

ÖZET**OLUKLU MUKAVVA ÜRETİMİ İÇİN METOT**

Mevcut buluş, bir kağıt tabakasının elde edildiği, 70 ila 200 g/m² arasında bir gramaja sahip olan kağıt tabakalarından oluklu mukavva üretimi için bir metot ile ilgilidir.

İSTEMLER

1. Her birinden en azından bir kağıt tabakasının elde edildiği, her biri 70 ila 200 g/m² arasında gramaja sahip olan kağıt tabakalarından oluklu mukavva üretimi için metot olup, metot aşağıdakilerin ilave edilmesini içermekte olup,

5 (A) Ağırlıkça % 0,25 ila 5, kuru kağıt hamuruna göre, en azından bir Vinil amin-ünitelerini içeren katyonik polimer ve

(B) Ağırlıkça % 0 ila 5, kuru kağıt hamuruna göre, en azından bir polimer aniyonik bileşiğin

10 bir kağıt hamuruna ilave edilmesi, yaprak oluşumu ile birlikte kağıt hamurunun suyunun giderilmesi, elde edilen kağıt tabakasının

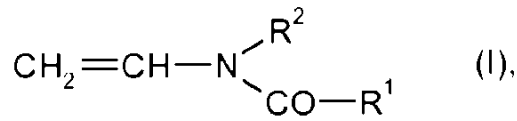
(C) ağırlıkça 0,1 ila 3, kuru kağıt hamuruna göre, en azından bir Nişasta ile kaplanması

ve kaplanmış kağıt tabakasının kurutulması olup, **özelliği;**

15 içerisinde polimer aniyonik bileşiğin bir polimer aniyonik bileşik (B1) ve bir aniyonik bileşikten (B2) seçilmesi olup,

içerisinde polimer aniyonik bileşiğin (B) aşağıdakileri içeren bir monomer karışımının kopolimerizasyonu vasıtası ile elde edilmesi olup,

(a) aşağıdaki formülün bir N- vinil karbon asidinin ve akril amitten seçilmiş olan en azından bir monomer,



20

içerisinde R¹, R² = H ya da C₁- ila C₆-Alkil anlamını taşır, ve

(b) en azından bir asit grubunu içeren monoetilenik doymamış monomerin ve/veya bunun alkali metal tuzları, toprak alkali metal tuzları ya da amonyum tuzları ve

25 (c) gerektiği takdirde, (a) ve (b) monomerlerinden farklı olan bir ya da daha çok monoetilenik doymamış Monomer, ve

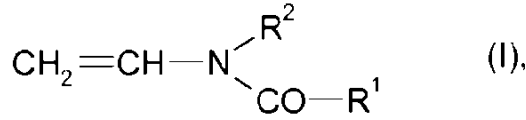
(d) gerektiği takdirde, en azından iki etilenik doymamış çift bağı molekül

içerisinde içeren bir ya da daha çok bileşik,

ve polimer aniyonik bileşiğin (B1) hidroliz ürünü olan polimer aniyonik bileşik (B2), bunun karbon asit amit artığının kısmen ya da tamamen amino gruplarına hidrolize edilmiş olmasıdır.

- 5 **2.** İstem 1'e göre metot olup, **özelliği**; Vinil amin ünitelerini içeren katyonik polimerin aşağıdakilerin polimerize edilmesi suretiyle elde edilmesi,

(a) aşağıdaki formülün en azından bir monomeri



içerisinde $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ ya da C_1 - ile C_6 -Alkil anlamını taşımakta,

- 10 (c) gerektiği takdirde, (a) monomerlerinden farklı olan bir ya da daha çok monoetilenik doymamış Monomer, ve

(d) gerektiği takdirde, molekül içerisinde en azından iki etilenik doymamış çift bağı içeren bir ya da daha çok bileşik,

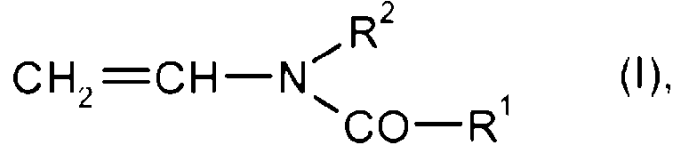
- 15 ve sonra polimer içine polimerize edilmiş monomer (I) ünitelerinin kısmen ya da tamamen, amino grupları oluşturularak hidrolizi,

ve/ veya Vinil amin ünitelerini içeren katyonik polimerin, akril amit ve/ veya metakril amit ünitelerini içeren polimerlerin Hofmann ayrışması suretiyle elde edilebilir olmasıdır.

- 20 **3.** İstem 1 ya da 2'ye göre metot olup, **özelliği**; Vinil amin ünitelerini içeren katyonik Polimerin Polivinil aminin ya da N- vinil formamitin en azından % 10 mol hidrolize edilmiş homopolimeri olması ile karakterize edilir.

- 4.** 1 ile 3 arasındaki istemlerden birisine göre metot olup, **özelliği**, polimer aniyonik bileşiğin aşağıdakileri içeren bir monomer karışımının polimerize edilmesi suretiyle elde edilebilir olmasıdır,

- 25 (a) aşağıdaki formülün bir N- vinil karbon asit amidi ve akril amit arasından seçilmiş olan en azından bir monomer



içerisinde $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ ya da C_1- ila C_6- Alkil anlamını taşımakta olup,

(b) en azından bir asit gruplarını içeren monoetilenik doymamış Monomer ve/ veya bunun Alkali metal-, Toprak alkali metal- ya da amonyum tuzları ve

5 (c) gerektiği takdirde, (a) ve (b) monomerlerinden farklı olan bir ya da daha çok monoetilenik doymamış monomerler, ve

(d) gerektiği takdirde, molekül içerisinde en azından iki etilenik doymamış çift bağı içeren bir ya da daha çok bileşik.

10 5. İstem 1 ila 4'den birisine göre metot olup, **özelliği**; polimer aniyonik bileşiğin aşağıdakileri içeren bir monomer karışımının polimerizasyonu vasıtası ile elde edilebilir olmasıdır,

(a1) N-Vinil formamit,

(b1) Akril asit, Metakril asit ve/ veya bunun Alkali- ya da Amonyum tuzları ve

15 (c1) gerektiği takdirde, (a) ve (b) monomerlerinden farklı olan bir ya da daha çok monoetilenik doymamış monomerler.

6. 1 ila 4 arasındaki istemlerden birisine göre metot olup, **özelliği**; polimer aniyonik bileşiğin akril amitin bir aniyonik kopolimeri olması ile karakterize edilir.

20 7. 1 ila 4 ya da 6 istemlerinden birisine göre metot olup, **özelliği**; polimer bileşiğin aşağıdakileri içeren bir monomer karışımının kopolimerizasyonu vasıtası ile elde edilmesidir;

(a1) Akrilamit

(b1) Akril asit, Metakril asit ve/ veya bunun Alkali- ya da Amonyum tuzları ve

(c1) gerektiği takdirde, (a) ve (b) gruplarının monomerlerinden farklı olan, bir ya da daha çok monoetilenik doymamış Monomerler.

25 8. 1 ila 7 arasındaki istemlerden birisine göre metot olup, **özelliği**; elde edilmiş olan kağıt tabakasının bir enzimatik ayrıştırılmış Nişasta ile kaplanması ile karakterize

edilir.

9. 1 ila 8 arasındaki istemlerden birisine göre metoda göre elde edilen oluklu mukavvadır.

10. İstem 9'a göre oluklu mukavvanın ambalaj kutularının üretimi için kullanımıdır.

5

10

15

20

25

TARİFNAME

OLUKLU MUKAVVA ÜRETİMİ İÇİN METOT

Mevcut buluş, aşağıdakilerin ilave edilmesini içeren bir metot vasıtası ile, en azından bir kağıt tabakasının elde edildiği, 70 ila 200 g/m² arasında bir gramaja sahip olan
5 kağıt tabakalarından oluklu mukavva üretimi için bir metot ile ilgili olup,

(A) Ağırlıkça % 0,25 ila 5, kuru kağıt hamuruna göre, vinilamin ünitelerini içeren en azından bir katyonik polimer ve

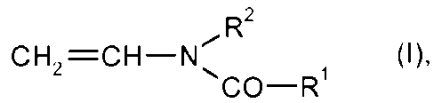
(B) Ağırlıkça % 0 ila 5, kuru kağıt hamuruna göre, en azından bir polimer aniyonik bileşiğin bir kağıt hamuruna ilave edilmesi, yaprak oluşumu ile birlikte kağıt
10 hamurunun suyunun giderilmesi, elde edilen kağıt tabakasının

(C) Ağırlıkça % 0,1 ila 3 arasında, kuru kağıt hamuruna göre, en azından bir nişasta ile kaplanması ve kaplanmış kağıt tabakasının kurutulması olup,

içerisinde polimer aniyonik bileşik bir polimer aniyonik bileşik (B) ve bir polimer aniyonik bileşik (B2) arasından seçilmiş olup,

15 içerisinde Polimer aniyonik bileşik (B1) aşağıdakileri içeren, tercihen aşağıdakilerden oluşan bir monomer karışımının kopolimerizasyonu vasıtası ile elde edilmektedir,

a) aşağıdaki formülün bir N- vinil karbon asit amiti ve akril amit arasından seçilmiş olan en azından bir monomer (a)



20

içerisinde R¹, R² = H ya da C₁- ila C₆-Alkil olup,

b) asit gruplarını içeren en azından bir mono etilenik doymamış monomer ve/veya bunun alkali metal tuzları, toprak alkali metal tuzları ya da amonyum tuzları (b) ve

25 c) gerektiği takdirde, (a) ve (b) monomerlerinden farklı olan bir ya da daha fazla monoetilenik doymamış monomerler (c), ve

d) gerektiği takdirde, molekül içerisinde en azından iki etilenik doymamış çift

bağı içeren bir ya da daha çok bileşikler,

ve karbon asit amit artığının kısmen ya da tamamen amino gruplarına hidroliz edilmiş olduğu, polimer aniyonik bileşiğin (B1) hidroliz ürünü olan polimer aniyonik bileşik (B2).

