



# SUOMI-FINLAND

(FI)

## Patentti- ja rekisterihallitus Patent- och registerstyrelsen

### (B) (11) KUULUTUSJULKAISU UTLAGGNINGSSKRIFT

81860

C (12) 1984:100  
Patent- och registerstyrelsen

(51) Kv.1k.5 - Int.c1.5

D 21H 23/00 // D 21H 17:14, 17:41

(21) Patentihakemus - Patentansökning	850296
(22) Hakempäivä - Ansökningsdag	23.01.85
(24) Alkupäivä - Löpdag	23.01.85
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	28.07.85
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.08.90
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
27.01.84 US 574324 P	25.06.84 US 625476 P

(71) Hakija - Sökande

1. **Nalco Chemical Company**, 2901 Butterfield Road, Oak Brook, Ill., USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Rende, Dominic S.**, 2816 Edgewood Parkway, Woodridge, Ill., USA, (US)  
2. **Breslin, Michael D.**, 4409 Lee Avenue, Downers Grove, Ill., USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: **Oy Kolster Ab**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Uusi paperinliimausmenetelmä**  
**Nytt förfarande för limning av papper**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US A 3968005 (D 21D 3/00), US A 4418175 (C 08F 220/46)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena on menetelmä emulgoidun alkenyyliimeripihkahappoanhydridiliimausaineen valmistamiseksi, joka perustuu siihen, että kationisesti varautuneet vesiliukoiset vinyyliadditiopolymeerit tuottavat parantuneen alkenyyliimeripihkahappoanhydridiliimausaineiden emulgoitumisen. Näiden polymeerien alkenyyliimeripihkahappoanhydridiemulsioista valmistettujen liimattujen paperituotteiden musteen sitominen ja lujuus ovat erinomaiset.

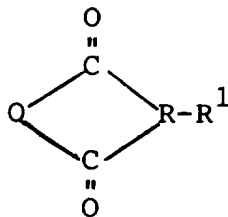
Uppfinningen avser ett förfarande för framställning av ett emulgerat alkenylbärnstenssyraanhydridlimämne, vilket förfarande baserar sig på, att katjoniskt laddade vattenlösliga vinyladditionspolymerer orsakar en förbättrad emulgering av alkenylbärnstenssyraanhydridlimämnen. Limmade pappersprodukter, framställda av alkenylbärnstenssyraanhydridemulsioner med dessa polymerer, har en utomordentlig bläckbindningsförmåga och stadga.

## Uusi paperinliimausmenetelmä

Tämän keksinnön kohteena ovat sellaiset alkenyyli-  
meripihkahappoanhydridit (ASA) ja niiden valmistusmenetel-  
mät, joita käytetään selluloosapitoisten materiaalien  
5 kuten paperituotteiden liimauksessa, tarkemmin sanottuna  
vesiliukoiset vinyyliadditiopolymeerit ASA liimojen parem-  
man emulgoitumisen aikaansaamiseksi.

Selluloosamateriaalien liimauksessa käyttökelpoiset  
10 alkenyyli-meripihkahappoanhydridit ovat saavuttaneet huomattavan kaupallisen menestyksen. Nämä materiaalit on esitetty ensimmäiseksi US-patentissa 3 102 064, jossa on kuvattu tietyn kemiallisten aineiden luokka, jonka yleinen kaava on

15



20 jossa R tarkoittaa dimetyyleeni- tai trimetyleeniradikaalia, ja R<sup>1</sup> on hydrofobinen ryhmä, joka sisältää yli 5 hiiliatomia, ja joka voidaan valita joukosta, jonka muodostavat alkyyli-, alkenyyli-, aralkyyli- tai aralkenyyli-ryhmät.

Tämän patentin mukaan ASA-liimojen tehokasta hyväksikäyttöä varten on liimausaineita käytettävä sellaisen  
25 aineen yhteydessä, joka on joko kationinen luonteeltaan tai toisaalta pystyy ionisoitumaan tai dissosioitumaan siten, että se tuottaa yhden tai useamman kationin tai muun positiivisesti varautuneen ryhmän. Kationiset aineet,  
30 sellaisina kuin ne on määritelty tässä viitejulkaisussa, ovat "aluna, alumiinikloridi, pitkäketjuiset rasvahappoamiinit, natriumaluminaatti, polyakryyliamidi, kromisulfaatti, eläinliima, kationiset lämpökovettuvat hartsit ja polyamidipolymeerit". Erityisesti edullisina kationi-  
35 sina aineina on osoitettu erilaisia kationisia tärkkelysjohdannaisia, joihin kuuluu primäärisiä, sekundäärisiä,

tertiäärisiä tai kvaternäärisiä amiinitärkkelysjohdannaisia amiinitärkkelysjohdannaisia ja muita kationisia tyypisubstituoituja tärkkelysjohdannaisia samoin kuin kationisia sulfonium- ja fosfoniumtärkkelysjohdannaisia. Tällaisia johdannaisia, kuten patentissa on esitetty, voidaan valmistaa kaiken tyyppisistä tärkkelyksistä mukaan lukien maissin, tapiokan, perunan, jne.

Yllä kuvatun tyyppisten liimojen kaupallisen käytön kasvaessa on jäljellä vakavia ongelmia lisättäessä liimoja paperimassaan eli sulppuun ennen sen muodostamista arkeiksi tai muiksi käyttökelpoisiksi muodoiksi. Osa ongelmasta on ollut se, että ASA-liimat eivät ole vesiliukoisia, ja ne täytyy sen mukaisesti suspendoida homogeenisesti massaan niin, että liima voi saada riittävän kosketuksen selluloosakuituihin ja siten antaa halutun vaikutuksen lopulliseen tuotteeseen.

Vaikkakin US-patentissa 3 103 061 esitetyillä kationisilla aineilla on ollut menestystä, on paperiteollisuudessa esiintynyt tarve löytää tehokkaampi "kationinen aine" ASA-liimoja varten. Lisäksi tällainen kationinen aine auttaisi edullisesti liiman retentiota kuidulla ja lisäksi haluttaessa lopullisen arkkimateriaalin märkä- ja/tai kuivalujuutta.

Tämä keksinnön tarkoituksena on saada aikaan lisäaineita, jotka emulgoivat ASA-liiman massaan ja parantavat liiman retentiota kuiduille.

