^2 . Paperin kosteus säädetään tämän jälkeen kuten esimerkissä 4 on mainittu, tutkitaan kuten esimerkissä 1 on mainittu, TSD:n ja WACobb₃₀:n suhteen. Tulokset on koottuna näistä kokeista seuraavassa taulukossa VII.

Taulukko VII

Esimerkki n:o	Disyaanidiamidin, formaldehydin ja ammoniumkloridin kondensaatiotuotetta %	Reaktiotuotteen suolaa %. Ohje (A)	WACobb ₃₀ g/m^2	TSD sek.
10a	0,1	0,3	43	900
10b	0,2	0,3	38	1050
vertailu	0	0,3	61	600

Esimerkki 11:

Kuituainesuspensio, joka koostuu

50 % valkaistua havupuusulfiittiselluloosaa ja

50 % valkaistua pyökkisulfaattiselluloosaa

jauhetaan Schopper-Riegler-jauhatusasteeseen 25° ja 45° ja siihen lisätään sekoitusastiassa 16 % saostettua kalsiumkarbonaattia 30 %:sena vesilietteenä. Kuituainesuspensiota laimennetaan kulloinkin vedellä kuivakuitupitoisuuteen 0,4. Laimennettujen kuituainesuspensioiden pH-arvo on 7,8.

12 ja 35 sekuntia ennen massan syöttämistä viiralle lisätään kuituainesuspensioon 0,3 % (vedettömänä tuotteena suhteessa kuituainesuspension kuivapitoisuuteen) kvaternäärisiä ammoniumryhmiä sisältävällä propyleenioksidilla kationiseksi muunnettua perunatärkkelystä jatkuvasti. Ennen lisäämistään kationiaktiivista perunatärkkelystä avataan $90-96^\circ\text{C}$ vedellä 20-30 minuutin ajan ja laimennetaan 1 %:seksi liuokseksi 90°C vedellä. 10 sekuntia ennen massan syöttämistä viiralle lisätään myös 0,42 % (vedettömänä tuotteena suhteessa kuituainesuspensioiden kuivapitoisuuteen) valmistusohjeen C mukaista epoksidi-polyamidi-reaktiotuotteen suolaa 2 %:sena vesiliuoksena kuituainesuspensioon jatkuvasti.

Kuituainesuspensio työstetään nyt laboratoriopaperikoneessa vakiosäädöllä paperiksi, jonka pintapaino on 85 g/m^2 . Paperin kosteus säädetään kuten esimerkissä 4 on mainittu ja sen WACobb₃₀ tutkitaan. Tulokset on koottu seuraavaan taulukkoon VIII.

63082

Taulukko VIII

Esi- merkki n:o	Schopper- Riegler- jauhatus- aste o	Kationiseksi muunnet- tu perunatärkkelys		Ohjeen C mukainen reaktiotuotteen suola		WACobb ₃₀ g/m ²
		lisäys %	ennen mas- san syöttöä viiralle sek.	lisäys %	ennen mas- san syöttöä viiralle sek.	
11a	25	0,30	12	0,42	10	30
11b	25	0,30	35	0,42	10	28
vertai- lu	25	0	-	0,42	10	43
11c	45	0,30	12	0,42	10	24
11d	45	0,30	35	0,42	10	23
vertai- lu	45	0	-	0,42	10	29

Esimerkki 12:

Toimitaan kuten esimerkissä 11 on mainittu, mutta sen sijaan että annostettaisiin kuituainesuspensioon, jonka Schopper-Riegler-jauhatusaste on 25°, 0,3 % kationiseksi modifioitua perunatärkkelystä, annostetaan 0,3 % vesipitoista, suurimolekyylistä, kationista polyakryyliamidia, jonka tiheys on noin 1000 kg/m², dynaaminen viskositeetti 20°C:ssa 5000-7000 mPa·s (Brookfield, Spindel 4, 20 upM.) ja pHarvo 4. Ennen lisäystä esilaimennetaan tämä liuos 10-kertaiseen tilavuuteen vedellä.

Samoin kuin esimerkissä 11 valmistetun paperin saadut WACobb₃₀-arvot on koottu seuraavaan taulukkoon IX.

