



(12) Patentskrift

(10) SE 532 570 C2

(21) Patentansökningsnummer:	0801404-5	(51) Internationell klass:
(45) Patent meddelat:	2010-02-23	D21H 17/28 (2006.01)
(41) Ansökan allmänt tillgänglig:	2008-06-16	C08L 3/00 (2006.01)
(22) Patentansökan inkom:	2007-01-24	D21H 17/29 (2006.01)
(24) Löpdag:	2007-01-24	D21H 21/16 (2006.01)

Fullföljd internationell patentansökan
med nummer: PCT/SE2007/050038

(86) Internationell ingivningsdag: 2007-01-24
(83) Deposition av mikroorganism: ---
(30) Prioritetsuppgifter: 2006-01-25 US 60/761952

(73) Patenthavare: Stora Enso AB, 791 80 Falun SE

(72) Uppfinnare: Philip Håkansson, Sölvesborg SE

(74) Ombud: Stora Enso AB Intellectual Property Department, Box 9090, 650 09 Karlstad SE

(54) Benämning: Linningskomposition, förfarande för framställning av limmat papper eller kartong samt limmat papper eller limmad kartong

(56) Anförda publikationer: ---

(47) Sammandrag:

Linningskomposition i form av en vattenbaserad komposition innefattande minst ett hydrofobt cellulosaaktivt linningsmedel och en anjonisk, katjonisk eller amfoter polymer innefattande en kornhögamylopektinstärkelse. Uppfinningen innefattar också ett förfarande för framställning av limmat papper eller limmad kartong varvid utnyttjas linningskompositionen samt limmat papper eller limmad kartong vilket är framställt med utnyttjande av linningskompositionen.

SAMMANDRAG

Limningskomposition i form av en vattenbaserad komposition innefattande minst ett hydrofobt cellulosaaktivt limningsmedel och en anjonisk, katjonisk eller amfoter polymer innefattande en kornhögamylopektinstärkelse. Uppfinningen innefattar också ett förfarande för framställning av limmat papper eller limmad kartong varvid utnyttjas 5 limningskompositionen samt limmat papper eller limmad kartong vilket är framställt med utnyttjande av limningskompositionen.

LIMNINGSKOMPOSITION, FÖRFARANDE FÖR FRAMSTÄLLNING AV LIMMAT PAPPER ELLER LIMMAD KARTONG SAMT LIMMAT PAPPER ELLER LIMMAD KARTONG

5 TEKNISKT OMRÅDE

Uppfinningen hänför sig till en ny komposition, vilken är användbar som så kallad limningskomposition i samband med tillverkning av papper, kartong och liknande produkter. Uppfinningen hänför sig även till ett förfarande för framställning av limmat papper eller limmad kartong varvid utnyttjas en limningskomposition enligt
10 uppfinningen. Slutligen hänför sig uppfinningen till limmat papper eller limmad kartong när detta papper eller denna kartong har framställts medelst detta förfarande.

Mera konkret hänför sig uppfinningen till en komposition i form av en vattenbaserad emulsion eller dispersion innefattande åtminstone något hydrofobt, cellulosareaktivt
15 limningsmedel och en katjonaktiv eller amfoter stärkelse av amylopektintyp, erhållen från korn.

UPPFINNINGENS BAKGRUND

Vattenbaserade emulsioner eller dispersioner av hydrofoba limningsmedel används för
20 att minska vätskepenetrationshastigheten in i pappers eller kartongstrukturen. Exempel på sådana pappers- och kartongkvaliteter är fotokopieringspapper, skriv- och tryckpapper, papper för s.k. ink-jetskrivare och kartong för juice-, mjölk- och andra vätskeförpackningar. Dessa kvaliteter behöver alltså för sin användning ha vissa vätskeavvisande egenskaper. Denna effekt kan uppnås på olika sätt. Det vanligaste sättet
25 är att under papperstillverkningsprocessen tillsätta en emulsion eller dispersion av ett hydrofobt material och en katjonaktiv stärkelse. Många olika hydrofoba material kan användas. Bland de mest effektiva och mest använda är så kallade hydrofoba, cellulosareaktiva limningsmedel. Vid användningen av denna typ av medel tror man att den hydrofoba effekten erhålles genom en reaktion mellan det hydrofoba materialet och
30 hydroxylgrupperna hos cellulosan.

