



(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **173833**

(13) **B**

(51) **Int Cl⁵ D 21 H 17/49**

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	885609	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	16.12.88	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	16.12.88	(30) Prioritet	17.12.87, DE, 3742764
(41) Alm. tilgj.	19.06.89		
(44) Utlegningsdato	01.11.93		

(71) Patentsøker	SKW Trostberg Aktiengesellschaft, Dr.-Albert-Frank-Strasse 32, D-8223 Trostberg, DE
(72) Oppfinner	Josef Seeholzer, Trostberg, DE Joachim v. Seyerl, Seeon, DE
(74) Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS, Oslo

(54) **Benevnelse** **Flokkings- og/eller fikseringsmiddel for liming av papir, fremstilling av midlet og anvendelse av dette**

(56) **Anførte publikasjoner** Database WPIL, no. 83-823453, Derwent Publications Ltd., London, GB.

(57) **Sammendrag** Flokkings- og/eller fikseringsmidler for liming av papir innen det svakt sure til svakt alkaliske område består av en blanding og/eller et ko-kondensasjonsprodukt med komponentene kationisk dicyandiamidharpiks og polyaluminiumhydroxyforbindelse. For fremstilling av et slikt middel blir blandingen av kationisk dicyandiamidharpiksen og polyaluminiumhydroxydforbindelse fremstilt ved blanding av komponentene henholdsvis blir ko-kondensasjonsproduktet fremstilt ved innbygning av polyaluminiumhydroxyforbindelsen i den kationiske dicyandiamidharpiks. Anvendelse av midlet for liming av papir i en mengde fra 0,1 til 5 vekt% faststoffinnhold av ko-kondensasjonsproduktet, basert på papirets tørrvekt, er også krevet.

Oppfinnelsen angår flokkings- og/eller fikseringsmidler for liming av papir innen det svakt sure til svakt basiske pH-område. Ved liming av papir, papp, kartong og lignende celluloseholdige materialer med et harpikslim blir et flokkings- hhv. fikseringsmiddel anvendt for utfelling hhv. binding av harpikslimet på fiberoverflaten. En fullstendig utflokking av det anvendte lim er av vesentlig betydning for en god liming av papiret for at bakvannet skal holde seg mest mulig fritt for lim og forstyrrelser på grunn av at påfølgende harpiksavleiringer således unngås. Av økonomiske grunner skal de nødvendige mengder av det anvendte flokkings- hhv. fikseringsmiddel holdes mest mulig lave.

I praksis anvendes tre forskjellige limingsprosesser i overensstemmelse med den angjeldende pH-verdi. Ved den første prosess, den sure harpiksliming, blir vanligvis alun (aluminiumsulfathydrat) anvendt for fikseringen. Det er en ulempe ved den sure liming at det prisgunstige fyllstoff kritt da ikke kan anvendes på grunn av at det spaltes. Dessuten er fremgangsmåten ikke uten problemer på grunn av avvannsbelastningen som følge av det høye sulfatinnhold. Endelig er papir fremstilt på denne måte heller ikke lagringsbestandig.

Ved den annen prosess, den pseudonøytrale liming, blir bare litt alun eller natriumaluminat istedenfor alun anvendt for fikseringen. Imidlertid må da pH-verdien i papirmassen nøyaktig overholdes for å oppnå en liming overhodet. Dessuten oppviser disse fikseringsstoffer bare en begrenset virksomhet ved disse betingelser.

Ved den tredje prosess er det blitt forsøkt å lime det celluloseholdige materiale under nøytrale betingelser. Det er da imidlertid ikke lenger mulig å anvende alun fordi innholdet av frie aluminiumioner innen det nøytrale eller svakt basiske område avtar meget hurtig som følge av utfellinger, og limet blir derved bare ufullstendig utfloknet.