- 5 Mevcut buluş ayrıca buna göre elde edilmiş olan oluklu mukavva ile, ve bunun oluklu mukavvadadan ambalaj kutularının üretimi için kullanımı ile ilgilidir.

Katyonik nişastanın bileşime katkı olarak, yani kağıt hamuruna ilave edilmesi genel olarak bilinmektedir. Kağıt hamuruna ilave etmenin yeri burada, teknikte uzman kişi tarafından kağıt makinesinin "headbox" (başlık kutusu) olarak adlandırılan kabın
10 önünde akım yönündedir. Nişasta bileşime, yani elyaf maddesine ilave edilirse, bu durumda aşağıda kütle nişastası olarak tanımlanır.

Ayrıca yüksek kuru mukavemete sahip olan kağıdın üretimi için, kurutulmuş kağıdın yüzeyinin üzerine pişirilmiş nişastanın ya da sentetik polimerlerin inceltmiş sulu çözeltilerinin yerleştirilmesi, bunların da kuru sertleştirici olarak etkili olmaları
15 bilinmektedir. Nişasta bir kağıt tabakasının yüzeyi üzerine uygulandığında, teknikte uzman kişi bunu çoğunlukla yüzey nişastası olarak tanımlar.

JP-A 1999-140787 sayılı belge oluklu mukavvanın üretimi için bir metot ile ilgili olup, içerisinde bir kağıt ürününün sertleştirme özelliklerinin iyileştirilmesi için kağıt hamuruna, kuru kağıt hamuruna göre, % 25 ila 100 arasında bir hidroliz derecesine
20 sahip olan polivinil formamitin hidrolizi vasıtası ile ulaşılabilir olan, ağırlıkça % 0,05 ila 0,5 bir polivinil amin, bir aniyonik poliakril amit ile kombinasyon içerisinde ilave edilir, kağıt hamurunun sonra suyu giderilir ve kurutulur.

WO 2006056381 sayılı belge, bir katyonik polvinil aminin ve bir aniyonik kopolimerin kağıt hamuruna ayrı ayrı ilave edilmesi suretiyle, yüksek kuru mukavemete sahip olan
25 kağıt, mukavva ve kartonun üretimi için bir metodu öğretmekte olup, içerisinde aniyonik kopolimer bir N-Vinil karbon asit amitin ve bir asit grubunu içeren bir mono etilenik doymamış monomerin polimerizasyonu vasıtası ile elde edilir.

Oluklu mukavva üretimi için normal olarak 70 ila 200 g/m² arasında bir gramaja sahip olan kağıt kullanılmakta olup, bunun kağıt hamuruna suyun giderilmesinden önce
30 yaprak oluşumu ile birlikte bir kuru katı maddenin ağırlıkça % 0,1 ila 4 (kuru kağıt hamuruna göre) ilave edilir, ve sonra yüzey nişastası ile kaplanır. Normal olarak burada ağırlıkça % 4 ila 6 yüzey nişastası kullanılır. Kağıdın gramajına göre oluklu

mukavvanın stabilitesi ve stabilite gerekliliğine göre bundan üretilebilen kutular ortaya çıkar. Burada, kaynakları koruyarak çalışmak amacı ile materyal ve kullanım maddelerinden tasarruf etmek amaçlanır. Bu nedenle mevcut buluşun amacı, oluklu mukavvanın aynı kalan mukavemetinde yüzey nişastasının miktarının azaltılmasıdır.

5 Bu nedenle mevcut buluş, oluklu mukavvanın üretimi için bir iyileştirilmiş metodu amaç edinmiştir.

Buna göre yukarıda bahsedilmiş olan metot ve buna göre elde edilen oluklu mukavva ve bunun ambalaj kutularının üretimi için kullanımı bulunmuştur. Burada, belirli yüklenmedeki ambalajlar için oluklu mukavvanın aynı kalan kullanımında buluşa
10 uygun oluklu mukavvaların bilinen oluklu mukavvalara göre azalmış bir gramaj ile kullanılmasının mümkün olduğu bulunmuştur. Ayrıca buluşa uygun oluklu mukavvanın ve bilinen oluklu mukavvanın aynı kalan gramajında buluşa uygun oluklu mukavvanın daha yüksek yüklenmelerdeki kullanımlar için uygun olduğu bulunmuştur.

Kağıt hamuru olarak (küspe olarak da tanımlanır) aşağıda su ve elyaftan oluşan bir
15 karışım anlaşılmakta olup, bu da kağıdın üretim prosesinin kademesine göre ilave olarak vinil amin ünitelerini içeren katyonik polimeri, polimer aniyonik bileşiği, dolgu maddelerini ve gerektiği takdirde kağıt yardımcı maddelerini içerir. Kuru kağıt hamuru ile ilgili olduğu müddetçe toplam kağıt hamuru elyaftan, vinil amin ünitelerini içeren katyonik polimerden, bunun polimer aniyonik bileşiminden, dolgu maddelerinden ve
20 gerektiği takdirde kağıt yardımcı maddelerinden su olmadan anlaşılır (kağıt hamuru katı).

Oluklu mukavvanın üretimi için başlangıç kağıdı olan kağıtlar çoğunlukla test çubuğu, oluklu ham madde, oluklu ham kağıt, oluklu mukavva ham maddesi ya da oluklu mukavva orta tabaka kağıdı olarak da tanımlanırlar.

25 Buluşa uygun metot, normal olarak dolgu maddesi içerikli kağıt hamuru kullanılmasını içeren, oluklu mukavvanın üretimine hizmet eder. Buluşa uygun kullanılan kağıdın dolgu maddesi içeriği normal olarak kuru kağıt hamuruna göre ağırlıkça % 1 – 20 arasında, özellikle ağırlıkça % 5 ila 20, özellikle ağırlıkça % 10 - 15 arasındadır. Dolgu maddesi olarak burada, kağıt üretiminde bilindiği gibi anorganik
30 pigmentler anlaşılır.

Buluşa göre elyaf maddesi olarak doğal ve/ veya geri dönüştürülmüş elyaflar kullanılabilir. Kağıt endüstrisinde normal olarak kullanılan iğne yapraklı ahşaplar ve

kapalı tohumlular örneğın ağartılmamış selüloz ve tüm bir yıllık bitkilerden elyaf maddeleri kullanılabilir. Ahşap maddesi olarak örneğın ahşap kırıntısı, termo mekanik madde (TMP), kemo termomekanik made (CTMP), baskı talaşı, ayrı selüloz madde, yüksek verimli selüloz ve Refiner Mechanical Pulp (RMP) kullanılabilir. Selüloz olarak örneğın sülfat maddeler, sülfıt maddeler ve sodyum selülozlar söz konusu olur. Elyaf maddelerinin üretimi için uygun bir yıllık bitkiler örneğın Pirinç, Buğday, Şeker kamışı ve Kenaftır.

Tercihen küspe üretimi için, ya tek başına ya da diğere elyaf maddeler ile karışım içerisinde kullanılan atık kağıt kullanılır.

10 Atık kağıt durumunda 20 ila 50 SR arasında bir öğütme derecesine sahip olan bir elyaf kullanılır. Normal olarak yaklaşık olarak 40 SR'lik bir öğütme derecesine sahip olan bir elyaf kullanılmakta olup, bu da küспенin üretimi sırasında öğütülür. Tercihen ≤ 40 SR 'lik bir öğütme derecesine sahip olan elyaf kullanılır.

15 Vinil amin ünitelerini içeren katyonik polimerler suda çözünebilirler. Su içerisinde çözünürlük normal koşullar altında (20 °C, 1013 mbar) ve pH 7,0 örneğın en azından ağırlıkça % 5, tercihen en azından ağırlıkça % 10'dur.