Keksinnön kohteena on menetelmä emulgoidun alkenyy-limeripihkahappoanhydridiliiman valmistamiseksi, joka on käyttökelpoinen valmistettaessa liimattuja paperituotteita, jolloin emulsio sisältää vettä, alkenyy-limeripihkahappoanhydridiä ja kationista ainetta.

Keksinnölle on tunnusomaista, että kationisena aineena käytetään vesiliukoista kationista vinyyliadditio-polymeeriä, jonka molekyylipaino on 10 000 - 1000 000.

US-patentissa 3 102 069 on kuvattu lisäaineita ASA-liimojen emulgoimiseksi ja sanottu, että voidaan käyttää kationisia vesiliukoisia polymeerejä, joista ei kui-

tenkaan ole suoritus esimerkkiä. Maissitärkkelyksen läsnä-  
olo tunnetussa koostumuksessa ei edesauta sellaisen pysy-  
vän emulsion muodostumista, joka saadaan esillä olevan  
keksinnön ansiosta. Mainitussa US-patentissa on lueteltu  
5 eri kationisia polymeerejä mukaanluettuna polyakryyliamidi.  
Kuitenkin alan ammattimies tietää, että polyakryyliamidi  
ei ole luonteeltaan kationinen. Palstalla 12 riveillä 1-24  
on esitetty ainoat asiatiedot polyakryyliamidin käytöstä.  
Tätä materiaalia on käytetty yhdessä maissitärkkelyshappo-  
10 esteriemulgaattorin kanssa. Ei ole mitään mainintaa kati-  
onisestimodifioiduista tai substituoiduista polyakryyli-  
amideista eikä kationisaattioasteesta. Myöskään molekyyli-  
painoa ei ole annettu. Koska polyakryyliamidia on käytetty  
0,1% massan kuivapainosta laskettuna, viittaa tämä siihen,  
15 että käytetyn polyakryyliamidin molekyyli-paino on korkea.

US-patentti 4 040 900 koskee tiettyjen ionittomien  
pinta-aktiivisten emulgaattorien käyttöä määrässä 3-20,  
edullisesti 5-20 paino-osaa koostumuksissa, jotka sisältä-  
vät 80-97, edullisesti 90-95 paino-osaa syklistä dikarbok-  
20 syylihappoa hydridiliimaa. Esimerkkien mukaan ovat edul-  
lisiä ASA-tyyppiset liimat, jotka sisältävät 10% spesifistä  
ionitonta pinta-aktiivista emulgaattoria. Emulgaattorin  
hiukkaskoon tulee olla pieni.

Esillä olevan keksinnön mukaan on saatu yllättäviä  
25 tuloksia yhdistämällä ASA-liimaan vesiliukoista alhaisen  
molekyyli-painon omaavaa vinyyliadditiopolymeeriä liiman  
emulgoitumisen parantamiseksi. Etuna on tällöin, että  
ajo-ominaisuudet paperikoneella paranevat: ei esiinny  
paakkuuntumista eikä tervamaisia saostumia.

30 Tämän keksinnön erityisen käyttökelpoisessa suori-

tustavassa on myös käytetty pinta-aktiivista ainetta tämän keksinnön ASA liimojen valmistuksessa. Tämä pinta-aktiivinen aine voi olla anioninen, ioniton tai kationinen luonteeltaan. Käytetyt pinta-aktiiviset aineet  
5 ovat yleensä olleet vesiliukoisia ja niiden HLB arvot ovat olleet alueella noin 8 - noin 30 tai suurempi, ja edullisesti noin 8-15. Pinta-aktiivista ainetta käytetään yleensä ASA liiman valmistamiseen yksinkertaisesti sekoittamalla se raakaan ASA aineeseen. Tämän keksinnön mukaisesti ja sen edullisessa toteutusmuodossa käytetty ASA  
10 liima sisältää yleensä 75-99,5 paino-osaa ASA ja edullisesti 90-99 paino-osaa ASA yhdessä 0,5-25 paino-osan, edullisesti 0,75-10 paino-osan ja edullisimmin 1,0-5 paino-osan kanssa pinta-aktiivista ainetta.

15 Pinta-aktiiviset aineet lisätään edullisesti ASA:an ennen vesiväliaineeseen emulgoimista. Pinta-aktiivinen aine voidaan myös lisätä vesiväliaineeseen ennen lisäämistä ASA:an.

20 Tässä keksinnössä käyttökelpoisia pinta-aktiivisia aineita kuvataan edelleen US-patentissa 4 040 900, joka on edellä sisällytetty tämän hakemuksen viitteeksi. US-patentin 4 040 900 asiaan kuuluvat osat alkavat sarakkeessa 4, rivi 34 jatkuen sarakkeeseen 5 riville 46. Muutkin tämän patentin osat ovat asiaan kuuluvia.

25 Tämän keksinnön pinta-aktiivisina aineina käyttökelpoisiin aineluokkiin kuuluvat: etoksyloidut alkyyli-fenolit, kuten nonyylifenoksipolyetoksietanolit ja oktyylifenoksipolyetoksietanolit; polyetyleeniglykolit kuten PEG 400 mono-oleaatti ja PEG 600 dilauraatti; samoin kuin  
30 muut aineet mukaan lukien tietyt etoksyloidut fosfaattiesterit.

Edullisia pinta-aktiivisia aineita käytettäväksi keksinnössämme ovat GAFAC RM510 ja GAFAC RE610, molemmat vapaita monimutkaisten fosfaattiestereitten happoja, valmistaja GAF Corporation.  
35

Vesiliukoiset polymeerit

Tässä keksinnössä kationisina aineina käyttökel-  
 poisiin vesiliukoisiin polymeereihin kuuluvat vesiliu-  
 koiset vinyyliadditiohomopolymeerit ja -kopolymeerit,  
 5 joiden molekyylipainot ovat yli 10 000 ja alle 1000 000,  
 jossa vähintään 10 paino-% ja enintään 100 paino-% poly-  
 meerin meeripitoisuudesta on kationista monomeeria tai  
 kationisesti mukailtua monomeeria. Edullisesti vähintään  
 15 ja enintään 95 paino-% meeriyksiköistä polymeerissä  
 10 voi olla kationisia tai kationisesti mukailtuja monomee-  
 rejä. Edullisimmin 20-75 paino-% meeriyksiköitten painos-  
 ta polymeerissä tai kopolymeerissä on kationisia tai ka-  
 tionisesti mukailtuja.