Ifølge sveitsisk patent nr. 623371 er derfor praktisk talt sulfatfrie aluminiumpolyhydroxyklorider blitt anvendt som flokkingsmiddel istedenfor alun. Disse forbindelser oppfører seg riktignok noe bedre enn alun, men

også her går den positive ladning av aluminiumionet for tidlig tapt ved pH 7 allerede efter kort tid på grunn av utfellinger, dvs. at virksomheten avtar meget hurtig. Av denne grunn kunne de vanlige naturlige harpikslim ikke anvendes ved denne papirfremstilling under nøytrale betingelser, men syntetiske lim måtte tilgripes, og dette gjorde papirfremstillingen vesentlig dyrere. En utvei bød fremgangsmåten ifølge vest-tysk tilgjengeliggjort patentsøknad 3500408 på i hvilken den lære er fremsatt at en kationisk dicyandiamidharpiks anvendes som fikserings- hhv. flokkingsmiddel da denne under nøytrale til svakt basiske betingelser kan flokke naturlige og syntetiske limingsmidler og fikserer disse på fiberen. Selv om denne harpiks allerede besitter en god virkning innen det nøytrale område, ville det være ønskelig med en ytterligere optimalisering hva gjelder arbeidsområdet.

Det tas derfor ved oppfinnelsen sikte på å tilveiebringe et flokkings- og/eller fikseringsmiddel for liming av papir innen det svakt sure til svakt alkaliske pH-område idet dette middel ikke skal oppvise de nevnte ulemper som teknikkens stand er beheftet med, men skal oppvise en utmerket virkning hva gjelder fellings- hhv. fikseringsegenskaper innen det samlede arbeidsområde.

Oppfinnelsen angår således et flokkings- og/eller fikseringsmiddel for liming av papir innen det svakt sure til svakt alkaliske pH-område, og midlet er særpreget ved at det i en overveiende mengde inneholder eller består av et ko-kondensasjonsprodukt av komponentene kationisk dicyandiamidharpiks og polyaluminiumhydroxyforbindelse.

Det har nemlig overraskende vist seg at ko-kondensasjonsproduktet ifølge oppfinnelsen er bedre enn hva som var å forvente som følge av de kjente virkninger av enkeltkomponentene, dvs. at en synergistisk virkning foreligger.

Den kationiske dicyandiamidharpiks for midlet ifølge oppfinnelsen er beskrevet for eksempel i vest-tysk tilgjengeliggjort patentsøknad 3500408.

Fremstillingen av denne harpiks finner sted for eksempel ved reaksjon av 1 mol dicyandiamid med 1,0 til 4,0 mol formaldehyd i nærvær av 0,1 til 2,0 mol av en uorganisk eller organisk syre og/eller et ammonium- eller amins-
5 salt av en uorganisk eller organisk syre og eventuelt 0,05 til 0,5 mol av et én- eller flerverdige amin.

Som uorganiske syrer kommer da spesielt saltsyre, svovelsyre eller salpetersyre og som organiske syrer maurusyre, eddiksyre eller oxalsyre på tale.

10 Av ammoniumsaltene er ammoniumklorid og -sulfat såvel som ammoniumformiat og -acetat å anse som foretrukne.

Somaminsalter blir spesielt salter av organiske aminer, som f.eks. ethylendiaminformiat eller triethylentetraminhydroklorid, anvendt.

15 Som eventuelt også anvendbare aminkomponenter kan to- eller flerverdige alifatiske aminer anvendes, hvorved ethylendiamin, propylendiamin, diethylentriamin og triethylentetramin såvel som substituerte derivater, som mono- eller diethanolamin, er foretrukne. Disse kationiske dicyandiamid-formaldehydharpikser oppviser pH-verdier mellom
20 3 og 5 og er blandbare med vann i ethvert forhold og kan spesielt godt anvendes som 30-60%-ig vandig oppløsning.

Den annen komponent i midlet ifølge oppfinnelsen består av polyaluminiumhydroxyforbindelser som fortrinnsvis har et Al_2O_3 -innhold av 5-20%.

25 De ifølge oppfinnelsen anvendte polyaluminiumhydroxyforbindelser kan anvendes i form av salter med vanlige uorganiske anioner, som f.eks. klorid- eller sulfatanioner, såvel som organiske anioner, som f.eks. formiat- eller acetat-
30 ioner.

Forholdet mellom polyaluminiumhydroxyforbindelse og kationisk dicyandiamidharpiks i ko-kondensasjonsproduktet kan variere innen vide grenser. I praksis kan imidlertid et molforhold av aluminium til dicyandiamid fra 4:1 til 1:4
35 vist seg å være spesielt fordelaktig.