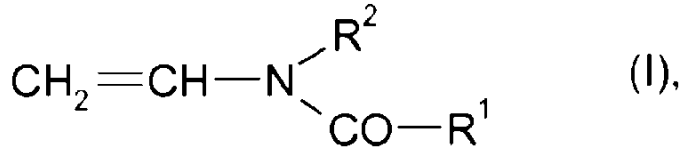
Vinilamin ünitelerini içeren katyonik polimerler kendi amino grupları nedeniyle katyoniktirler. Vinil amin ünitelerini içeren katyonik polimerlerin (karşı iyon olmadan) yük yoğunluğu en azından 1,0 meq/g'dir ve tercihen 4 ila 10 meq/g arasındadır.

20 Vinilamin ünitelerini içeren katyonik polimerler normal olarak 10 000 ila 10 000 000 Dalton, tercihen 20 000 ila 5 000 000 Dalton, özellikle tercihen 40 000 ila 3 000 000 Dalton arasında bir ortalama moleküler ağırlığa sahiptirler.

Vinilamin ünitelerini içeren katyonik polimerler bilinmektedirler, bkz. tekniğın bilinen durumunda bahsedilen DE 35 06 832 A1 ve DE 10 2004 056 551 A1 sayılı belgeler.

25 Buluşa uygun olarak vinil amin ünitelerini içeren katyonik polimer olarak örneğın aşağıdakilerin polimerize edilmesi suretiyle elde edilebilen reaksiyon üniteleri kullanılır:

(a) aşağıdaki formülün en azından bir monomeri



içerisinde $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ ya da C_1 - ila C_6 -Alkil anlamını taşır,

(c) gerektiği takdirde, (a) monomerlerinden farklı olan monoetilenik doymamış Monomerler, ve

5 (d) gerektiği takdirde, molekül içerisinde en azından iki etilenik doymamış çift bağı içeren bileşikler,

ve sonra kısmen ya da tamamen polimer içerisinde polimerize edilmiş olan monomerlerin (I), amino grupları oluşumu ile birlikte hidrolizi ve/ veya

10 akril amit- ve/ veya metakril amit ünitelerini içeren polimerlerin Hoffmann yapısı suretiyle elde edilebilir.

Monomerlerin (I) polimerize edilmiş ünitelerin karbon asit amit artıklarının hidrolizi, - $\text{NR}^2\text{-CO-R}^1$ grubunu - $\text{NR}^2\text{-H}$ grubuna dönüştürür. (a) grubunun monomerleri için örnekler şunlardır: N-Vinil formamit, N-Vinil -N-metil formamit, N-Vinil asetamit, N-Vinil -N-metil asetamit, N-Vinil -N-etil asetamit, N-Vinil -N-metil propionamit ve N-Vinil propionamit. (a) grubunun monomerleri tek başına ya da karışım içerisinde diğer grupların monomerleri ile kopolimerizasyonda kullanılabilirler.

Kopolmerler gerektiği takdirde (c) grubunun monomerlerini modifikasyon için polimerize edilmiş formda içerebilirler, örn. etilenik doymamış C_3 - ila C_5 - karbon asitlerin esteri, örn. Metil akrilat, Etil akrilat, n-Bütil akrilat, Isobütil akrilat, Isobütil metakrilat, Metil metakrilat, Etil metakrilat ve Vinil ester örn. Vinil asetat ya da Vinil propionat, ya da diğer monomerler, örn. N-Vinil piroldon, N-Vinil imidazol, Akrilamit ve/ veya Metakrilamit. Kopolimerlerin bir diğer modifikasyonu da, kopolimerizasyonda, molekül içerisinde en azından iki çift bağı içeren monomerlerin (d) kullanılmasıdır, örneğin Metilen bisakrilamit, Glikol diakrilat, Glikol dimetakrilat, Gliserin triakrilat, 25 Trialilamin, Pentaeritrittrialil eter, en azından iki kez Akril asit ve/ veya Metakril asit ile esterlenmiş polialkilen glikoller ya da polioller, örneğin Pentaeritrit, Sorbit ya da Glikozlar. Eğer (d) grubundan en azından bir monomer kopolimerizasyonda kullanılacak olursa bu durumda kullanılan miktarlar % 2 Mola kadar, örn.% 0,001 ila 1

Mol arasında olur.

Vinil amin ünitelerini içeren katyonik polimer olarak tercihen N-Vinil formamitin en azından % 10 mol hidrolize edilmiş homopolimeri kullanılır. Polivinil amin ya da N-Vinil formamitin en azından % 50 mol hidrolize edilmiş homopolimerleri buluşa uygun metot içerisinde tercihen Vinil amin üniteleri olarak içerilmiş katyonik polimer kullanılır.

Bir diğer uygulama şekline göre, aşağıdakilerin kopolimerizasyonu vasıtası ile elde edilen reaksiyon ürünleri tercih edilmekte olup,

(1.) N-Vinil formamit ve

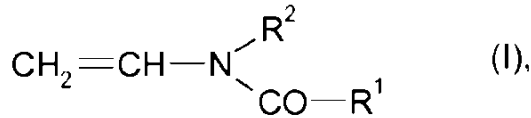
(2.) Akril nitril

ve sonra amino grupları oluşturularak kopolimer içine polimerize edilmiş vinil formamit ünitelerinden formil gruplarının ayrılması suretiyle elde edilir.

Buluşa uygun üretilmiş kağıtların üretimi için vinil amin ünitelerini içeren katyonik polimerler olarak, anyoniğe göre katyonik grupları en azından % 10 mol daha fazla içerdikleri müddetçe amfoter kopolimerler de kullanılabilir. Bu tip amfoter polimerler

örneğin aşağıdakilerin kopolimerizasyonu vasıtası ile elde edilebilmekte olup,

(a) aşağıdaki formülün en azından bir N-Vinil karbon asit amiti



içerisinde $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ ya da C_1 - ila C_6 -Alkildir,

(b) en azından bir asit grubunu içeren monoetilenik doymamış Monomerler ve/veya bunların Alkali metal-, toprak alkali metal- ya da Amonyum tuzları ve

(c) gerektiği takdirde, (a) ve (b) monomerlerinden farklı olan bir ya da daha çok monoetilenik doymamış Monomerler, ve

(d) gerektiği takdirde, en azından iki etilenik doymamış çift bağı molekül içerisinde içeren bir ya da daha çok bileşik

ve sonra amino grupları oluşturularak monomerlerin (I) polimer içine polimerize edilmiş ünitelerinin kısmen ya da tamamen hidrolizi suretiyle elde edilmekte olup, içerisinde kopolimer içerisinde amino gruplarının oranı asit gruplarını içeren mono etilenik

doymamış monomerlerin ünitelerinin oranından en azından % 10 mol fazladır.

(a) grubunun monomerleri için örnekler yukarıda bahsedilmiş olanlardır.

(b) grubunun monomerleri olarak özellikle 3 ila 8 karbon atomuna sahip olan monoetilenik doymamış karbon asitleri ve bu karbon asitlerin suda çözünür tuzları söz

5 konusu olur. Monomerlerin bu grupları arasında örneğin Akрил asit, Metakril asit, Dimetakril asit, Etakril asit, Malein asit, Fumar asit, itakon asit, sitrakon asit, Metilen malon asit, Alil asetik asit, Vinil asetik asit ve Kroton asit bulunur. (b) grubunun monomerleri olarak ayrıca sulfon grubu içerikli monomerler örn. Vinil sulfon asit, Akrilamito-2-metil -propansulfon asit ve Stirok sulfon asit ve Vinil fosfon asit bulunur. Bu

10 grubun monomerleri tek başına ya da birbirleri ile karışım içerisinde, kısmen ya da tamamen nötralize edilmiş formda kopolimerizasyonda kullanılabilir. Nötralizasyon için örneğin Alkali metal- ya da Toprak alkali metal bazlar, Amonyak, Aminler ve/ veya Alkanolaminler kullanılır. Bunun için örnekler şunlardır Sodyum hidroksit çözeltisi, Potasyum hidroksit çözeltisi, Soda, Potasyum karbonat, Sodyum hidrojen karbonat,

15 Magnezyum oksit, Kalsiyum hidroksit, Kalsiyum oksit, Trietanolamin, Etanolamin, Morfolin, Dietilen triamin ya da Tetraetilen pentamin. (b) grubunun monomerleri kopolimerizasyonda tercihen kısmen nötralize edilmiş formda kullanılır.

Kopolimerler modifikasyon için gerektiği takdirde (c) grubunun monomerlerini polimerize edilmiş formda içerebilirler. Bu monomerler için örnekler (c) grubunun

20 yukarıda bahsedilmiş olan monomerleridir.

Molekül içerisinde en azından iki etilenik doymamış çift bağı içeren bileşikler olarak örneğin yukarıda bahsedilen monomerler (d) uygundur.

(d) grubunun en azından bir monomeri kopolimerizasyonda kullanılacak olursa, bu durumda kullanılan miktar % 2 mola kadar, örneğin % 0,001 ila 1 Mol'dür.