Tässä keksinnössä käytettäväksi valittujen poly-  
 15 meerien molekyylipaino on yleensä suurempi kuin 10 000  
 ja pienempi kuin 1000 000. Tämän tyyppisten polymeerien  
 pitäisi mielellään olla vesiliukoisia, ja edullisen mole-  
 kyyllipainon on todettu olevan välillä 20 000 ja 750 000.  
 Edullisimmin käytettyjen polymeerien molekyylipainojen  
 20 alue on 50 000 - 150 000.

Polymeereihin, joita voidaan käyttää tämän kek-  
 sinnön käytännössä, mutta jotka eivät rajoitu seuraaviin  
 esimerkkikopolymeereihin ja homopolymeereihin, kuuluvat:  
 akryyliamidi-dimetyyliaminoetyyliakrylaatti, kvaternää-  
 25 riset akryyliamidi-dimetyyliaminoetyyliakrylaatit,  
 akryyliamidi-dietyyliaminoetyyliakrylaatti,  
 kvaternääriset akryyliamididietyyliaminoetyyliakrylaatit,  
 akryyliamidi-dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti,  
 kvaternääriset akryyliamidi-dimetyyliaminoetyylimetakry-  
 30 laatit, akryyliamidi-diallyylidimetyyliammoniumkloridi,  
 polydiallyyli-dimetyyliammoniumkloridi, polydimetyyli-  
 aminoetyylimetakrylaatti ja kvaternääriset polydimetyyy-  
 liaminoetyylimetakrylaatit, polymetakryyliamidopropyli-  
 trimetyyliammoniumkloridi; ja akryyliamidimetakryyliami-  
 35 dopropyylitrimetyyliammoniumkloridi.

Myöskin käyttökelpoisia ovat akryyliamidin polymeerit ja kopolymeerit, joille on suoritettu "Mannich" in reaktio formaldehydin ja sekundäärisen alempi alkyyliamiinin kanssa. Nämä polymeerit voivat olla tai olla olematta kvaternoituja.

Kuten nähdään, kaikki tässä keksinnössä käyttökelpoiset polymeerit ovat kationisesti varautuneita tai vesiliukoisia. Monet on valmistettu vinyyliadditiomonomeereista, vaikka kondensaatiopolymeerit toimivat myöskin. Koska mahdollisten kationisesti varautuneitten monomeerien määrä, jotka tuottavat vesiliukoisen polymeerin, on varsinaisesti rajoittamaton, ja oletetaan, että kaikki vesiliukoiset, kationisesti varautuneet vinyyliadditiopolymeerit, joiden molekyylipaino on 10 000 tai yli mutta alle 1000 000, toimivat, emme halua rajoittua yllä annettuun luetteloon.

Käytetyt polymeerit, kuten yllä on esitetty, voivat olla erilaisten vinyyliadditiomonomeerien kopolymeerejä ja vieläpä terpolymeerejä. Vaikka akryyliamidi on edullinen ioniton monomeeri käytettäväksi valmistettaessa tässä keksinnössä käyttökelpoisia kopolymeerejä, muita ionittomia monomeerejä kuten metakryyliamidia ja jopa tiettyjä anionisesti varattuja monomeereja kuten akryylihappoa, metakryylihappoa, erilaisia sulfonoituja vesiliukoisia vinyyliadditiomonomeerejä, jne voidaan käyttää.

Polymeerit tässä keksinnössä käytettyinä voivat olla vesi-öljyssä emulsioitten (kuten US Re 28 474 ja 28 576 kuvatut, jotka molemmat sisällytetään tähän viiteinä), kuivien jauheitten tai laimeitten vesiliuosten muodossa. Kohdekeksinnön polymeerien käyttämiseksi ASA liimojen emulgoinnissa polymeeristä täytyy ensin valmistaa vesiliuos. Vinyyliadditiopolymeerien vesi-öljyssä emulsioitten tapauksessa olemme huomanneet, että vesi-öljyssä emulsioitten invertoimiseen käytetyillä vesiliukoisilla pinta-aktiivisilla aineilla ei ole haitallista

vaikutusta ASA liiman emulgoimiseen käytetyn polymeerin aktiivisuuteen. Valmistettaessa polymeeriliuosta vesi-öljyssä emulsiopolymeeristä käyttökelpoinen menetelmä tai laite liuoksen muodostamiseksi on esitetty esimerkkinä US-patentissa 4 057 223, jossa esitetään sekoitusryhmä.

Riippuen polymeerin molekyylipainosta ja kationisesta varauksesta voi 0,01 - 25 % ja edullisesti 0,1-10 % painosta massaraaka-aineeseen lisättävästä lopullisesta liimaemulsiosta olla polymeeriä.

Massalietteeseen tämän keksinnön mukaan syötetyt ASA emulsiot sisältävät yleensä:

50-99,9 paino-% vettä,  
0,1-50 paino-% ASA,  
0,001-25,0 paino-% vesiliukoista polymeeriä.

Edullisesti nämä emulsiot sisältävät:

50-99,9 % vettä,  
0,01-40 % ASA,  
0,010-10 % polymeeriä.

Edullisimmin ASA emulsio sisältää 0,01-7,5 ja yleensä 0,01-5,0 osaa polymeeriä.

Polymeerejä käytetään näin ASA liimausmateriaalin dispersioitten tai emulsioitten valmistuksessa.

Tämän keksinnön polymeerejä voidaan käyttää ASA:n emulgoimiseen tai ne voidaan lisätä aikaisemmin muodostettuihin ASA emulsioihin. Kummassakin tapauksessa polymeeri edistää emulsion käyttäytymistä verrattuna emulsioihin, jotka eivät sisällä polymeeriä. Kun polymeeri lisätään ASA emulsioon, joka on jo muodostettu, tavanomaisia emulgointiaineita pitäisi käyttää polymeerin lisäksi. Lisättäessä tai käytettäessä ASA emulsion valmistumisen aikana ei tarvitse käyttää mitään lisäemulgaattoria.

Kohdekeksinnön testaamiseksi suoritettiin seuraavat kokeet. Alla luetellut polymeerit saatiin kaupallisesti tai valmistettiin esitetyssä muodossa.



Esimerkki 1

Akryyliamidiliuoskopolymeerejä tyypeiltään DMAEM-MeCl kvat., MAPTAC ja polyDADMAC, molekyylipainoiltaan alueella 10 000 - 400 000, arviotiin ASA emulgointi- ja retentioapuaineina. Näitä uusia liimausseoksia verrattiin ASA hiukkaskooltaan, fysikaaliselta emulsion stabiilisuudeltaan ja liimauskäyttäytymiseltään tavanomaisiin ASA emulsioihin vedessä tai kationisessa tärkkelyksessä. Näiden polymeerien kuvaus on annettu taulukossa I.