Fremstillingen av flokkings- hhv. fikseringsmidlet ifølge oppfinnelsen er uten problemer og kan realiseres uten stor teknisk innsats.

For fremstillingen av ko-kondensasjonsproduktet kan forskjellige metoder anvendes fordi innbygningen av polyaluminiumhydroxyforbindelsen i den kationiske dicyandiamidharpiks kan foretas praktisk talt i hvert trinn av kondensasjonsreaksjonen. En spesielt enkel måte består i å blande den kationiske dicyandiamidharpiks med polyaluminiumhydroxyforbindelsen i vandig oppløsning og oppvarming av denne oppløsning fortrinnsvis til 50 til 120°C. Alt etter temperaturen er ko-kondensasjonen avsluttet etter 10 til 120 minutter.

Alternativt kan polyaluminiumhydroxyforbindelsen tilsettes under kondensasjonen av dicyandiamidharpiksen eller, i henhold til en foretrukken utførelsesform, kan først forløpere for polyaluminiumhydroxyforbindelsen i form av ammoniakk og aluminiumsalter, som f.eks. aluminiumklorid eller aluminiumsulfat, forelegges på forhånd og polyaluminiumhydroxyforbindelsen dannes intermediært. Derved har i praksis såvel en ett-trinns- som en to-trinns prosessmetode vist seg gunstig. Ved ett-trinnsmetoden blir ammoniakk og aluminiumsalt fremlagt i form av en vandig oppløsning og oppvarmet til 50-120°C for å danne polyaluminiumhydroxyforbindelsen og ammoniumsalt. Derefter blir reaksjonsblandingen avkjølt og formaldehyd og dicyandiamid tilsatt, og derefter blir oppvarming igjen foretatt for å gjennomføre ko-kondensasjonsreaksjonen. Etter at ko-kondensasjonen er avsluttet, blir reaksjonsoppløsningen avkjølt. Temperaturene for gjennomføringen av ko-kondensasjonen ligger normalt mellom 50 og 120°C. Den vandige oppløsningskonsentrasjon bør velges slik at det fås faststoffinnhold av ko-kondensasjonsprodukter mellom 30 og 60 vekt%. Ko-kondensasjonsproduktene kan i denne form anvendes uten videre opparbeidelse.

For gjennomføringen av kondensasjonsreaksjonen er ingen spesielle forholdsregler nødvendige for å overholde bestemte pH-verdier da reaksjonskomponentene regulerer pH-området slik at det ligger innen det sure område. De ferdige ko-kondensasjonsprodukter oppviser da vanligvis en pH-verdi mellom 1 og 5.

Ko-kondensasjonsproduktene i midlene ifølge oppfinnelsen anvendes ved papirlimingen i form av deres vandige oppløsninger, og nærmere bestemt i en mengde av 0,1-5 vekt% faststoffinnhold av midlet, basert på papirets tørrvekt. Denne mengde utgjør fortrinnsvis 0,2-1 vekt%.

Flokkings- hhv. fikseringsmidlet ifølge oppfinnelsen egner seg på fremragende måte for handelsvanlige lim på naturlig eller syntetisk basis. Blant de naturlige lim skal her kolofonium, dyrelim, kasein, stivelse, voks, fettsyrer og tallharpikser og for de syntetiske lim slike på basis av ketendimerer, acrylsyrer, maleinsyreanhydrider eller polyvinylacetater spesielt fremheves. På samme måte er midlene ifølge oppfinnelsen også egnede for modifiserte lim (som f.eks. kolofonium med dienofile syrer).

Også hva gjelder de for papirfremstillingen vanlige fyllstoffer og pigmenter består ingen som helst begrensninger, dvs. at alle vanlige fyllstoffer er godt forlikelige med midlet ifølge oppfinnelsen.

Det foreliggende flokkings- hhv. fikseringsmiddel sikrer såvel innen det svakt sure som innen det svakt alkaliske pH-område en praktisk talt fullstendig utflokking av limet og byr dermed på forutsetningen for en god og problemfri liming ved nøytral- og pseudonøytrallimingen.