25 Yukarıda tarif edilmiş olan Vinil amin ünitelerini içeren katyonik homo ve kopolimerlerin üretimi çözelti polimerizasyonu, çökeltme polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu ya da emülsiyon polimerizasyonu vasıtası ile meydana gelebilir. Sulu maddeler içindeki çözelti polimerizasyonu tercih edilir. Uygun sulu maddeler su ve sudan ve en azından bir su ile karıştırılabilir çözücü maddeden, örneğin alkol, örn.

30 metanol, etanol, n- propanol ya da isopropanolden meydana gelen karışımlar tercih edilir.

Monomerlerin kopolimerizasyonu bilinen şekilde radikalik polimerizasyon inisyatörlerinin mevcudiyetinde ve gerektiği takdirde polimerizasyon regülatörlerinin mevcudiyetinde meydana gelir, bkz. EP-B 672 212, Sayfa 4, satır 13 - 37 ya da EP-A 438 744, Sayfa 2, satır 26 ila sayfa 8, satır 18.

5 Kopolimerlerin hidrolizi asitlerin ya da bazların mevcudiyetinde ya da enzimatik olarak da uygulanabilir. Asitler ile hidrolizde vinil karbon asit amit ünitelerinden meydana gelen vinil amin grupları tuz formunda da mevcuttur. Vinil karbon asit amit kopolimerlerinin hidrolizi EP-A 0 438 744 sayılı belgede, Sayfa 8, satır 20 ila Sayfa 10, satır 3'de ayrıntılı olarak tarif edilmiştir. Bu belgede belirtilmiş olan
10 uygulamalar buluşa uygun kullanılan vinil amin ünitelerini içeren, bir katyonik genel yüze sahip olan saf katyonik ve/ veya amfoter polimerler için de geçerlidir. Vinil amin ünitelerini içeren katyonik polimerler serbest bazlar formunda da kullanılabilirler. Bu tip polimerler örneğin vinil karbon asit ünitelerini içeren, bazlara sahip olan polimerlerin hidrolizinde de ortaya çıkarlar.

15 Vinil amin ünitelerini içeren katyonik polimerler örneğin (H. Fikentscher'e göre % 5'lik sulu sodyum klorit çözeltisi içinde pH 7'de, ağırlıkça % 0,5'lik bir polimer konsantrasyonunda ve 25 °C'lik bir sıcaklıkta tespit edilerek) 20 ila 250, tercihen 50 ila 150 arasında K değerlerine sahiptirler.

Vinil amin ünitelerini içeren katyonik polimerler olarak ayrıca, akril amitin ya da
20 metakril amitin sulu madde içerisinde sodyum hidroksit çözeltisi ve sodyum hipoklorit çözeltisi mevcudiyetinde homo ya da kopolimerlerinin Hofmann ayrışması suretiyle ve sonra da bir asidin mevcudiyetinde reaksiyon ürünlerinin karbamat gruplarının dekarboksilasyonu vasıtası ile elde edilen reaksiyon ürünleri söz konusu olur. Bu tip polimerler örneğin EP-A 0 377 313 ve WO 2006/075115 sayılı belgelerden
25 bilinmektedirler. Vinil amin grubu içeren polimerlerin üretimi örneğin WO 2006/075115 sayılı belgede, Sayfa 4, satır 25 ila Sayfa 10, satır 22'de ve sayfa 13 ve 14'teki örneklerde ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Burada belirtilmiş olan bilgiler Hofmann ayrışması suretiyle üretilmiş olan vinil amin ünitelerini içeren katyonik polimerlerin karakterizasyonu için geçerlidirler.

30 Burada Akrilamit- ve/ veya Metakrilamit ünitelerini içeren polimerlerden başlanır. Burada Akrilamit ve Metakrilamitin homopolimerleri ya da kopolimerleri söz konusudur. Komonomerler olarak örneğin Dialkil aminoalkil (met)akrilamitler,

Dialilamin, Metil diallilamin ve aminlerin tuzları ve kuaternize edilmiş aminler söz konusu olur. Ayrıca komonomerler olarak Dimetil diallil amonyum tuzları, Akrilamito propiltrimetil - amonyum klorit ve/ veya Metakrilamito propil trimetil amonyum klorit, N-Vinil formamit, N-Vinil asetamit, N-Vinil pirrolidon, Vinil asetat ve Akril asit - ve Metakril asit ester söz konusu olur. Komonomerler gerektiği takdirde aniyonik monomerler, örn Akril asit, Metakril asit, Malein asitanhidrit, Malein asit, itakon asit, Akrilamitometil propansulfon asit, metalil sulfon asit ve Vinil sulfon asit ve de bahsedilen asit monomerlerin Alkali metal-, Toprak alkali metal- ve amonyum tuzları söz konusu olup, içerisinde bu monomerlerin % 5 mol'den fazlası polimerizasyonda kullanılır. Suda çözünen monomerlerin miktarı polimerizasyon sırasında, meydana gelen polimerlerin su içinde çözünür olacakları şekilde seçilir.

Komonomerler gerektiği takdirde çapraz bağlayıcılar da kullanılabilir, örneğin molekül içerisinde en azından iki çift bağı içeren etilenik doymamış monomerler, örn. Trialliamin, Metilen bisakrilamit, Etilen glikol diakrilat, Etilen glikol dimetakrilat, Polietilen glikol dimetakrilat, Trialilamin ve Trimetilol trimetakrilat. Bir çapraz bağlayıcı kullanıldığında, bu durumda kullanılan miktarlar örneğin 5 ila 5000 ppm'dir. Monomerlerin polimerizasyonu tüm bilinen metotlara göre meydana gelebilir, örneğin radikalik başlatılan çözelti polimerizasyonu, çökeltme polimerizasyonu ya da süspansiyon polimerizasyonu gibi. Burada gerektiği takdirde bilinen polimerizasyon regülatörlerinin mevcudiyetinde çalışılabilir.

Hofmann- ayrışmasında örneğin ağırlıkça % 20 ila 40 sulu çözeltilerden, en azından akril amit- ve/ veya metakril amit ünitelerini içeren en azından bir polimerden yola çıkılır. Alkali metal hipokloritin (Met)akrilamit ünitelerine polimer içerisindeki oranı polimer içerisinde amin gruplarının meydana gelen içeriği için ölçü teşkil eder. Alkali metal hidroksitin alkali metal hipoklorite olan molar oranı örneğin 2 ila 6 arasında, tercihen 2 ila 5 arasındadır. Ayrıştırılmış polimer içinde belirli bir amin grubu içeriği için polimerin ayrışması için gerekli olan Alkali metalhidroksit miktarı hesaplanır.

Polimerin Hofmann- ayrışması, oluşan amin gruplarının başlangıç polimerlerinin amit grupları ile bir yan reaksiyonunun önlenmesi için, örneğin 0 °C ila 45 °C, tercihen 10 °C ila 20 °C arasındaki sıcaklıklarda stabilizatör olarak kuaterner amonyum tuzlarının mevcudiyetinde meydana gelir. Alkali hidroksit çözeltisi/Alkali metal hipoklorit ile reaksiyonun sona ermesinden sonra sulu reaksiyon çözeltisi, içerisinde reaksiyon ürününün dekarboksiasyonu için bir asidin önceden yerleştirilmiş olduğu bir reaktörün

içine iletilir. Vinil amin ünitelerini içeren reaksiyon ürününün pH değeri 2 ile 7 arasında bir değere ayarlanır. Vinil amin ünitelerini içeren ayrıştırma ürünün konsantrasyonu örneğin ağırlıkça % 3,5'den fazladır, çoğunlukla da ağırlıkça % 4,5'in üzerindedir. Sulu polimer çözeltileri örneğin bir ultrafiltrasyon yardımı ile konsantrasyonlanabilirler.

- 5 Vinil amin ünitelerini içeren Polimer (A) buluşa uygun kağıdın üretilmesi için örneğin, kuru kağıt hamuruna göre ağırlıkça % 0,25 ile 5, tercihen ağırlıkça % 0,5 ile 1,5, özellikle tercihen ağırlıkça % 1 ile 1,5 miktarlarında kullanılır.

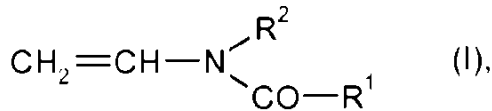
Polimer aniyonik bileşikler suda çözünürler. Su içinde çözünürlük normal koşullar altında (20 °C, 1013 mbar) ve pH 7,0'de örneğin en azından ağırlıkça % 5, tercihen en azından ağırlıkça % 10'dur.

Polimer aniyonik bileşikler asit gruplarını taşırlar. Polimer aniyonik bileşiklerin (karşı iyon olmadan) yük yoğunluğu en azından -1,0 meq/g'dir ve tercihen -4 ile -10 meq/g arasında bulunur.