10 ASA emulsiot vedessä valmistettiin yhdistämällä 95 osaa tislattua vettä ja 5 osaa ASA Eberbach puolimikroemulsiokupissa. Seosta dispergoitiin 3 minuutin ajan suurella nopeudella. Muodostunut emulsio laimennettiin tislattulla vedellä 0,50 prosenttiseksi ASA kuiva-aineeseen perustuen ja käytettiin esimerkissä 1. ASA emulsiot kationisessa tärkkelyksessä valmistettiin ensin hydratoimalla 5 osaa esigelatinoitua kationista perunatärkkelystä 95 osassa vettä ja hämmentämällä 30 minuutin ajan. Sitten valmistettiin liimaemulsiot yhdistämällä 75 osaa tärkkelysliuosta 25 osaan ASA emulsiokupissa ja dispergoimalla 25 sekunnin ajan. Tämä emulsio laimennettiin 0,50 prosenttiseksi ASA kuiva-aineeseen perustuen ja käytettiin esimerkissä 2. Lopuksi ASA emulsiot vinyyliadditiopolymeereissä valmistettiin dispergoimalla ASA polymeeriliuoksissa suhteessa 5:1 kuiva-aineeseen perustuen. Nämä emulsiot laimennettiin 0,50 prosenttisiksi ASA kuiva-aineeseen perustuen yllä esitetyllä menetelmällä. Esimerkit 3-8 kuvaavat näiden additiopolymeerien uutta käyttöä.

30 ASA emulsiot testattiin erikseen paperilietteessä koostumukseltaan 50 prosenttia uusioaaltokartonkia, 50 prosenttia uusiosanomalehtipaperia. Muut lieteparametrit olivat sakeus 0,5 prosenttia, 400 Canadian Standard Freeness, pH 7,5 ja 25°C, johon lisättiin 12,5 ppm hydratointua alumiinisulfaattia. Käsiarkit peruspainoltaan 22,5 kg  
35 297 m<sup>2</sup> kohti valmistettiin TAPPI T-205 menetelmien mukaan.

Yllä luetellut liimausseokset lisättiin paperilietteen juuri ennen märkäpaperirullan muodostusta annoksissa 0,10 ja 0,15 prosenttia paperin kuiva-aineesta laskettuna. Käsiarkit kuivattiin välittömästi kierto-  
5 rummulla 98 prosentin kuiva-aineeseen. Tulokset on esitetty taulukossa I.

Taulukko I

Merkki	Polymeerin kuvaus	Painosuhte	Molekyyllipaino <sup>1</sup> calculated (Rajaviskosi- teetista)
A	Diallylidimetyyliammoniumkloridi, kvat.	-	82,000
B	diallylidimetyyliammoniumkloridi, kvat.	-	235,000
C	akryyliamidi-DMAEM metyylikloridi, kvat.	75:25	40,000
D	akryyliamidi-DMAEM metyylikloridi, kvat.	75:25	210,000
E	akryyliamidi-MAPTAC	75:25	50,000
F	akryyliamidi-MAPTAC	75:25	380,000
Esim. nro	Väliaine liina <sup>2</sup> emulgoinneille	Liiman ja väliaineen kuiiva-aine- suhte	Fysikaalinen emulsio <sup>4</sup> stabiilisuus (muoto)
1	Tislattu vesi	-	Hapan musteen tunkeutumiskoe (sek.) <sup>5</sup> massan kuiiva-aineesta lasketun liiman paino-%:n suhteen 0,100 % 0,150 %
2	Kationinen peruna- tärkkelys (STALOK 500) <sup>3</sup>	5:1	Epästabiili, kaksi erillistä faasia
3	Polymeeri A	5:1	Epästabiili, kaksi erillistä faasia
4	Polymeeri B	5:1	Epästabiili, kaksi erillistä faasia
5	Polymeeri C	5:1	Epästabiili, kaksi erillistä faasia
6	Polymeeri D	5:1	Epästabiili, kaksi erillistä faasia
7	Polymeeri E	5:1	Epästabiili, kaksi erillistä faasia
8	Polymeeri F	5:1	Epästabiili, kaksi erillistä faasia

- 1 = Rajaviskositeetti (n)<sub>I</sub> ajettu 1M NaNO<sub>3</sub>:ssa 30°C:ssa. Molekyyllipainot (MW) laskettu Mark-Houwink yhtälöstä: (n)<sub>I</sub> = (K) (MW)<sup>2</sup>
- 2 = Alkenyyliimeripihkahappoanhydridi kaupallinen paperilaatu. 3 = Saatavissa A.E.Staley'ltä, Decatur, Illinois.
- 4 = Fysikaalinen emulsio muoto yhden viikon kuluttua, vanhemmin huoneen lämpötilassa. 5 = Herculeksen liiman testauslaite käytetty 20 % heijastumissuhdetasolla 1 &:sella muurahaishapolla; 1,25 % naftolivihreä koe-  
muste.

Esimerkki 2

Vinyyliadditiopolymeerejä, kuten akryyliamidin kopolymeerejä DMAEM-MeCl kvat. tai MAPTAC kanssa ja polyDADMAC, arvioitiin edelleen ASA emulgointi- ja retentioapuaineina. Näitä uusia liimausseoksia verrattiin ASA emulsiohiukkaskokonsa suhteen, fysikaalisen emulsiostaabiilisuuksensa suhteen vanhetessa ja liimauskäyttäytymisensä suhteen verrattuna tavanomaisiin ASA emulsioihin vedessä tai kationisessa tärkkelyksessä. Näiden polymeerien molekyylipaino oli välillä 10 000 - 400 000. Näiden polymeerien kuvaus on esitetty taulukossa II.