De i särklass mest använda hydrofoba, cellulosareaktiva materialen vid neutrala eller svagt alkaliska betingelser under pappers- eller kartongtillverkningen är alkyketendimerer (i det följande benämnda AKD) eller alkenylbärnstensyraanhydrider (i det
35 följande benämnda ASA). De ovan nämnda hydrofoba materialen är alltså cellulosa-reaktiva och binder direkt till cellulosans hydroxylgrupper.

För att ovan nämnda hydrofoba material skall attraheras, ofta benämnt retenderas, till det anjonaktiva cellulosa-fiber-materialet tillsätts en polymer vid emulgerings- eller dispersionsförfarandet. Denna polymer, som oftast utgörs av stärkelse, har också en stabiliserande effekt på emulsionen eller dispersionen.

5 Huvudkomponenterna i stärkelse, amylos och amylopektin är båda uppbyggda av glukosmolekyler som är sammanlänkade i långa kedjor. Spannmål innehåller vanligen ca 20 – 25% amylos.

När det gäller den polymer som utnyttjas vid emulgerings- eller dispersionsförfarandet och som oftast utgörs av stärkelse, förekommer problem då halten av amylos är hög.

10 Detta är fallet då stärkelsen utvinns ur potatis, majs och andra vanliga spannmål. Stärkelse av amylostyp består av kedjemolekyler med dålig stabilitet. Denna typ av stärkelse tål bara att lagras i lösning ett par timmar innan den börjar att fällas ut (s.k. retrogradering). Den ger också ej fullt acceptabel retention till cellulosa-fiber-materialet. Det är känt att stärkelse av amylopektintyp därvid har bättre egenskaper. Denna består
15 av grenade molekyler, tål längre lagring samt ger bättre retention till cellulosa-fiber-materialet.

Amylopektin finns naturligt i så kallad ”waxy maizestärkelse”. Denna utvinns ur en speciell typ av majs som är mycket besvärlig att odla och är därför mycket dyr och svår att få tag på.

20

De i limningskompositioner mest förekommande stärkelseerna är vanligtvis av katjonaktiv karaktär. Dock förekommer också anjonaktiva och amfotera stärkelse-typer. Stärkelsen substitueras alltså genom kemisk modifiering med katjoniska och/eller anjoniska grupper. Vid framställning av katjonaktiva stärkelser används oftast

25 ammoniumföreningar som, företrädesvis är kvartenära, men som också kan vara primära eller tertiära. Sådan katjoniseringsprocess av stärkelse är väl känd och beskrivs bl.a. i US 4,088,600, US 2,876,217 och 4,840,705.

Stärkelsen kan också vara tvärbunden såsom beskrivs i SE 513 602.

30 Emulsioner och dispersioner, där det hydrofoba materialet består av ASA, tillverkas enligt ett s.k. in situ-förfarande, dvs i nära anslutning till kompositionens användning, dvs i praktiken i anslutning till den maskin eller de maskiner som tillverkar papperet eller kartongen. Detta på grund av att ASA är hydrolysenägen, dvs reagerar med det vatten som finns närvarande i emulsionen eller dispersionen.

35

AKD-emulsioner eller dispersioner är däremot stabilare och kan lagras under lång tid utan att tappa limningseffekt. Trots detta faktum kan det vara fördelaktigt att framställa även dessa emulsioner eller dispersioner enligt det s.k. in situ-förfarandet.

- 5 Emulsioner eller dispersioner kan också bestå av en blandning av AKD och ASA enligt den svenska patentansökningen SE-A-9601225-7. Dessa emulsioner eller dispersioner framställs lämpligen också enligt det s.k. in situ-förfarandet.