De etterfølgende eksempler skal forklare oppfinnelsen nærmere.

Eksempel 1

Fremstilling av ko-kondensasjonsproduktet P1 ved blanding og påfølgende oppvarming av komponentene.

100 vektdeler av en polyaluminiumhydroxyklorid (PAC)-
5 oppløsning (64%-ig, Al_2O_3 -innhold 18%) og 128 vektdeler
kationisk dicyandiamidharpiks (50%-ig fremstilt i overens-
stemmelse med eksemplet i DE off. skrift. 3500408) blandes,
oppvarmes i 10 minutter til 100°C og blir derefter igjen
avkjølt. Ko-kodensasjonsproduktet har en pH-verdi av 2,0
10 og et faststoffinnhold av 55% (bestemmelse 1 time ved 120°C).

Eksempel 2

Fremstilling av ko-kondensasjonsproduktet P2 (i ett
trinn).

15 Etter tilsetning av 68 vektdeler ammoniakopløs-
ning (25%-ig) blir 120,7 vektdeler fast AlCl_3 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
rørt inn i 60 vektdeler vann. Etter tilsetning av 62,5
vektedeler formalin (30%-ig) og 21 vektdeler dicyandiamid
blir blandingen oppvarmet til 100°C og kondensert i to
20 timer ved denne temperatur. Etter avkjøling har ko-kondensa-
sjonsproduktet en pH-verdi av 2,6 og et faststoffinnhold av
45% (bestemmelse 1 time ved 120°C).

Eksempel 3

25 Fremstilling av ko-kondensasjonsproduktet P3 (i to
trinn).

Under omrøring blir 68 vektdeler vandig NH_3 -oppløsning
(25%-ig) dryppet inn i 231,4 vektdeler AlCl_3 -oppløsning
(29%-ig). Etter avkjøling til 60°C blir 125 vektdeler
30 formalin (30%-ig) og 42 vektdeler dicyandiamid tilsatt og
oppløsningen oppvarmet i 1 time til 100°C . Etter avkjøling
har oppløsningen en pH-verdi av 2,8 og et faststoffinnhold
av 38% (bestemmelse 1 time ved 120°C).

Eksempel 4

For å bevise det foreliggende middels virksomhet ble
dets flokkingsforhold overfor et handelsvanlig modifisert
5 harpikslim (Roscol) undersøkt.

Flokkingene ble utført i vann med 30° dH (tysk hård-
het). 1000 ppm av limet var fast dispergert i vannet.
Basert på limet ble derefter flokkings- hhv. fikserings-
midlene ved forsøkene tilsatt i mengder av 10-500 ppm,
10 omrørt og filtrert. Filtratenes uklarhet ble bedømt, og
de følgende verditall ble gitt:

- 6 = hvitt (ingen utfelling)
- 5 = sterkt uklart (utfelling)
- 15 4 = uklart
- 3 = svakt uklart
- 2 = nesten klart
- 1 = klart

20 Det fremgår av Tabell 1 at produktene P1 og P3
ifølge oppfinnelsen oppviser en tydelig bedre flokkings-
virkning enn den kationiske dicyandiamid (DCD)-harpiks
(fremstilt i henhold til eksemplet i vest-tysk off.skrift
3500408) og polyaluminiumhydroxykloridet (PAC) i form av
25 det handelsvanlige produkt Prodefloc AC 190.

Tabell 1

ppm-tilsetning	Flokking av Roscol											
	10	20	30	40	50	60	100	190	200	310	400	500
Produkt												
DCD-harpiks (sammenligning)	5	4	3,5	3	3	3	3	3	4	-	-	-
PAC (sammenligning)	5	5	4	4	4	3,5	3	3	3	-	-	-
P1	6	4	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2
P3	6	3	2	2	2	1	1	1	2	2	2	2

Eksempel 5

Aktivitetsbestemmelse av produktene ifølge oppfinnelsen ved forskjellige pH-verdier.