ASA emulsiot vedessä valmistettiin yhdistämällä 95 osaa tislattua vettä ja 5 osaa ASA laboratoriossa 0,22 kg Osterizer kupissa. Seosta dispergoitiin suurella nopeudella 3 minuutin ajan. Muodostunut emulsio laimennettiin tislatulla vedellä 0,50 prosenttiin ASA kuiva-aineeseen perustuen ja käytettiin esimerkissä 9. ASA emulsiot kationisissa tärkkelysliuoksessa valmistettiin ensin hydratoimalla 5 osaa esigelatinoitua kationista perunatärkkelystä 95 osassa vettä ja hämmentämällä 30 minuutin ajan. Liimaemulsiot valmistettiin sitten yhdistämällä 95 osaa tärkkelysliuosta 5 osaan ASA Osterizer kupissa ja dispergoimalla liimaa 25 sekunnin ajan. Tämä emulsio laimennettiin 0,50 prosenttiin ASA kuiva-aineeseen perustuen ja käytettiin esimerkissä 10. ASA emulsiot vinyyliadditiopolymeereissä valmistettiin dispergoimalla ASA polymeeriliuoksiin suhteessa 1:1 ASA polymeerikuiva-aineeseen Osterizer kupissa 5-30 sekunnin ajan. Nämä emulsiot laimennetaan sitten 0,50 prosenttiin ASA kuiva-aineeseen perustuen yllä kuvatusti. Esimerkit 11-16 kuvaavat näiden vinyyliadditiopolymeerien uutta käyttöä.

Jokainen ASA emulsio testattiin erikseen paperilietteessä koostumukseltaan 50 prosenttia valkaistua havupuusulfaattiselluloosaa ja 50 prosenttia valkaistua lehtipuusulfaattiselluloosaa. Muut lieteparametrit olivat

sakeus 0,5 prosenttia, 330 Canadian Standard Freeness, pH 7,3 ja 27°C. Käsiarkit peruspainoltaan 22,5 kg 297 m<sup>2</sup> kohti valmistettiin TAPPI T-205 menetelmien mukaan. Yllä luetellut liimausseokset lisättiin paperilietteeseen juuri ennen märkäpaperirullamuodostusta annoksissa 0,20 prosenttia ASA kuiva-ainetta laskettuna paperikuiva-aineesta. Käsiarkit puristettiin välittömästi suunnilleen 50 prosentin jäännöskosteuteen ja kuivatettiin kiertorumpukuivaajassa 98 prosenttiin paperin kuiva-aineeseen perustuen. Tulokset on esitetty oheisessa taulukossa II.

Taulukko II

Merkki	Polymeerin kuvaus	Akryyliamidin painosuhte kvaternäärinen	Molekyylipaino <sup>1</sup> laskettu (rajaviskositeetista)
A	Diallyylidimetyyliammoniumkloridi, kvat.	-	82,000
B	diallyylidimetyyliammoniumkloridi, kvat.	-	235,000
F	akryyliamidi-MAPTAC	75:25	380,000
G	akryyliamidi-MAPTAC	50:50	140,000
D	akryyliamidi-DMAEM metyylikloridi, kvat.	75:25	210,000
H	akryyliamidi-DMAEM metyylikloridi, kvat.	50:50	90,000

Taulukko II (jatkoa)

Esimerkki ASA <sup>2</sup> emulgointiväliaine nro	ASA:n ja väli- aineen kuiva- ainesuhde	hiukkaskoko (mikroneja)	Fysikaalinen emulsioesta- biilisuus (muoto)	Neutraali musteen tunkeutu- miskoe <sup>5</sup> (sekuntia) tasolla 0,40 % ASA massan kuiva- ainetta laskettuna
9	Tislattu vesi	-	Epästabiili, kaksi erillistä faasia	1
10	kationinen peruna- tärkkelys (STALOK 500) <sup>3</sup>	1:1	Epästabiili, saostuma laskeutunut	273
11	Polymeeri A	1:1	Epästabiili, kaksi erillistä faasia	9
12	Polymeeri B	1:1	Stabiili	5
13	Polymeeri F	1:1	Stabiili	71
14	Polymeeri G	1:1	Stabiili	246
15	Polymeeri D	1:1	Stabiili	227
16	Polymeeri H	1:1	Stabiili	17

14

1 = Rajaviskositeetit (n)<sub>I</sub> ajettu 1M NaNO<sub>3</sub>:ssa 30°C:ssa. Molekyylipainot (MW) laskettu  
Mark-Houwink yhtälöstä: (n)<sub>I</sub> = (K) (MW)<sup>2</sup>

2 = Alkenyyliimeripihkahappoanhydridi, kaupallinen paperilaatu.

3 = Saatavissa A.E. Sralley'ltä, Decatur, Illinois.

4 = Fysikaalinen emulsiomuoto yhden viikon kuluttua, vanheneminen huoneen lämpötilassa.

5 = Herculeksen liimantestauslaite käytetty 80 % heijastamistasolla 1 %:sella natrium-  
formiaatilla (pH 7,0) ja 1,25 %:sella naftolivihreä-koemuusteella.

81860

Esimerkki 3

Seuraavat esimerkit kuvaavat edelleen DMAEM-MeSQ, DMAEA-MeSQ, DEAEA-MeSQ ja DADMAC tyyppisten yli 1000 000 molekyyllipainoisten akryyliamidikopolymeerien uutta käyttöä alkenyyllimeripihkahappoanhydridiliimausseosten emulgointi- ja retentioapuaineina. Näin muodostettuja ASA emulsioita verrattiin niiden hiukkaskoon ja liimauskäyttäytymisen suhteen verrattuna ASA vesiemulsioihin ja tavanomaisiin kationisesta tärkkelyksestä valmistettuihin emulsioihin. Vertailun vuoksi ASA emulsiot vedessä valmistettiin yhdistämällä 95 osaa tislattua vettä ja 5 osaa ASA Eberbach puolimikroemulsiokupissa ja dispergoimalla liimaa 60 sekunnin ajan. Saatu emulsio laimennettiin 0,50 prosenttiin ASA kuiva-aineeseen perustuen vedellä ja käytettiin esimerkissä 17. ASA emulsiot kationisessa tärkkelyksessä valmistettiin ensin hydratoimalla kolme osaa esigelatinoitua kationista perunatärkkelystä 97 osassa hämmennettyä kylmää vettä 30 minuutin ajan. Emulsiot valmistettiin sitten kahdella ASA-tärkkelyskuiva-ainesuhteella 1:1 ja 3:1 dispergoimalla 30 osaa ASA 70 osaan 3 prosenttista kationista tärkkelystä tai 9 osaa ASA 91 osaan 3 prosenttista kationista tärkkelystä vastaavasti puolimikroemulsiokupin avulla. Saadut emulsiot laimennettiin 0,5 prosenttiin ASA kuiva-aineeseen perustuen vedellä ja käytettiin esimerkeissä 19 ja 20 vastaavasti.