Taulukko IX

Esi- merkki n:o	Schopper- Riegler- jauhatus- aste o	Kationinen polyamidi		Ohjeen C mukainen reaktiotuotteen suola		WACobb ₃₀ g/m ²
		lisäys %	ennen massan syöttöä vii- ralle sek.	lisäys %	ennen massan syöttöä vii- ralle sek.	
12a	25	0,30	12	0,42	10	40
12b	25	0,30	35	0,42	10	33
vertai- lu	25	0	-	0,42	10	43

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä massan sisältämällä epoksidi-amiini-polyamidi-reaktiotuotteilla liimatun paperin tai kartongin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että kuituainesuspensioon, jonka pH-arvo on 5-8, lisätään

- (A) vähintään yhtä vesiliukoista, suurimolekyylistä polyelektrolyyttiä, joka on kationinen, mikäli kuituainesuspension pH-arvo on 6,5-8, ja anioninen, mikäli kuituainesuspension pH-arvo on 5-7, ja tämän jälkeen
- (B) vähintään yhtä veteen liukenevaa tai dispergoituvaa epoksidi-amiini-polyamidi-reaktiotuotteen suolaa

ja työstetään kuituainesuspensiot paperiksi tai kartongiksi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponenttina (A) käytetään kationista polyelektrolyyttiä, mikäli kuituainesuspension pH-arvo on 7-8, tai anionista polyelektrolyyttiä, mikäli kuituainesuspension pH on arvosta 5 aina arvoon alle 7.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponenttina (A) käytetään kationista tai anionista polyelektrolyyttiä, mikäli kuituainesuspension pH-arvo on 6,5-7,0.

4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponenttina (A) käytetään guar~~siemen~~jauhoa tai johanneksenleipäjauhoa, joka sisältää hiilihydraatteja, joiden molekyylipaino on 250 000-350 000; algiinihapon estereitä tai suoloja, joiden molekyylipainot ovat 100 000-240 000; naftaliinisulfonihappojen ja formaldehydin polykondensaatiotuotteita; akryylihapposarjan polykondensaatiotuotteita; epihalogeenihydriiniaddukteja polyalkyleeni-polyamiinien ja polyfunktionaalisten yhdisteiden reaktiotuotteista.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponentiksi (A) lisätään kationiseksi muunnettua tärkkelystä; kationiseksi muunnettuja hiilihydraatteja guar~~siemen~~jauhasta tai johanneksenleipäjauhasta, joiden molekyylipainot ovat 250 000-350 000; tai kondensaatiotuotteita syaaniamideista, formaldehydistä ja ammoniumsuoloista.

6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponentiksi (A) lisätään epikloorihydriiniadduktia polyalkyleenipolyamiinin ja alifaattisen dikarbonihapon reaktiotuotteesta; tai epikloorihydriiniadduktia polyalkyleenipolyamiinin ja di-

syaanidiamidin tai syaaniamidin ja mahdollisesti alifaattisen esteröimättömän tai alkanoleilla esteröidyn dikarbonihapon reaktiotuotteesta; tai kationiseksi muunnettua algiinihappoa; kuituainesuspension pH-arvossa 7-8.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponentiksi (A) lisätään disyaanidiamidin tai syaaniamidin, formaldehydin ja ammoniumhalogenidin kondensaatiotuotetta; akryylihapposarjan kationista polykondensaatiotuotetta; kationiseksi muunnettua maissi- tai perunätärkkelystä; tai kationiseksi muunnettua galaktomannaania guarsiemenjauhasta, kun pH-arvo on 6,5-8,0.

8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponentiksi (A) lisätään dietyleenitriamiinin, disyaanidiamidin ja dimetyyliadipaatin reaktiotuotteen epikloorihydriiniadduktia tai kationiseksi muunnettua algiinihappoa, jonka polymeraatioaste on 800-1200.

9. Jonkin patenttivaatimuksen 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponentiksi (A) lisätään disyaanidiamidin, formaldehydin ja ammoniumkloridin kondensaatiotuotetta; kationista polyakryyliamidia; kationiseksi muunnettua galaktomannaania, jonka substituutioaste on 0,10-0,15; tai kvaternäärisiä ammoniumryhmiä sisältävällä propyleenioksidilla kationiseksi muunnettua maissi- tai perunätärkkelystä.

10. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponentiksi (A) lisätään dimeroitua naftaliinihappojen ja formaldehydin kondensaatiotuotetta; akryylihapon ja akryyliamidin kopolymeraattia; tai algiinihapon alkali- tai ammoniumsuolaa; kuituainesuspension pH-arvon ollessa 5- vähemmän kuin 7.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponentiksi (A) lisätään natriumalginaattia, jonka polymeraatioaste on 800-1200.

12. Patenttivaatimuksen 10 tai 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuituainesuspension pH säädetään alumiinisulfaattilla pH-arvoon 5- vähemmän kuin 7.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponentti (A) lisätään kuituainesuspension pH-arvon ollessa 5-6.

14. Jonkin patenttivaatimuksen 1-13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponenttia (A) lisätään 0,01-1 painoprosent-

tia suhteessa kuituainesuspension kuivakuitupitoisuuteen.

15. Jonkin patenttivaatimuksen 1-14 mukainen menetelmä, t u n - n e t t u siitä, että komponentiksi (B) lisätään epoksidi-amiini-polyamidi-reaktiotuotteen suolaa

- a) 2,2-bis-(4'-hydroksifenyyli)-propanin polyglysidyylietterin 1,0 epoksidiyhmäekvivalentista,
- b) vähintään yhden 16-18 hiiliatomia sisältävän monorasva-amiinin 0,4-0,6 aminoryhmäekvivalentista, ja
- c) polyalkyleeniaminopolyamidin 0,3-0,5 aminoryhmäekvivalentista, jolloin polyalkyleeniaminopolyamidi koostuu
 - c') polymeroidusta linoli- ja/tai linoleenihaposta ja
 - c") dietyleenitriamiinista, trietyleenitetra-amiinista tai tetraetyleenipenta-amiinista,

jolloin tämä reaktiotuotteen suola on vesipitoisena valmisteena, jonka kuivapitoisuus on 25-35 painoprosenttia ja pH-arvo 4-5.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponentiksi (B) lisätään epoksidi-amiini-polyamidi-reaktiotuotteen suolaa, joka valmistetaan 1-10 hiiliatomia sisältävässä, vesiliukoisessa, alifaattisessa alkoholissa tai eetterissä inerttinä liuottimena.

17. Patenttivaatimuksen 15 tai 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponentiksi (B) lisätään reaktiotuotteen suolan vesipitoista valmistetta, jonka pH-arvo on 4-5 ja säädetty tähän arvoon 1-3 hiiliatomia sisältävällä alkaanikarbonihapolla.

18. Jonkin patenttivaatimuksen 15-17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponentiksi (B) lisätään epoksidi-amiini-polyamidi-reaktiotuotteen suolaa, joka valmistetaan polyglysidyylietteristä, jonka epoksidi-pitoisuus on 5-5,5 ekvivalenttia/kg komponenttina a) ja monorasva-amiinista ja polyalkyleeniaminopolyamidista, joiden aminoryhmäpitoisuudet ovat kulloinkin 3-4 aminoryhmäekvivalenttia/kg komponentteina b) ja komponentteina c).

19. Jonkin patenttivaatimuksen 1-18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponenttina (B) lisätään 0,1-3 painoprosenttia suhteessa kuituainesuspension kuivakuitupitoisuuteen.

20. Jonkin patenttivaatimuksen 1-19 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponentti (A) lisätään 8-80 sekuntia ennen massan syöttämistä viiralle ja komponentti (B) 3-50 sekuntia ennen massan syöttämistä viiralle, kuitenkin vähintään 5 sekuntia komponentin (A) lisäyksen jälkeen.

21. Patenttivaatimuksen 20 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että komponentti (B) lisätään 10-40 sekuntia komponentin
(A) lisäyksen jälkeen.

22. Jonkin patenttivaatimuksen 1-21 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että kuituainesusension Schopper-Riegler-jauhatus-
aste on 20-45°.

23. Jonkin patenttivaatimuksen 1-22 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että kuituainesusension pH säädetään kaoliinilla
arvoon 5-7 tai kalsiumkarbonaatilla arvoon 7-8.