De foreliggende produkters aktivitet ble bestemt ved utfelling av azorubinfarvestoffet (anionisk sulfosurt azo-
 5 farvestoff) sammenlignet med den kationiske dicyandiamid (DCD)-harpiks og polyaluminiumhydroxykloridet (PAC) i henhold til eksempel 3. Det som derved ble bestemt, var virkestoffinnholdet for flokkingsoptimumet sammenliget med
 10 optimumet ved flokkingen med destillert vann ved pH 5. Optimumet for flokkingen bestemmes etter filtrering av det utflokkede farvestoff.

Metode:

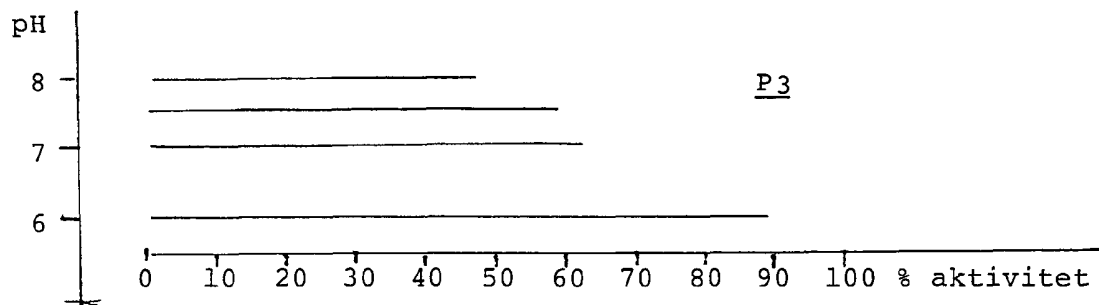
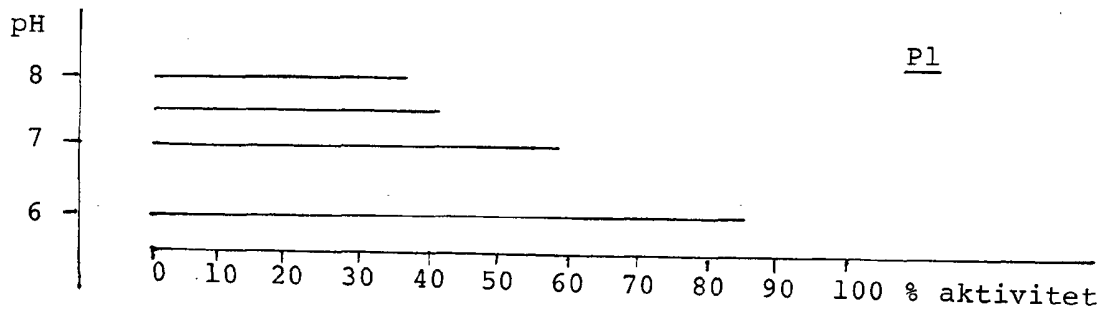
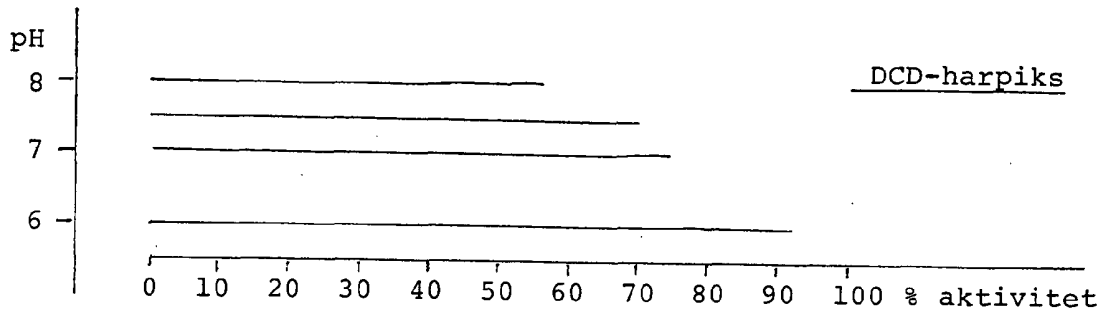
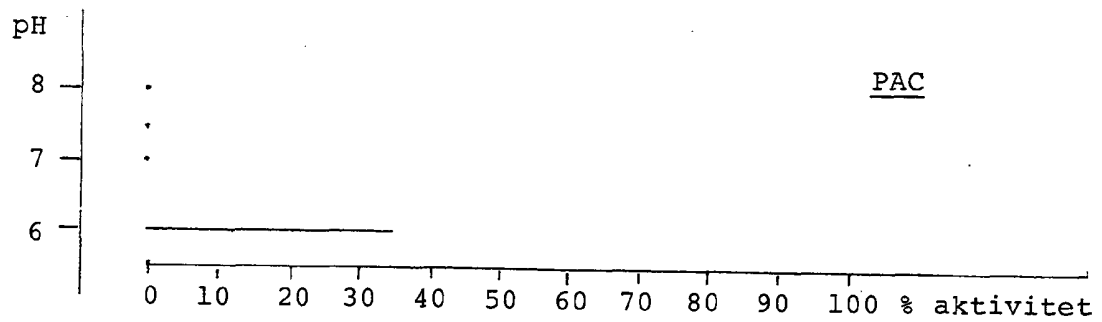
15 Til 54 kg ledningsvann blir så mye 10%-ig NaOH-oppløsning tilsatt at etter tilsetningen av flokkingsmidlet når pH den ønskede verdi. Til denne oppløsning tilsettes derefter 6 ml 10%-ig flokkingsmiddel. Etter en henstandstid på
 3 minutter blir denne oppløsning dryppet inn i 100 ml
 20 azorubinoppløsning med 100 ppm farvestoffinnhold under omrøring inntil den optimale farvestoffflokkning er blitt nådd.