Polimer aniyonik bileşiğin ortalama mol kütlesi (Mw) örneğin 30000 Dalton ile 10 Milyon Dalton, tercihen 100 000 Dalton ile 1 Milyon Dalton arasındadır. Bu polimerler örneğin (H. Fikentscher'e göre % 5'lik sulu sodyum klorit çözeltisi içinde pH 7'de, ağırlıkça % 0,5'lik bir polimer konsantrasyonunda ve 25 °C'lik bir sıcaklıkta tespit edilerek) 20 ile 250, tercihen 50 ile 150 arasında K değerlerine sahiptirler.

Polimer aniyonik bileşik, aşağıdakileri içeren, tercihen aşağıdakilerden meydana gelen bir monomer karışımının kopolimerizasyonu vasıtası ile elde edilir:

- (a) aşağıdaki formülün bir N-Vinil karbon asit amiti ve akril amit arasından seçilmiş olan en azından bir monomer



içerisinde R¹, R² = H ya da C₁- ile C₆-Alkil anlamını taşır,

- 25 (b) asit gruplarını içeren en azından bir monoetenik doymamış Monomer ve/ veya bunun Alkali metal-, Toprak alkali metal- ya da amonyum tuzları ve

(c) gerektiği takdirde, (a) ve (b) monomerlerinden farklı olan bir ya da daha çok monoetenik doymamış Monomer, ve

(d) gerektiği takdirde, en azından iki etilenik doymamış çift bağı molekül içerisinde içeren bir ya da daha çok bileşik.

(a) ve (b) ya da (a), (b) ve (c) monomerleri bir bileşik (d) mevcudiyetinde kopolimerize edilirse, dallandırılmış kopolimerler elde edilir. Burada miktar oranları ve reaksiyon koşulları, suda çözünür polimerlerin halen içerilmiş olacağı şekilde seçilir. Belirli koşullar altında bunun için, polimerizasyon regülatörlerinin kullanılması gerekli olabilir. Tioller, sec. Alkoller, sülfidler, fosfitler, hipofosfitler, tioasitler, aldehitler vs. gibi tüm bilinen regülatörler kullanılabilir (daha fazla bilgi için bkz. örn. EP-A 438 744, Sayfa 5, satır 7 - 12).

10 Dallandırılmış kopolimerler örneğin aşağıdakileri içerir:

(a) formül I'in % 10 ila 95 mol ünitesi,

(b) asit grubu içeren monoetilenik doymamış Monomerlerin ve/ veya bunların Alkali metal-, Toprak alkali metal-ya da Amonyum tuzlarının % 5 ila 90 mol üniteleri,

15 (a) ve (b) monomerlerinden farklı olan en azından bir monoetilenik doymamış Monomerin % 0 ila 30 Mol ünitesi, ve

(d) en azından iki etil etilenik doymamış çift bağ ile polimerize edilmiş olan en azından bir bileşiğin % 0 ila 2 mol, tercihen % 0,001 ila 1 mol üniteleri.

(a) grubunun monomerleri için örnekler katyonik vinil amin ünitelerini içeren polimerlerin üretimi için bahsedilen monomerlerdir (a).

20 Ayrıca monomer (a) olarak akrilamid uygundur.

(b) grubunun monomerleri olarak özellikle yukarıda vinil amin ünitelerini içeren katyonik polimerlerin üretimi için kullanılan monomerler (b) söz konusu olur.

25 Kopolimerler modifikasyon için (c) grubunun monomerlerini polimerize edilmiş formda içerebilirler, örneğin etilenik doymamış C₃- ila C₅- karbon asitlerin esterleri, örn. Metil akrilat, Etil akrilat, n-Bütilakrilat, Isobütilakrilat, Isobütil metakrilat, Metil metakrilat, Etil metakrilat ve Vinil ester örn. Vinil asetat ya da Vinil propionat, ya da diğer monomerler, örn. N-Vinil pirrolidon, N-Vinil imidazol.

(d) grubunun monomerleri olarak yukarıda vinil amin ünitelerini içeren katyonik polimerler için kullanılan monomerler (d) uygundur.

30 Monomerlerin polimerizasyonu bilinen şekilde radikalik polimerizasyon inisyatörlerinin

mevcudiyetinde ve gerektiği takdirde polimerizasyon regülatörlerinin mevcudiyetinde meydana gelir, bkz. EP-B 672 212, Sayfa 4, satır 13 - 37 ya da EP-A 438 744, Sayfa 2, satır 26 ila Sayfa 8, satır 18.

5 Tercihen polimer aniyonik bileşik olarak, aşağıdakilerin kopolimerizasyonu vasıtası ile elde edilebilen bir aniyonik kopolimer kullanılır:

(a1) N-Vinil formamit,

(b1) Akril asit, Metakril asit ve akril asidin ya da metakril asidin alkali ya da amonyum tuzları arasından seçilmiş olan en azından bir monomer, ve

10 (c1) gerektiği takdirde, (a) ve (b) gruplarının monomerlerinden farklı olan bir ya daha çok monoetilenik doymamış Monomerler.

Polimer aniyonik bileşik örneğinin aşağıdakileri içerir:

(a) formül I'in % 10 ila 95 mol üniteleri,

15 (b) molekül içerisinde 3 ila 8 karbon asidine sahip olan bir monoetilenik doymamış karbon asidin ve/ veya bunun alkali metal tuzları, toprak alkali metal tuzları ya da amonyum tuzlarının % 5 ila 90 mol üniteleri, ve

(c) (a) ve (b) gruplarının monomerlerinden farklı olan en azından bir monoetilenik doymamış monomerlerin % 0 ila 30 mol üniteleri.

Polimer aniyonik bileşik olarak tercihen, aşağıdakilerin kopolimerizasyonu vasıtası ile elde edilen bir aniyonik kopolimer kullanılır:

20 (a2) % 50 ila 90 mol N-Vinil formamit,

(b2) Akril asit, Metakril asit ve akril asit ya da metakril asidin alkali ya da Amonyum tuzları arasından seçilmiş olan en azından bir monomerin % 10 ila % 50 molü

25 (c2) (a) (b) gruplarının monomerlerinden farklı olan % 0 ila 30 mol en azından bir monoetilenik doymamış Monomer.

Ozellikle tercihen polimer aniyonik bileşik olarak akril amitin aniyonik kopolimerleri kullanılır.

Tercihen, polimer aniyonik bileşik olarak, aşağıdakileri içeren, tercihen aşağıdakilerden meydana gelen bir monomer karışımının kopolimerizasyonu vasıtası ile elde edilebilir 30 olan kopolimerler kullanılır:

(a1) Akrilamit

(b1) Akril asit, Metakril asit ve/ veya akril asit ya da metakril asidin Alkali- ya da Amonyum tuzları ve

5 (c1) (a) ve (b) monomerlerinden farklı olan bir gerektiği takdirde bir ya da daha çok monoetilenik doymamış Monomerler.

Polimer aniyonik bileşik örneğin aşağıdakileri içerir:

(a) % 10 ila 95 mol ünite Akrilamit

10 (b) % 5 ila 90 mol ünite, molekül içerisinde 3 ila 8 karbon atomunu içeren bir monoetilenik doymamış karbon asit, ve/ veya bunların Alkali metal-, Toprak alkali metal- ya da amonyum tuzları ve

(c) (a) ve (b) gruplarının monomerlerinden farklı olan % 0 ila 30 mol ünite en azından bir monoetilenik doymamış Monomer.

15 Özellikle tercihen polimer aniyonik bileşik olarak akril amidin, akril asit, metakril asit ve akril- ya da metakril asidin Alkali- ya da Amonyum tuzları, tercihen akril aside sahip olan Akrilamit arasından seçilmiş olan bir bileşik ile birlikte aniyonik kopolimeri kullanılır.

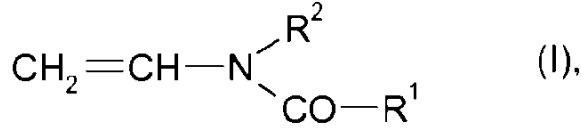
20 Bu aniyonik kopolimerler genel olarak en azından ağırlıkça % 30, tercih edilen şekilde en azından ağırlıkça % 40, ve özellikle tercih edilen şekilde en azından ağırlıkça % 50 ve genel olarak en fazla ağırlıkça % 90, tercihen en fazla ağırlıkça % 85, ve özellikle tercih edilen şekilde en fazla ağırlıkça % 80 Akrilamiti, monomerin toplam ağırlığına göre polimerize edilmiş olarak içerir.

25 Bu aniyonik kopolimerler, monomerlerin toplam ağırlığına göre, genel olarak en azından ağırlıkça % 70, tercih edilen şekilde en azından ağırlıkça % 60 ve özellikle tercih edilen şekilde en azından ağırlıkça % 40 ve genel olarak en fazla ağırlıkça % 10, tercihen en fazla ağırlıkça % 15 ve özellikle tercih edilen şekilde en fazla ağırlıkça % 20, Akril asit, Metakril asit ve bunların Alkali- ya da Amonyum tuzları, tercihen akril asit arasından seçilmiş olan bir bileşiği polimerize edilmiş olarak içerir.