24. Jonkin patenttivaatimuksen 1-23 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että kuituainesusension sisältää havupuusulfiitti-
selluloosaa, pyökkisulfaattiselluloosaa ja mahdollisesti puuhaketta.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av papper eller kartong, som i
massa är limmat med epoxid-amin-polyamid-reaktionsprodukter, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att man till fibersuspensionen, som upp-
visar ett pH av 5-8, sätter

(A) åtminstone en vattenlöslig, högmolekylär polyelektrolyt, som
om fibersuspensionens pH är 6,5-8, är katjonisk och om fiber-
suspensionens pH är 5-7, är anjonisk, och därefter

(B) åtminstone ett i vatten lösligt eller dispergerbart salt av en
epoxid-amin-polyamid-reaktionsprodukt

och vidarebearbetar fibersuspensionerna till papper eller kartong.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t
därav, att man såsom komponent (A) använder en katjonisk polyelektro-
lyt om fibersuspensionens pH är 7-8, eller en anjonisk polyelektro-
lyt om fibersuspensionens pH-värde är från 5 till under 7.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t
därav, att man såsom komponent (A) använder en katjonisk eller
anjonisk polyelektrolyt om fibersuspensionens pH-värde är 6,5-7,0.

4. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t
därav, att man såsom komponent (A) tillsätter guarkärnmjöl eller
johannesbrödkärnmjöl, som innehåller kolhydrater med en molekylvikt
av 250 000 - 350 000, estrar eller salter av alginsyra med molekyl-
vikter av 100 000 - 240 000, polykondensationsprodukter av naftalen-

sulfonsyror och formaldehyd, polykondensationsprodukter av akrylsyraserien, epihalogenhydrinaddukter av reaktionsprodukter av polyalkylenpolyaminer och polyfunktionella föreningar.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att man såsom komponent (A) tillsätter en katjoniskt modifierad stärkelse; katjoniskt modifierade kolhydrater från guarkärnmjöl eller johannesbrödkärnmjöl med molekylvikter av 250 000-350 000; eller kondensationsprodukter av cyanamider, formaldehyd och ammoniumsalter.

6. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att man som komponent (A) tillsätter en epiklorhydrinaddukt av en reaktionsprodukt av polyalkylenpolyamin och en alifatisk dikarboxylsyra, eller en epiklorhydrinaddukt av en reaktionsprodukt av en polyalkylenpolyamin och dicyandiamid eller cyanamid och eventuellt av en alifatisk oförestad eller med alkanoler förestad dikarboxylsyra; eller katjoniskt modifierad alginsyra, vid ett fibersuspensions pH-värde av 7-8.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t därav, att man såsom komponent (A) tillsätter en kondensationsprodukt av dicyandiamid eller cyanamid, formaldehyd och ammoniumhalogenid; en katjonisk polykondensationsprodukt av akrylsyraserien; katjoniskt modifierad majs- eller potatisstärkelse, en katjoniskt modifierad galaktomannan av guarkärnmjöl då pH är 6,5-8,0.

8. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att man såsom komponent (A) tillsätter en epiklorhydrinaddukt av en reaktionsprodukt av dietylentriamin, dicyandiamid och dimetyladiopat eller katjoniskt modifierad alginsyra, med en polymerisationsgrad av 800-1200.

9. Förfarande enligt något av patentkraven 1-7, k ä n n e t e c k n a t därav, att man såsom komponent (A) tillsätter en kondensationsprodukt av dicyandiamid, formaldehyd och ammoniumklorid; katjonisk polyakrylamid; katjoniskt modifierad galaktomannan med en substitutionsgrad av 0,10-0,15, eller en med kvaternära ammoniumgrupper innehållande propylenoxid katjoniskt modifierad majs- eller potatisstärkelse.

10. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att man såsom komponent (A) tillsätter en dimeriserad konden-

sationsprodukt av naftalensulfonsyror och formaldehyd; en sampolymer av akrylsyra och akrylamid; eller ett alkali- eller ammoniumsalt av alginsyra vid ett fibersuspensions-pH av 5 till mindre än 7.