Som underbygget i Tabell 2 oppviser produktene ifølge oppfinnelsen en tydelig bedre flokkingsvirkning enn polyaluminiumhydroxyklorid alene. Produktene ifølge
 25 oppfinnelsen oppviser også en synergistisk virkning, dvs. at deres aktivitet er større enn hva som rent beregningsmessig overensstemmer med blandingsforholdet. Dette viser seg for eksempel ved aktiviteten til P1:

	beregnet	funnet
pH 6	63,5%	84%
pH 7	36 %	57%
pH 8	27,5%	55%

Tabell 2

Bestemmelse av aktiviteten til flokkingsmidler ved forskjellige pH-verdier



Eksempel 6

Liming av en vanlig hvit plansjiktmasse av retur-papir og utskudd for fremstilling av kartong.

En oppslått plantsjiktmasse med 4 vekt% massekon-sistens ble fortynnet med bakvann til en massekonsistens på 1 vekt%. Suspensjonens pH-verdi utgjorde 8,4. Etter tilsetning av lim, fikseringsmiddel og retensjonsmiddel ble ark fremstilt på en laboratoriearkformer, og disse ble undersøkt ved hjelp av Cobb-prøvningen for å fastslå limingsgraden.

Betingelser:

Limsort: naturlig modifisert harpikslim

(Collofin B 433 S)

Tilsetning: 1% absolutt tørt stoff

Fikseringsmiddel: følgende forskjellige produkter ifølge oppfinnelsen sammenlignet med kationisk dicyandiamidharpiks og polyaluminiumhydroxyklorid alene.

Tilsetninger: 0,3/0,5/0,7% absolutt tørr masse:

- 1.) Kationisk dicyandiamidharpiks (fremstilt i henhold til eksemplet i vest-tysk off. skrift 3500408)
- 2.) Polyaluminiumhydroxyklorid (Prodefloc AC 190)
- 3.) P1
- 4.) P2

Retensjonsmiddel: Pecol 280 L

Tilsetning: Til en 1 vekt%-ig massesuspensjon ble under omrøring den tilsvarende limmengde (1% absolutt tørt stoff), etter 60 sekunders omrøringstid de angitte fikseringsmidler og etter ytterligere 15 sekunders omrøring retensjonsmidlet tilsatt. 5 sekunder senere fulgte arkdannelsen. Straks etter tørkingen ble Cobb-tallet for de dannede ark bestemt.

I Tabell 3 er resultatene sammenfattet, idet et lavt Cobb-tall betyr et lite vannopptak, dvs. en bedre liming.

Det fremgår at ved hjelp av produktene ifølge oppfinnelsen oppnås en bedre liming enn ved anvendelse av

kationiske dicyandiamidharpikser eller polyaluminiumhydroxy-
klorid alene.