Ozellikle tercihen polimer aniyonik bileşik olarak 70/30'luk akril amit/ akril asit mol oranına sahip olan akril amit/ akril asit kopolimerleri tercih edilir.

30 Polimer aniyonik bileşik olarak, aşağıdakilerin kopolimerize edilmesi suretiyle elde edilebilen, aniyonik toplam yüke sahip olan amfoter kopolimerler de söz konusu olur:

- (a) aşağıdaki formülün bir N- vinil karbon asit amiti ve akril amit arasından seçilmiş olan en azından bir monomer olup;



içerisinde $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ ya da C_1 - ila C_6 -Alkil anlamını taşır,

- 5 (b) molekül içerisinde 3 ila 8 karbon atomuna sahip olan en azından bir monoetilenik doymamış karbon asit ve/ veya bunun Alkali metal-, Toprak alkali metal- ya da Amonyum tuzları ve gerektiği takdirde
- (c) (a) ve (b) monomerlerinden farklı olan diğer monoetilenik doymamış monomerler, ve gerektiği takdirde
- 10 (d) molekül içerisinde en azından iki etilenik doymamış çift bağı içeren bileşikler, ve sonra $-\text{CO}-\text{R}^1$ gruplarının kopolimer içerisinde polimerize edilmiş formül I monomerlerinin, amino grubu oluşturularak kısmen ayrılması olup, içerisinde kopolimer içerisinde amino gruplarının içeriği, monomerlerin (b) polimerize edilmiş asit grupları altındaki en azından % 5 moldür. N-Vinil karbon asitamit polimerlerinin hidrolizinde,
- 15 içerisinde vinil amin ünitelerinin bir bitişik vinil formamit ünitesi ile reaksiyona girdiği bir sekonder reaksiyon içerisinde amit üniteleri meydana gelir. Aşağıda amfoter kopolimerlerinin vinil amin ünitelerinin bilgisi her zaman vinil amin ünitelerinin ve amit ünitelerinin toplamı anlamını taşır.

Bu şekilde elde edilmiş olan amfoter bileşikler örneğinin aşağıdakileri içerir:

- 20 (a) % 10 ila 95 mol formül I'in mol üniteleri
- (b) bir asit grubu içeren monoetilenik doymamış monomerlerin ve/ veya bunların alkali metal-, toprak alkali metal- ya da amonyum tuzlarını % 5 ila 90 mol üniteleri,
- (c) % 0 ila 30 mol, (a) ve (b) monomerlerinden farklı olan en azından bir monoetilenik doymamış monomer,
- 25 (d) % 0 ila 2 mol ünite en azından iki etilenik doymamış çift bağa sahip olan bileşik, ve
- (e) % 0 ila 42 mol vinil amin ünitelerini içine polimerize edilmiş olarak içermekte

olup, içerisinde kopolimer içinde amino gruplarının içeriği, polimerize edilmiş asit gruplarını içeren monomerlerin (b) içeriğinin en azından % 5 mol altındadır.

Aniyonik kopolimerin hidrolizi asitlerin ya da bazların mevcudiyetinde ya da enzimatik olarak da uygulanabilir. Asitler ile hidrolizde vinil karbon asit amit ünitelerinden meydana gelen vinil amin grupları tuz formunda mevcuttur. Vinil karbon asit amit kopolimerlerinin hidrolizi EP-A 438 744, Sayfa 8, satır 20 ila Sayfa 10, satır 3'te ayrıntılı olarak tarif edilmiştir. Orada belirtilmiş olan ifadeler buluşa uygun kullanılan amfoter polimerlerinin üretimi için de uygun olarak geçerlidirler.

Polimer aniyonik bileşik buluşa uygun metotta, kuru kağıt hamuruna göre, örneğin 10 ağırlıkça % 0,01 ila 2,0, tercihen ağırlıkça % 0,05 ila 1,0, özellikle ağırlıkça % 0,1 ila 0,5 miktarında kullanılır. Vinil amin ünitelerini içeren katyonik polimerin polimer aniyonik bileşiğe olan ağırlık oranı polimer aniyonik bileşiminin kullanımın tercih edilen durumunda örneğin 3 : 1 ila 1 : 3 ve tercihen 1 : 1'dir.

Buluşa uygun metotta tercihen önce Vinil amin ünitelerini içeren katyonik polimer 15 kağıt hamuruna dozajlanır. Vinil amin ünitelerini içeren katyonik polimerin ilave edilmesi bu sırada koyu maddeye (elyaf konsantrasyonu >15 g/l, örn. 25 ila 40 g/l ila 60 g/l'ye) ya da tercihen bir ince maddeye (elyaf konsantrasyonu <15 g/l, örneğin 5 ila 12 g/l) meydana gelebilir. Besleme yeri tercihen eleklerin önünde bulunur, fakat bir ayırma kademesi ve bir ekran arasında ya da bundan sonra da bulunabilir.

Polimer aniyonik bileşik çoğunlukla vinil amin ünitelerini içeren katyonik polimerin 20 ilave edilmesinden sonra kağıt hamuruna ilave edilir, fakat aynı zamanda da, ya da vinil amin ünitelerini içeren katyonik polimerden ayrı olarak da kağıt hamuruna dozajlanabilir. Ayrıca önce aniyonik ve sonra da katyonik komponentlerin ilave edilmesi de mümkündür.

Vinil amin ünitelerini içeren katyonik polimerin ya da polimer aniyonik bileşiğin bir saf 25 elyaf üzerinde ya da kağıt hamuru üzerinde etki süresi, yaprak oluşumuna kadar dozajlamadan sonra örneğin 0,5 Saniye ila 2 Saat, tercihen 1,0 Saniye ila 15 dakika, özellikle tercihen 2 ila 20 Saniye arasındadır.

Vinil amin ünitelerini içeren katyonik polimerlere ve polimer aniyonik bileşiğe ilave 30 olarak kağıt hamuruna, normalde 5 ila 15 g/l'lik bir elyaf konsantrasyonunda gerektiği takdirde bilinen kağıt yardımcı maddeleri ilave edilerek karıştırılabilir. Konvansiyonel kağıt yardımcı maddeleri örneğin tutkallama maddeleri, ıslak katılaştırma maddeleri,

katyonik ya da sentetik polimerler bazında aniyonik retensiyon maddeleri ve dual sistemler, su giderici maddeler, optik ağartıcılar, köpük gidericiler, biyositler ve kağıt boyalarıdır. Bu konvansiyonel kağıt katkıları bilinen miktarlarda kullanılırlar.

5 Tutkallama maddeleri olarak Alkil ketendimerler (AKD), Alkenil bernstein asit anhidritler (ASA) ve reçiye tutkalı söz konusu olabilir.

Retensiyon maddeleri olarak örneğin aniyonik mikro partiküller (kolloidal silisil asit, Bentonit), aniyonik poliakrilamitler, katyonik polaklir amitler, katyonik nişasta, katyonik polietilen imin ya da katyonik polivinil amin söz konusu olur. Ayrıca bunun dışında bunların her türlü kombinasyonu da düşünülebilir, örneğin, bir katyonik polimerin bir
10 aniyonik mikro partikül ile ya da bir aniyonik polimerin bir katyonik mikro partikül ile birlikte oluşturduğu dual istemler de düşünülebilir. Yüksek bir dolgu maddesi retensiyonunun elde edilmesi için, bu tip retensiyon maddelerinin ilave edilmesi tavsiye edilir, örneğin koyu maddeye ya da ince maddeye de ilave edilebilir.

Buluşa göre kağıt hamurunun işlenmesinden ve suyun giderilmesinden sonra elde
15 edilen kağıt tabakası ağırlıkça % 0,1 ila 3, kuru kağıt hamuruna göre, en azından nişasta ile işlem görür.

Nişasta tipleri olarak patates nişastası, buğday nişastası, mısır nişastası, pirinç nişastası ya da tapioka nişastası söz konusu olabilirken, içerisinde patates nişastası tercih edilir. Aynı şekilde hidroksi etil ya da hidroksi propil nişastaları gibi kimyasal
20 modifiye edilmiş nişastalar da kullanılabilir, ya da örneğin fosfat nişastası gibi kuaterner amonyum gruplarını içeren katyonize edilmiş nişastalar da kullanılabilmekte olup. içerisinde DS = 0,01 ila 0,2 arasında bir substitusyon derecesi tercih edilir. Substitusyon derecesi (DS) burada, glikoz üniteleri başına ortalama olarak nişasta içerisinde içerilmiş olan katyonik grupların sayısını verir. Özellikle, hem
25 kuaterner amonyum gruplarını hem de karboksilat ve/ veya fosfat grupları gibi aniyonik grupları içeren ve de gerektiği takdirde kimyasal olarak modifiye de edilmiş olabilen amfoter nişastalar tercih edilir, örneğin hidroksi alkile edilmiş ya da alkil esterlenmiş olabilir. Nişastalar tek tek ya da kendi aralarında istenen karışımlar içerisinde kullanılabilirler.