11. Förfarande enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att man såsom komponent (A) tillsätter natriumalginat med en polymerisationsgrad av 800-1200.

12. Förfarande enligt patentkravet 10 eller 11, k ä n n e t e c k n a t därav, att man inställer fibersuspensionens pH med aluminiumsulfat på ett pH-värde 5 - mindre än 7.

13. Förfarande enligt patentkravet 12, k ä n n e t e c k n a t därav, att man tillsätter komponenten (A) vid ett fibersuspensions pH-värde av 5-6.

14. Förfarande enligt något av patentkraven 1-13, k ä n n e t e c k n a t därav, att man tillsätter 0,01-1 viktprocent, räknat på fibersuspensionens torrfiberhalt, av komponenten (A).

15. Förfarande enligt något av patentkraven 1-14, k ä n n e t e c k n a t därav, att man såsom komponent (B) tillsätter ett salt av en epoxid-amin-polyamid-reaktionsprodukt av

a) 1,0 epoxidgruppekvalenter av en polyglycidyleter av 2,2-bis-(4'-hydroxifenyl)-propan,

b) 0,4-0,6 aminogruppekvalenter av åtminstone en monofettamin med 16-18 kolatomer, och

c) 0,3-0,5 aminogruppekvalenter av en polyalkylenaminopolyamid av

c') polymeriserad linolsyra och/eller linolensyra och

c") dietylentriamin, trietylentetramin eller tetraetylenpentamin, varvid detta salt av reaktionsprodukten föreligger såsom vattenhaltig beredning, som uppvisar en torrhalt av 25-35 viktprocent och ett pH av 4-5.

16. Förfarande enligt patentkravet 15, k ä n n e t e c k n a t därav, att man såsom komponent (B) tillsätter ett salt av en epoxid-amin-polyamid-reaktionsprodukt, som framställs i en vattenlöslig alifatisk alkohol eller eter med 1-10 kolatomer såsom inert lösningsmedel.

17. Förfarande enligt patentkravet 15 eller 16, k ä n n e t e c k n a t därav, att man såsom komponent (B) tillsätter en vattenhaltig beredning av ett salt av reaktionsprodukten varvid ett pH av 4-5 inställes med en alkankarboxylsyra med 1-3 kolatomer.

18. Förfarande enligt något av patentkraven 15-17, k ä n n e - t e c k n a t därav, att man såsom komponent (B) tillsätter ett salt av en epoxid-amin-polyamid-reaktionsprodukt, som framställs av en polyglycidyleter med en epoxidhalt av 5-5,5 ekvivalenter per kg såsom komponent a) och en monofettamin och en polyalkylenamino-polyamid med aminogrupphalter av vardera 3-4 aminogruppekvivalenter per kg såsom komponenter b) och c).

19. Förfarande enligt något av patentkraven 1-18, k ä n n e - t e c k n a t därav, att man tillsätter 0,1-3 viktprocent av komponenten (B), räknat på fibersuspensionens torrfiberhalt.

20. Förfarande enligt något av patentkraven 1-19, k ä n n e - t e c k n a t därav, att man tillsätter komponenten (A) 8-80 s före massainloppet på viran och komponenten (B) 3-50 s före massainloppet på viran, men minst 5 sekunder efter tillsatsen av komponenten (A).

21. Förfarande enligt patentkravet 20, k ä n n e t e c k n a t därav, att komponenten (B) tillsätts 10-40 sekunder efter tillsatsen av komponenten (A).

22. Förfarande enligt något av patentkraven 1-21, k ä n n e - t e c k n a t därav, att fibersuspensionen uppvisar en Schopper-Reigler-malgrad av 20-45°.

23. Förfarande enligt något av patentkraven 1-22, k ä n n e - t e c k n a t därav, att fibersuspensionen med kaolin inställs på ett pH av 5-7 eller med kalciumkarbonat på ett pH av 7-8.

24. Förfarande enligt något av patentkraven 1-23, k ä n n e - t e c k n a t därav, att fibersuspensionen innehåller barrvedsulfitcellulosa, boksulfatcellulosa och eventuellt mekanisk massa.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 392 085 (162-175),
3 709 847 (C 08 G 41/04).