Polymeeriliuokset valmistettiin hydratoimalla 0,6 osaa (polymeerikuiva-aineena) alla lueteltuja akryyliamidin kopolymeerejä 99,4 osaan vettä vastaavasti, varaten riittävästi aikaa ja sekoitusta täydellistä hydratoitumista varten. Sitten valmistettiin emulsiot kahdella ASA-polymeerikuiva-ainesuhteella 10:1 ja 3:1 dispergoimalla 6 osaa ASA 94 osaan 0,6 prosenttista polymeerikuiva-aineliuosta tai 1,8 osaa ASA 98,2 osaan 0,6 prosenttista polymeerikuiva-aineliuosta vastaavasti puolimikroemulsiokupin avulla.



Sitten suoritettiin lisälaimennus 0,5 prosenttiin ASA kuiva-ainetta. Seuraava esimerkki kuvaa tämän keksinnön tarjoamia etuja: Näiden kationisten, vesiliukoisten akryyliamidikopolymeerien kykyä initioida ASA emulsio ja tehdä ASA emulsiohiukkasista selluloosakestäviä.

Jokainen alla lueteltu ASA emulsio lisättiin erikseen massalietteeseen sakeudeltaan 0,5 prosenttia, koostukseltaan 40 prosenttia valkaistua havupuusulfaattisellua, 40 prosenttia valkaistua lehtipuusulfaattisellua ja 20 prosenttia kalsiumkarbonaattia, 300 Canadian Standard Freeness (pH 8,2). Käsiarkit peruspainoltaan 22,5 kg 297 m<sup>2</sup> kohti valmistettiin TAPPI T-205 menetelmien mukaan. ASA emulsiot lisättiin massalietteeseen juuri ennen märkäpaperirullan muodostusta annoksissa 0,250 ja 2,00 prosenttia massan kuiva-aineesta laskettuna. Käsiarkit kuivattiin välittömästi kiertorumpukuivaajassa 98 prosentin kuiva-aineeseen (2 prosenttia jäännöskosteutta). Tulokset on esitetty taulukossa III.

Tämä esimerkki kuvaa selvästi kationisten vinyyliadditiokopolymeerien uutta käyttöä ASA emulgointiapuaineina ja emulsioretentioapuaineina. Vedenkestävyyden todetaan parantuneen tavanomaiseen ASaan vedessä tai kationisiin tärkkelysemulsioihin verrattuna. Toiseksi tämän keksinnön tarjoamaa parantunutta vedenkestävyyttä ei voi laskea pelkästään parantuneen paperikoneretention hyväksi kuten erilliset näiden samojen kationisten polymeerien lisäykset paperille osoittavat.

Tämän molekyylipainoalueen polymeerien käyttö kuitenkin johti tahmeitten saostumien ja epästabiilien emulsioitten muodostukseen. Lisätutkimus esimerkein tässä on osoittanut, että polymeerit molekyylipainoltaan yli 10 000 mutta alle 1000 000 ja edullisesti välillä 20 000 - 750 000 käyttäytyivät oleellisesti ekvivalentisti verrattuina polymeereihin, joilla oli suurempi molekyylipaino. Lisäksi polymeerien käyttö, joiden molekyylipainot olivat edulli-

sella alueellamme välillä 50 000 - 150 000, johtivat yllä mainitun saostuman muodostumisen häviämiseen ja lisäksi, uskomme, näin valmistettujen ASA emulsioiden stabiilisuutta.

5

Taulukko III

	Merkki Kvaternääriset akryyli- amidikopolymeerit	Molekyyli- paino <sup>1</sup> las- ketty raja- viskositee- tista	Muoto
10	I DMAEA, metyylikloridi, kvat.	5,700,000	kuiva jauhe
	J 12 paino-% DEAEA, monometyyli- sulfaattisuola	9,200,000	kuiva jauhe
	K 12,5 paino-% DMAEM, dimetyyli- sulfaatti, kvat.	-	kuiva jauhe
15	L 35 paino-% DMAEM, monometyyli- sulfaatti, kvat.	8,900,000	emulsio
	M 28,6 paino-% DADMAC	4,300,000	emulsio

(jatkuu)

Taulukko III (jatkoa)

Esimerkki nro	Liima <sup>2</sup> emulgoinnin väliaine	Liiman ja väliaineen kuiva-ainesuhte	Emulsion keskim. hiukkaskoko (mikroneja)	Neutraali musteen tunkeutumiskoe <sup>5</sup> (sekunneissa) massan kuiva-aineesta lasketun liiman paino-%:n suhteen 0,250 %	Neutraali musteen tunkeutumiskoe <sup>5</sup> (sekunneissa) massan kuiva-aineesta lasketun liiman paino-%:n suhteen 2,000 %
17	Tislattu vesi	-	2-20	1	423
18	tislattu vesi	-	1-4	1	255
19	Plus pinta-aktiivinen aine kationinen perunatärkkelys (STALOK 400) <sup>4</sup>	3:1	1-2	310	-
20	STALOK 400 <sup>4</sup>	10:1	1-3	282	-
21	Polymeeri I	3:1	1-3	656	-
22	Polymeeri J	3:1	1-3	426	-
23	Polymeeri K	3:1	1-3	464	-
24	Polymeeri L	10:1	0,5-4	468	-
25	Polymeeri M	10:1	0,5-2	313	-

1 = Rajaviskositeetti  $(n)_I$  ajettu 1M NaNO<sub>3</sub>:ssa. Molekyylipainot (MW) laskettu Mark

Houwink yhtälöstä:  $(n)_I = (K)(MW)^2$

2 = ASA kaupallinen paperilaatu.

3 = Pinta-aktiivisen aineen tyyppi: nonyyliifenolietoksyylaatti annostettuna 5,0 paino-%:n tasolla liimausaineesta.

4 = Saatavissa A.E. Staley'ltä, Decatur, Illinois.

5 = Herculeksen liimantestauslaite käytetty 80 %:n heijastumistasolla.

DMAEA = dimetyyliaminoetyyliakrylaatti; DEAEA = dietyyliaminoetyyliakrylaatti;

DMAEM = dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti; DADMAC = diallylidimetyyliamoniulkloridi.