Bland de problem som finns med känd teknik kan bland annat nämnas långsam
10 utveckling av hydrofoberingseffekten, dålig vidhäftning av toner, avsättning av hydrolyserade produkter vid fotokopiering samt minskad effektivitet under pappers-tillverkningen på grund av avbrott vid uppkomsten av dålig hydrofobicitet och uppkomst av hydrolyserade produkter. Ett annat problem är dålig resistens mot väteperoxid i samband med påfyllning av vätskor i förpackningar av vätskekartong.
15 För att eliminera eller minska ovanstående problem har det visat sig framgångsrikt att ha en hög katjonaktiv laddning på stärkelsen, d.v.s. att substitutionsgraden är hög. Vid användande av högs substituerade stärkelsor, d.v.s. stärkelsor med hög katjonaktivitet, uppstår dock ofta stabilitetsproblem för emulsionen/limningskompositionen. Speciellt vid höga torrhalter, dvs torrhalter över 10
20 - 15% hos limningskompositionen, uppstår ofta problem med dess stabilitet. Detta är också temperaturberoende, varvid man i varma länder oftast måste ha torrhalter som är ännu lägre för att uppnå stabilitet.

Det är också viktigt att partikelstorleksfördelningen är så snäv som möjligt på de i emulsionen eller dispersionen innehållande partiklarna eftersom det finns en optimal
25 storlek på dessa för att undvika ovanstående problem och för att åstadkomma en så hög hydrofobering som möjligt.

Det har visat sig att små partiklar visserligen ger en jämn distribution på ytan av cellulosan och att limningmedlet sprids bättre efter att partikeln disponerats på ytan då partikel är liten men också att vissa nackdelar uppstår då partiklarna är för små.
30 Bland dessa nackdelar bör främst dålig retention av limningsmedlet och ökad hydrolysering av alkyldimeren och/eller alkenylbarnstensäsyraanhydriden.

För att övervinna dessa nackdelar måste alltså partiklarna ha en viss minsta storlek men blir partikelstorleken för stor så minskar limningseffekten då distributionen av partiklarna blir för låg och spridningen försvåras.

REDOGÖRELSE FÖR UPPFINNINGEN

Ändamålet med uppfinningen är att erbjuda en limningskomposition, vid vilken ovan nämnda problem elimineras eller begränsas. Detta kan uppnås genom att den stärkelse, som används vid framställning av emulsionen eller dispersionen, utgörs av anjonaktiv, katjonaktiv eller amfoter stärkelse av amylopektintyp eller derivat därav, erhållen från korn med hög amylopektin-halt. Denna naturligt förekommande korngentyp benämns ”högamylopektinkorn” eller ”waxy korn” och har en amylopektinhalt överstigande 90%.

Högamylopektinkorn-stärkelsen bör substitueras med katjoniska grupper, t.ex. genom kemisk modifiering. För detta ändamål används företrädesvis ammoniumföreningar, som företrädesvis är kvartenära, men som också kan vara primära eller tertiära.

Enligt en aspekt av uppfinningen innehåller högamylopektinkorn-stärkelsen mer än 95% amylopektin, företrädesvis minst 98% amylopektin.

Det vid pappers- eller kartongtillverkningen använda mäldsystemets kemiska sammansättning är avgörande för vilken substitutionsgrad för högamylopektinkorn-stärkelsen som krävs för optimalt resultat. Substitutionsgraden är sålunda lämpligen mellan 0,01 och 0,3, företrädesvis mellan 0,02 och 0,2.

Det har överraskande visat sig att man medelst ovan nämnda komposition erhåller effekter som avsevärt reducerar eller eliminerar många av de brister som kan sammankopplas med känd teknik. Utvinning av amylopektin ur korn är en billigare process då tillgången på korn är större, jämfört med till exempel majs. Det har även visat sig att emulsioner från korn har jämnare partikelstorlek.

Ett huvudsyfte med uppfinningen är alltså att tillhandahålla en ny och förbättrad limningskomposition, som kan användas för limning av papper, kartong och liknande produkter.

Ett annat syfte är att med uppfinningen tillhandahålla en ny limningskomposition, vilken är stabilare, speciellt vid högre torrhalter, än tidigare limningskompositioner.