5

Tabell 3

10	Fikseringsmiddel	g middel	Cobb 60, gjennomsnitt
	1.) kation.	0,3	110
	DCD-harpiks	0,5	61
	(sammenligning)	0,7	76
15	2.) PAC	0,3	107
	(sammenligning)	0,5	71
		0,7	59
20	3.) P1	0,3	102
		0,5	57
		0,7	47
25	4.) P2	0,3	86
		0,5	59
		0,7	44

30

35

P a t e n t k r a v

1. Flokkings- og/eller fikseringsmidler for liming av papir innen det svakt sure til det svakt alkaliske pH-område,
5 k a r a k t e r i s e r t v e d at de i en overveiende mengde inneholder eller består av et ko-kondensasjonsprodukt av komponentene kationisk dicyandiamidharpiks og polyaluminiumhydroxyforbindelse.
- 10 2. Midler ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den kationiske dicyandiamidharpiks er reaksjonsproduktet av 1 mol dicyandiamid med 1,0-4,0 mol formaldehyd i nærvær av 0,1-2,0 mol
15 av en uorganisk eller organisk syre og/eller et ammonium- eller aminsalt av en uorganisk eller organisk syre og eventuelt 0,05-0,5 mol av et én- eller flerverdige amin.
3. Midler ifølge krav 1 eller 2,
20 k a r a k t e r i s e r t v e d at polyaluminiumhydroxyforbindelsen oppviser et Al_2O_3 -innhold av 5-20%.
4. Midler ifølge krav 1-3,
25 k a r a k t e r i s e r t v e d at polyaluminiumhydroxyforbindelsen foreligger i form av kloridet eller sulfatet.
5. Midler ifølge krav 1-3,
30 k a r a k t e r i s e r t v e d at polyaluminiumhydroxyforbindelsen foreligger i form av formiatet eller acetatet.
6. Midler ifølge krav 1-5,
35 k a r a k t e r i s e r t v e d at ko-kondensasjonsproduktet oppviser et molforhold mellom dicyandiamid og

aluminium av fra 4:1 til 1:4.

7. Fremgangsmåte ved fremstilling av et middel ifølge krav 1-6,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d at ko-kondensasjonsproduktet fremstilles ved innbygning av polyaluminiumhydroxyforbindelsen i den kationiske dicyandiamidharpiks.

8. Fremgangsmåte ifølge krav 7,

10 k a r a k t e r i s e r t v e d at en vandig oppløsning av kationisk dicyandiamidharpiks og polyaluminiumhydroxyforbindelse oppvarmes ved 50-120°C.

9. Fremgangsmåte ifølge krav 7,

15 k a r a k t e r i s e r t v e d at a) forløperne for polyaluminiumhydroxyforbindelsen i form av ammoniakk og aluminiumsalt forelegges, b) formaldehyd og dicyandiamid tilsettes, og c) reaksjonsblandingen oppvarmes for ko-kondensasjon.

20 10. Fremgangsmåte ifølge krav 7,

k a r a k t e r i s e r t v e d at a) forløperne for polyaluminiumhydroxyforbindelsen i form av ammoniakk og aluminiumsalt forelegges, b) reaksjonsblandingen oppvarmes for dannelse av polyaluminiumhydroxyforbindelsen til 50
25 til 120°C, c) derefter, eventuelt etter avkjøling, tilsettes formaldehyd og dicyandiamid, og d) reaksjonsblandingen oppvarmes på ny for ko-kondensasjon.

30 11. Fremgangsmåte ifølge krav 9 eller 10,

k a r a k t e r i s e r t v e d at ko-kondensasjonen utføres ved temperaturer fra 50 til 120°C.

12. Fremgangsmåte ifølge krav 9-11,

35 k a r a k t e r i s e r t v e d at AlCl₃ anvendes som aluminiumsalt.

- 13. Anvendelse av midlet ifølge krav 1-6 for liming av papir i en mengde fra 0,1 til 5 vekt% faststoffinnhold av ko-kondensasjonsproduktet, basert på papirets tørrvekt.

- ⁵ 14. Anvendelse ifølge krav 13 i en mengde fra 0,2 til 1,0 vekt%.

10

15

20

25

30

35