## Patenttivaatimukset

1. Menetelmä liimattujen paperituotteiden valmistami-  
seksi käyttämällä tehokas määrä emulgoitua alkenyyli-  
5 pihkahappoanhydridiliimaa, joka sisältää vettä, alkenyyli-  
meripihkahappoanhydridiä, pinta-aktiivisia aineita ja ka-  
tionista polymeeriä, t u n n e t t u siitä, että kationi-  
sena polymeerinä käytetään vesiliukoista kationista viny-  
liadditiopolymeeriä, jonka molekyylipaino on alle noin  
10 1 000 000, että pinta-aktiivisena aineena käytetään fos-  
fatoitua etoksylaattia tai sulfonoitua emulgaattoria mää-  
ränä 0-2 paino-%, että ennen liimausta liimaa sekoitetaan  
siten, että alkenyyliameripihkahappoanhydridin hiukkasten  
halkaisija tulee olemaan enintään 5  $\mu\text{m}$ , ja että aktiivisen  
15 alkenyyliameripihkahappoanhydridin ja aktiivisen kationisen  
vinyylipolymeerin välinen painosuhde on alueella noin  
1:1-15:1.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -  
n e t t u siitä, että kationinen vinyliadditiopolymeeri  
20 on vesiliukoinen vinyliadditiopolymeeri, jonka molekyyli-  
paino on yli 10 000 mutta alle 1 000 000 ja jonka meeripitoi-  
suudesta 10-100 paino-% on valmistettu kationisesta tai  
kationisesti modifioidusta vinyliadditiomonomeerista.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n -  
25 n e t t u siitä, että kationinen tai kationisesti modifioi-  
tu vinyliadditiomonomeeri on

- a) diallyylidimetyyliammoniumkloridi;
- b) metakryyliamidopropyylitrimetyyliammoniumkloridi;
- c) dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti;
- 30 d) jokin kvaternäärinen dimetyyliaminoetyylimetakry-  
laatti;
- e) dimetyyliaminoetyyliakrylaatti;
- f) jokin kvaternäärinen dimetyyliaminoetyyliakrylaat-  
ti;
- 35 g) dietyyliaminoetyyliakrylaatti;
- h) jokin kvaternäärinen dietyyliaminoetyyliakrylaatti;

i) reaktiotuote, joka on saatu antamalla akryyliamidin, formaldehydin ja alemman sekundäärisen amiinin reagoi-  
da keskenään Mannich'in reaktion mukaan; tai

5 j) jokin Mannich'in reaktion läpikäynyt kvaternäärinen akryyliamidi.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -  
n e t t u siitä, että alkenyyliimeripihkahappoanhydridi-  
liiman ja polymeerin välinen painosuhde on 2:1-15:1.

5. Menetelmä paperin liimaamiseksi käyttäen alke-  
10 nyyliimeripihkahappoanhydridiliimaa lisäämällä alkenyyli-  
meripihkahappoanhydridiemulsio sulppuun, t u n n e t t u  
siitä, että alkenyyliimeripihkahappoanhydridiliiman emul-  
gaattorina käytetään vesiliukoista kationista vinyyliaddi-  
tiopolymeeriä, jonka molekyylipaino on yli 10 000 mutta  
15 alle 1 000 000 yhdessä anionisen pinta-aktiivisen aineen  
kanssa, jolloin kationisen polymeerin ja anionisen pinta-  
aktiivisen aineen välinen painosuhde on noin 100:1 - 1:0.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n -  
n e t t u siitä, että kationinen vesiliukoinen vinyyli-  
20 additiopolymeeri on yhden tai useamman seuraavan monomee-  
rin homo- tai kopolymeeri:

- a) diallyylidimetyyliammoniumkloridi;
- b) metakryyliamidopropyylitrimetyyliammoniumkloridi;
- c) dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti;
- 25 d) jokin kvaternäärinen dimetyyliaminoetyylimetakry-  
laatti;
- e) dimetyyliaminoetyyliakrylaatti;
- f) jokin kvaternäärinen dimetyyliaminoetyyliakrylaat-  
ti;
- 30 g) dietyyliaminoetyyliakrylaatti;
- h) jokin kvaternäärinen dietyyliaminoetyyliakrylaatti;
- i) reaktiotuote, joka on saatu antamalla akryyliamidin,  
formaldehydin ja alemman sekundäärisen amiinin reagoida kes-  
kenään Mannich'in reaktion mukaan; ja
- 35 j) jokin Mannich'in reaktion läpikäynyt kvaternäärinen  
akryyliamidi.

7. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n -  
n e t t u siitä, että emulsio, joka sisältää vesiliukoista  
polymeeriä, lisätään sulppuun.

8. Alkenyyliimeripihkahappoanhydridiemulsio, t u n -  
5 n e t t u siitä, että se sisältää:

- a) 50-99,9 paino-% vettä
- b) 0,01-40 paino-% alkenyyliimeripihkahappoanhydridiä;
- c) 0,001-10,0 paino-%, laskettuna polymeerin kuiva-
- 10 aineesta, vesiliukoista kationista vinyyliadditiopolymeeriä, jonka molekyylipaino on yli 10 000.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen emulsio, t u n -  
n e t t u siitä, että vesiliukoinen kationinen vinyyliad-  
ditiopolymeeri on jonkin seuraavan monomeerin homo- ja kopoly-  
lymeeri:

- 15 a) diallylidimetyyliammoniumkloridi;
- b) metakryyliamidopropyylitrimetyyliammoniumkloridi;
- c) dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti;
- d) jokin kvaternäärinen dimetyyliaminoetyylimetakry-
- laatti;
- 20 e) dimetyyliaminoetyyliakrylaatti;
- f) jokin kvaternäärinen dimetyyliaminoetyyliakrylaat-
- ti;
- g) dietyyliaminoetyyliakrylaatti;
- h) jokin kvaternäärinen dietyyliaminoetyyliakrylaatti;
- 25 i) reaktiotuote, joka on saatu antamalla akryyliamidin,  
formaldehydin ja alemman sekundäärisen amiinin reagoida keske-
- nään Mannich'in reaktion mukaan; tai
- j) jokin Mannich'in reaktion läpikäynyt kvaternääri-
- nen akryyliamidi.

30 10. Paperin liimausemulsio, t u n n e t t u siitä,  
että se sisältää

- a) 50-99,9 paino-% vettä;
- b) 0,01-10 paino-% alkenyyliimeripihkahappoanhydridiä;
- c) 0,01-10,0 paino-%, laskettuna polymeerin kuiva-
- 35 aineesta, vesiliukoista kationista vinyyliadditiopolymeeriä,  
jonka molekyylipaino on yli 10 000 mutta alle 1 000 000,

d) 0-2 paino-% anionista pinta-aktiivista ainetta, jonka HLB-arvo on 8-30.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen liimausemulsio, t u n n e t t u siitä, että kationinen kondensaatiopolymeri on epikloorihydriinin ja dimetyyliamiinin kopolymeri.