30 Tercihen bir açılmış (ayrıştırılmış) nişasta kullanılır. Tamamen açılmış nişastalarda nişasta çekirdekleri tamamen patlatılmış olup, içerisinde nişasta moleküler dispers formda mevcuttur. Bir ayrıştırılmış nişastanın ortalama mol kütleleri (M_w) örneğin 0,6

milyon ila 8 Milyon Dalton arasında, tercihen 1 ila 5 Milyon Dalton arasında, özellikle tercihen de 1,5 ila 4 Milyon Dalton arasında bulunur.

Ayrışma burada termik olarak meydana gelebilirken, bu da normal olarak pişmiş nişasta olarak anlaşılır. Ayrıca ayrışma enzimatik olarak da meydana gelebilir.

- 5 Nihayet ayrışma oksidatif olarak da meydana gelebilir. Özellikle bir enzimatik ayrıştırılmış nişasta kullanılır.

Kaplama bir film ve/ veya tutkal presinde ya da bir temassız uygulama metoduna göre bir püskürtme sütunu ya da perde sürme metodu vasıtası ile meydana gelir.

- 10 Kaplama bir rakle ya da bir enjektör vasıtası ile meydana gelebilir. Kağıt yaprağı uygulama anında tercihen ağırlıkça % ≤ 60 'lık bir su içeriğine sahiptir.

Buluşa uygun elde edilmiş kağıt tabakasından bilinen metotlara göre bir oluklu mukavva karton üretilir. Burada hem oluklu orta kağıt tabakası hem de bir ya da iki örtü kağıt tabakası buluşa uygun üretilmiş bir kağıt tabakası olabilir. Tercihen tüm üç kağıt tabakası da buluşa uygun metoda göre üretilmiştir.

- 15 Buluşa uygun üretilmiş oluklu mukavva karton da yine mevcut buluşun konusudur. Buluşa uygun oluklu mukavva karton ambalaj kutularının üretimi için çok uygundur. Ambalaj kutularının üretimi bilinen metotlara göre ve bilinen makineler vasıtası ile meydana gelir.

- 20 Buluşa uygun metot iyileştirilmiş mukavvete sahip olan oluklu mukavva için bunun ambalaj kutularının üretimi için kullanımı için uygundur. Belirli bir sınırlı yüklenmesine dayanması gereken ambalajlar için oluklu mukavvanın aynı kullanımında, bilinen oluklu mukavva kartonunda gerekli olan gramaja göre gerekli olan azaltılmış gramaja sahip olan buluşa uygun oluklu mukavva kartonunun üretimi için kullanılması mümkündür. Ayrıca buluşa uygun oluklu mukavva kartonu aynı gramajda bu şekilde
25 üretilmiş olan ambalaj kutularının, bilinen oluklu mukavva kartonundan üretilmiş olan ambalaj kutularına göre bir yükseltilmiş yüklenmesine sahiptir.

Örnekler

Aşağıdaki örnekler mevcut buluşu daha yakından açıklamaktadır. Örneklerdeki ağırlık yüzdeleri, başka bir şekilde belirtilmediği takdirde yüzdelerdir.

- 30 Polimerlerin K değeri Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58-64 ve 71-74 (1932)'ye göre 20 °C'lik bir sıcaklıkta ağırlıkça % 5'lik sulu sodyum klorit çözeltisi

içerisinde 7 pH değerinde ve % 0,5'lik bir polimer konsantrasyonunda tespit edilmiştir. Burada $K = k \cdot 1000$ anlamını taşır.

Orneklerde ve karşılaştırma örneklerinde aşağıdaki polimerler kullanılmıştır.

Polimer (A)

- 5 90 K değerine sahip olan kısmi hidrolize edilmiş Polivinil formamit (Hidroliz derecesi % 30).

Polimer (B)

Monomer bileşiminin aniyonik polimeri % 70 mol Akrilamit ve % 30 Akril asit olup, bu da 800 000 g/mol'lük bir M_w 'ye - 3,8 meq/g'lık bir aniyonik yük yoğunluğuna sahiptir.

- 10 Nişasta çözeltisi üretimi:

Daha önce enzimatik olarak ayrıştırılmış olan, Merizet® 120 (Firma Tate & Lyle), ticari markasına sahip olan bir mısır nişastası kullanılmıştır. Merizet 120'nin bir % 12 bulamacı (Slurry) 65 °C'ye ısıtılmış su içinde 1000 L'lik bir kap içinde karıştırılarak üretilmiştir ve Novozyme firmasının % 0,012 Enzim 120 PL ürünü ilave edilmiştir. 20 dakika sonra 100 ml Asetik asit nişasta çözeltisinin içine, nişasta ayrışmasının termine edilmesi için dozajlanmıştır. Nişasta çözeltisi 1000 RPM'de (mil 2) 55 mPas'lık bir viskozitesine sahiptir.

Yardımcı madde olarak kullanılan diğer bileşikler:

- 20 Retensiyon maddesi: Polivinil formamit (% 20'lik bir hidroliz derecesi), 160 K değerinde ve 25 mmol / 100 g'lük bir katyonik yük yoğunluğunda.

Basoplast® 450 P: bir aniyonik yüzey tutkallama maddesinin ağırlıkça % 30 çözeltisi (Firma BASF SE)

Kağıt hamurunun önceden işlenmesi

- 25 % 100 atık kağıttan bir kağıt (türlerin karışımı: 1.02, 1.04, 4.01) içme suyu ile % 4'lük bir madde yoğunluğunda bir selüloz içinde daldırılmadan açılmıştır ve bir Refiner içerisinde 40 ° SR'lik bir öğütme derecesinde öğütülmüştür. Bu madde sonra içme suyu ile % 0,8'lik bir madde yoğunluğuna inceltilmiştir.

Su giderme testi

- 30 Orneklerde ve karşılaştırma örneklerinde yukarıda tarif edilmiş olan kağıt hamurunun 1'er litresi kullanılmış ve her biri arka arkaya tabloda belirtilmiş olan suda çözünür

polimerler ile karıştırma suretiyle karıştırılmışlardır ve ondan sonra bir Schopper-Riegler- su giderme test edicisi yardımı ile suyu giderilmiş olup, içerisinde 600 ml'nin akış miktarı (filtrat) süresi saniye olarak belirlenmiştir. Kağıt için kuru katılaştırma maddesi olarak test edilmiş olan polimer A ve Polimer B'nin konsantrasyonunun her biri % 1'dir.

5 ölçüm sonuçları tabloda belirtilmiştir.

Ham kağıt üretimi ve işlenmesi

Örneklerde ve karşılaştırma örneklerinde yukarıda tarif edilmiş olan kağıt hamuru karıştırılarak tablo 1'de belirtilmiş olan polimerler arka arkaya ilave edilmiştir. Burada polimerlerin (katı) kullanılan miktarı (ağırlıkça kısım), ağırlıkça 100 kısım atık kağıda (katı) göre belirtilmiştir.

10

Polimerlerin (Vinil amin ünitelerini içeren katyonik Polimer, aniyonik bileşiğin polimeri, ve retensiyon maddesi) dozajlanması burada ağırlıkça % 1'lik sulu çözelti formunda kağıt hamuruna ilave etme suretiyle meydana gelmiştir. Kağıt hamurunun pH değeri sabit olarak pH 7'de tutulmuştur. (% 5'lik sülfürik asit vasıtası ile).

15

Polimerin kağıt hamuruna son ilave edilmesinden sonra 2 m genişliğinde ve 5000 m uzunluğunda ve 133 g/m² 'lik bir yüzey ağırlığına sahip olan ham kağıtlar Voith firmasının bir uzun elek kağıt makinesinin üzerinde üretilmiştir. Ham kağıt bir tutkal presi vasıtası ile nişasta çözeltisinden ve tutkallama maddesinden oluşan bir formülasyon ile 2,5 ila 7 g/m² arasında farklı uygulama miktarları ile işlenmiştir.

20

İşlenmiş kağıt sonra kontak kurutucuları ile % 5'lik bir kağıt nemine kurutulmuştur.

Aşağıda tablo 1'de özetlenmiş olan Testliner (TL koruyucu tabaka) ve oluklu mukavva ham kağıtları (FL - Fluting) üretilmiştir.

Polimer ile işlenmiş kağıt hamuru su giderme testinde SR 40'lık bir Shopper Riegler-değerini vermiştir.