12. Patenttivaatimuksen 10 mukainen liimausemulsio, t u n n e t t u siitä, että se anionisena pinta-aktiivisena aineena sisältää fosfatoitua etoksylaattia.

## Patentkrav

1. Förfarande för framställning av limmade pappersprodukter under användning av en effektiv mängd av  
5 ett lim av en alkenylbärnstenssyraanhydrid, vilket innehåller vatten, en alkenylbärnstenssyraanhydrid, ett ytaktivt ämne och en katjonisk polymer, k ä n n e -  
t e c k n a t därav, att såsom den katjoniska polymeren används en katjonisk vinyladditionspolymer med en molekylvikt under cirka 1 000 000, att såsom det ytaktiva ämnet används ett fosfaterat etoxylat eller en sulfonerad emulgator i en mängd av 0 - 2 vikt-%, att före limning omrörs limmet sålunda, att partikeldiametern hos alkenylbärnstenssyraanhydriden kommer att vara högst 5 µm,  
10 och att viktförhållandet mellan den aktiva alkenylbärnstenssyraanhydriden och den aktiva katjoniska vinylpolymeren är inom området av cirka 1:1 - 15:1.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -  
t e c k n a t därav, att den katjoniska vinyladditionspolymeren utgörs av en vattenlöslig vinyladditionspolymer, vilken har en molekylvikt över 10 000 men under 1 000 000 och av vilkens merhalt 10 - 100 vikt-% framställts av en katjonisk eller katjoniskt modifierad vinyladditionsmonomer.  
20

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e -  
t e c k n a t därav, att den katjoniska eller katjoniskt modifierade vinyladditionsmonomeren utgörs av  
25

- a) diallyldimetylammoniumklorid;
- b) metakrylamidopropyltrimetylammoniumklorid;
- 30 c) dimetylaminoetylmetakrylat;
- d) ett kvaternärt dimetylaminoetylmetakrylat;
- e) dimetylaminoetylakrylat;
- f) ett kvaternärt dimetylaminoetylakrylat;
- g) dietylaminoetylakrylat;
- 35 h) ett kvaternärt dietylaminoetylakrylat;



- i) en reaktionsprodukt erhållen genom att omsätta akrylamid, formaldehyd och en lägre sekundär amin enligt Mannich's reaktion; eller
- j) en kvaternär akrylamid, vilken genomgått Mannich's reaktion.

5

4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att viktförhållandet mellan limmet av alkenylbärnstenssyraanhydrid och polymeren är 2:1 - 15:1.

10

5. Förfarande för limning av papper under användning av ett lim av en alkenylbärnstenssyraanhydrid genom att sätta en alkenylbärnstenssyraemulsion till mälden, k ä n n e t e c k n a t därav, att såsom emulgator för limmet av en alkenylbärnstenssyraanhydrid används en vattenlöslig katjonisk vinyladditionspolymer med en molekylvikt över 10 000 men under 1 000 000 tillsammans med ett anjoniskt ytaktivt ämne, varvid viktförhållandet mellan den katjoniska polymeren och det anjoniska ytaktiva ämnet är cirka 100:1 - 1:0.

15

20

6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att den katjoniska vattenlösliga polymeren utgörs av en homo- eller kopolymer av en eller flera av följande monomerer:

25

- a) diallyldimetylammoniumklorid;
- b) metakrylamidopropyltrimetylammoniumklorid;
- c) dimetylaminoetylmetakrylat;
- d) ett kvaternärt dimetylaminoetylmetakrylat;
- e) dimetylaminoetylakrylat;
- f) ett kvaternärt dimetylaminoetylakrylat;
- g) dietylaminoetylakrylat;
- h) ett kvaternärt dietylaminoetylakrylat;
- i) en reaktionsprodukt erhållen genom att omsätta med varandra akrylamid, formaldehyd och en lägre sekundär amin enligt Mannich's reaktion; och

35

j) en kvaternär akrylamid, vilken genomgått Mannich's reaktion.

5 7. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e -  
t e c k n a t därav, att den emulsion som innehåller  
den vattenlösliga polymeren sätts till mälden.

8. Emulsion av en alkenylbärnstenssyraanhydrid,  
k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller:

- 10 a) 50 - 99,9 vikt-% vatten;  
b) 0,01 - 40 vikt-% av en alkenylbärnstenssyraanhydrid;  
c) 0,001 - 10,0 vikt-%, beräknat på polymerens torrämne, av en vattenlöslig katjonisk vinyladditionspolymer med en molekylvikt över 10 000.

15 9. Emulsion enligt patentkravet 8, k ä n n e -  
t e c k n a d därav, att den vattenlösliga katjoniska vinyladditionspolymeren utgörs av en homo- eller kopolymer av någon av de följande monomererna:

- 20 a) diallylmetylammoniumklorid;  
b) metakrylamidopropyltrimetylammoniumklorid;  
c) dimetylaminoetylmetakrylat;  
d) ett kvaternärt dimetylaminoetylmetakrylat;  
e) dimetylaminoetylakrylat;  
25 f) ett kvaternärt dimetylaminoetylakrylat;  
g) dietylaminoetylakrylat;  
h) ett kvaternärt dietylaminoetylakrylat;  
i) en reaktionsprodukt erhållen genom att omsätta med varandra akrylamid, formaldehyd och en lägre sekundär amin enligt Mannich's reaktion;  
30 eller

j) en kvaternär akrylamid, vilken genomgått Mannich's reaktion.

10. Limningsemulsion för papper, k ä n n e -  
t e c k n a d därav, att den innehåller

- 35 a) 50 - 99,9 vikt-% vatten;

b) 0,01 - 10 vikt-% av en alkenylbärnstenssyraanhydrid;

5 c) 0,01 - 10,0 vikt-%, beräknat på polymerens torrämne, av en vattenlöslig katjonisk vinyladditionspolymer med en molekylvikt över 10 000 men under 1 000 000,

d) 0 - 2 vikt-% av ett anjoniskt ytaktivt ämne med ett HLB-värde av 8 - 30.

10 11. Limningsemulsion enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a d därav, att den katjoniska kondensationspolymeren utgörs av en kopolymer av epiklorhydrin och dimetylamin.

15 12. Limningsemulsion enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a d därav, att den såsom det anjoniska ytaktiva ämnet innehåller fosfaterat etoxylat.