25

Ham kağıtların kullanım tekniği testi

Kağıdın test edilmesinden önce bu 24 saat % 50 hava neminde depolanmış ve aşağıdaki mukavemet testleri uygulanmıştır:

- Berst basıncı DIN ISO 2758'e göre (600 kPa'ya kadar) ve DIN ISO 2759 (600 kPa üzerinde)

30

- SCT, DIN 54518'e göre (Shortspan compression test)

- CMT, DIN EN 23035'e göre (Corona medium test)

Tablo 1: Testlinler ya da oluklu mukavva kağıtlarının spesifikasyonu

Ornek	Poiimer A ağırlıkça kısımlar (kati)	Polimer B ağırlıkça kısımlar (kati)	Retensiyon maddesi ağırlıkça kısımlar (kati))	Nişasta (kati)/ Kağıt hamuru (kati) [kg/TON]	Tutkallama maddesi 0,15 ağırlıkça kısımlar	Yüzey [g/m2]	ağırlığı	Nişasta/ yüzey [g/m2]
RP 1 - TL n.e.	-	-	0,046	50 (ağırlıkça % 5)	Basoplast 450 P	140		7
RP2-FL n.e.	-	-	0,046	50 (ağırlıkça % 5)	-	140		7
RP 3 - TL n.e.	-	-	0,046	20 (ağırlıkça % 2)	Basoplast 450 P	140		2,8
RP4-FL n.e.	-	-	0,046	20 (ağırlıkça % 2)	-	140		2,8
CM 1 - TL n.e.	1,3	-	0,023	50 (ağırlıkça % 5)	Basoplast 450 P	140		7
CM 1 -FL n.e.	1,3	-	0,023	50 (ağırlıkça % 5)	-	140		7
CM 2 - TL n.e.	2,34	1,75	0,023	50 (ağırlıkça % 5)	Basoplast 450 P	140		7
CM 2-FL n.e.	2,34	1,75	0,023	50 (ağırlıkça % 5)	-	140		7
CM 3 -TL	1,3	-	0,023	20 (ağırlıkça % 2)	Basoplast 450 P	140		2,8
CM 3-FL	1,3	-	0,023	20 (ağırlıkça % 2)	-	140		2,8
CM 4 -TL	2,34	1,75	0,023	20 (ağırlıkça % 2)	Basoplast 450 P	140		2,8
CM 4-FL	2,34	1,75	0,023	20 (ağırlıkça % 2)	-	140		2,8
CM 5 - TL n.e.	1,3	-	0,023	-	Basoplast 450 P	136		-
CM 5-FL n.e.	1,3	-	0,023	-	-	136		-
CM 6 - TL n.e.	2,34	1,75	0,023	-	Basoplast 450 P	136		-
CM 6-FL n.e.	2,34	1,75	0,023	-	-	136		-
n.e. buluşa uygun değil								

Oluklu mukavva üretimi

Oluklu ham kağıtlar (Fluting - FL) bir B oluğuna bir BHS karton makinesinin üzerinde üretilmiştir. Oluklu mukavva üretimi Cargill 208 B 7 tutkalı kullanılarak 125 m/dak'lık bir hızda ve kapak 2 ve kapak 2'nin 63 °C'lik bir yüzey sıcaklığında meydana gelmiştir.

- 5 Tutkalın uygulama ağırlığı 2,5 g/m²'dir. Deney başına 2500 m B oluk üretilmiştir. Oluklu mukavva iki kapak tabakasından (Testliner A ve Testliner B) ve sunun arasında bulunan oluktan meydana gelir.

- 10 Tablo 2'den yukarıda tarif edilmiş olan Testliner'lerinden ve oluklu ham kağıtlardan meydana gelen oluklu mukavvanın birleşimi görülebilir. Testliner'lar burada iki kez aynı koşullar altında üretilmişlerdir (Testliner -A ve Testliner -B).

Tablo 2: Oluklu mukavva için örnekler

Ornek	Oluklu mukavvanın bileşimi			Not ¹⁾
1 n.e.	RP 1 TL - A	RP 2 FL	RP 1 TL - B	ağırlıkça % 5 Nişasta
2 n.e.	RP 3 TL - A	RP 4 FL	RP 3 TL - B	ağırlıkça % 2 Nişasta
3 n.e.	CM 1 - TL - A	CM 1 - FL	CM 1 - TL - B	Polimer A ağırlıkça % 5 Nişasta
4 n.e.	CM 2 - TL - A	CM 2 - FL	CM 2 - TL - B	Polimer A Polimer B ağırlıkça % 5 Nişasta
5	CM 3 - TL - A	CM 3 - FL	CM 3 - TL - B	Polimer A ağırlıkça % 2 Nişasta
6	CM 4 - TL - A	CM 4 - FL	CM 4 - TL - B	Polimer A Polimer B ağırlıkça % 2 Nişasta
7 n.e.	CM 5 - TL - A	CM 5 - FL	CM 5 - TL - B	Polimer A ağırlıkça % 0 Nişasta
8 n.e.	CM 6 - TL - A	CM 6 - FL	CM 6 - TL - B	Polimer A Polimer B ağırlıkça % 0 Nişasta
n.e.: buluşa uygun değil				
¹⁾ Nişasta miktarı kağıt hamuruna (katı) göre nişasta (katı) anlamını taşır				

Fefco Standard Box (Fefco Standart Kutu) Üretimi

B oluklu mukavva, Meier firmasının bir hat içi çizici makine ve zımbalama makinesi içine 30 m/dak. ile 30 x 20 x 10 cm (Tip A), 40 x 30 x 20 cm (Tip B) ve 50 x 40 x 30 cm (Tip C) formatlarında Fefco standart kutuları şeklinde üretilmiştir.

- 15 Oluklu mukavvadan standart kutunun mukavemet testleri

Test edilecek olan örnek materyaller 23 °C'de ve % 50 görelî hava neminde ağırlık

sabitine kadar (en azından 24 saat) kondisyonlanmışlardır ve ondan sonra test edilmişlerdir. Numune ön hazırlığı standarda göre meydana gelmiştir. Yassı duran oluklu mukavva kutuları dikine konulmuştur ve taban ya da tavan ekleme parçaları yapışkanlı bant ile kapatılmıştır. ECT ve FCT için uygulama ölçümleri her biri 10 tek numunede (standartta uygun) meydana gelmiştir. Sonuç olarak 10 ölçümün ortalama değeri belirtilmiştir.

- Kenar daldırma direnci ECT, DIN EN ISO 3037'ye göre
- Yassı daldırma direnci FCT DIN EN ISO 3035'e göre

Oluklu mukavva kutularında:

- 10 - DIN 55440'e göre kutu daldırma direnci. BCT, kutu tipi A, B ve C için DIN standardına göre belirlenmiştir.

BCT'nin ölçümleri 10 kutuda standartta uygun olarak meydana gelmiştir. Sonuç olarak 10 ölçümden ortalama değer, ve buna ait olan standart sapma belirtilmiştir.

- 15 Tablo 3 işlem gören ham kağıtlara ve bundan üretilmiş olan oluklu kartona ait uygulama tekniği sonuçlarını gösterir. Burada işlenen ham kağıtlarda testliner değerleri söz konusudur.

Tablo 3

Örnek Katılaştırma maddesi ve Nişasta içeriği ¹⁾	SCT [kN*m ² /g]	CMT [N*m ² /g]	Burst [kPa*m ² /g]	BCT - N Typ A	BCT - N Typ B	BCT - N Typ C	ECT [kN/m]	FCT [kPa]
Örnek 1 n.e. % 100 Nişasta	1,85	1,69	2,29	2407	2398	2443	5,37	322
Örnek 2 n.e. ağırlıkça % 2 Nişasta	1,7	1,61	2,17	2128	2255	2399	4,87	326
Örn. 3 n.e. Polimer A ağırlıkça % 5 Nişasta	2	2,16	2,87	2707	2593	2669	6,06	448
Örnek 5 Polimer A ağırlıkça % 2 Nişasta	1,82	2,05	2,53	2128	2405	2439	5,88	411
Örnek 7, n.e. Polimer A % 0 Nişasta	1,9	2	2,59	2027	2151	2282	4,95	394
Örnek 4 n.e. Polimer A, Polimer B ağırlıkça % 5 Nişasta	2,05	2,38	2,9	2563	2520	2611	6,36	424
Örnek 6 Polimer A, Polimer B, ağırlıkça % 2 Nişasta	1,86	2,12	2,7	2408	2377	2439	5,59	438
Örnek 8 n.e. Polimer A, Polimer B, % 0 Nişasta	1,9	2,2	2,82	2262	2532	2402	5,95	474

n.e.: buluşa uygun değil

¹⁾ Nişasta miktarı kağıt hamuruna (katı) göre nişasta (katı) anlamını taşır

5 Tablo 3'den sonuçlardan görülebileceği üzere, Polimer A'nın Polimer B ile kombinasyonu içerisinde kullanımı (Ornek 6) ya da Polimer A (Ornek 5) aynı zamanda nişasta uygulama miktarının 50 kg/ton'dan 20 kg/tona düşürülmesi ile birlikte, tek başına katılaştırma maddesi olarak nişastanın kullanımındaki gibi bsenteri oluklu mukavva mukavemeti göstermiştir.