Ett annat syfte med uppfinningen är att tillhandahålla en ny limningskomposition, vilken är effektivare än tidigare kända kompositioner och att därigenom reducera de mängder limningsmedel som krävs för erhållande av en hydrofoberingsgrad liknande eller motsvarande den för de tidigare kända kompositionerna.

Ännu ett syfte med uppfinningen är att tillhandahålla en ny limningskomposition, vars limningspåverkan eller limningsförmåga utvecklas snabbare än för de tidigare kända kompositionerna.

5 Ytterligare ett syfte är att tillhandahålla en ny limningskomposition, vilken som polymer innehåller till huvudsak anjonaktiv, katjonaktiv eller amfoter högamylopektinkornstärkelse, varvid limningskompositionens retentionsegenskaper förbättras jämfört med konventionellt utnyttjade stärkelser, samtidigt som stärkelsen uppvisar bättre stabilitet och kostnaden för sagda limningskomposition hålls nere.

10

Ett annat syfte är att tillhandahålla en ny limningskomposition för vilken de negativa effekterna på hydrofoberingseffekten i samband med användning av fälld kalciumkarbonat kraftigt reduceras eller elimineras.

15 Ännu ett syfte är att tillhandahålla en ny limningskomposition där mängden oönskade hydrolysisprodukter som uppstår i pappers- eller kartongtillverkningsprocessen vid användning av kända limningskompositioner avsevärt reduceras eller elimineras.

20 Ytterligare ett syfte är att tillhandahålla ett förbättrat förfarande för framställning av limmat papper eller kartong under användning av den nya kompositionen enligt uppfinningen.

Ett annat syfte med uppfinningen är att tillhandahålla limmat papper eller limmad kartong med förbättrade egenskaper under användning av den nya kompositionen.

25

Enligt uppfinningen uppnås dessa och andra syften genom tillhandahållande av en limningskomposition i form av en vattenbaserad dispersion eller emulsion, vid vilken den stärkelse som används vid framställning av emulsionen eller dispersionen, utgörs av anjonaktiv, katjonaktiv eller amfoter, företrädesvis katjonaktiv, stärkelse av amylopektintyp eller derivat därav, erhållen från korn, s.k. högamylopektinkorn. Den hydrofoba beståndsdel av emulsionen eller dispersionen består företrädesvis av AKD eller ASA eller en blandning av dessa två cellulosaaktiva föreningar.

35 Vad beträffar den nya limningskompositionen enligt uppfinningen inses det naturligtvis också att den kan innehålla ytterligare beståndsdelar om så önskas eller befinnes lämpligt, varvid sådana ytterligare beståndsdelar kan väljas i enlighet med kända principer. Ehuru sådana beståndsdelar inte behöver speciellt beskrivas här för att

möjliggöra uppfinningens utövande, kan dock nämnas, bland vanliga tillsatsmedel, t.ex. dispergeringsmedel, aluminiumföreningar såsom alun (aluminiumsulfat) och polyaluminiumklorid.

PATENTKRAV

1. Limningskomposition för limning av papper eller kartong i form av en vattenbaserad komposition innefattande minst ett hydrofobt cellulosaaktivt limningsmedel och en anjonisk, katjonisk eller amfoter polymer innefattande en stärkelse, k ä n n e t e c k n a d av att stärkelsen är en kornhögamylopektinstärkelse av amylopektintyp som innehåller mer än 90% amylopektin, företrädesvis minst 95% amylopektin.
2. Limningskomposition enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av att det hydrofoba limningsmedlet är alkylketendimer eller alkenylbärnstenssyraanhydrid eller en blandning av dessa.
3. Limningskomposition enligt något av ovanstående krav, k ä n n e t e c k n a d av att ett eller flera derivat av kornhögamylopektinstärkelsen derivatiseras på kemisk, fysikalisk och/eller enzymatisk väg och användes i limningskompositionen.
4. Limningskomposition enligt något av ovanstående krav, k ä n n e t e c k n a d av att kornhögamylopektinstärkelsen substitueras med katjoniska grupper genom kemisk modifiering med en ammoniumförening, företrädesvis en kvartenär ammoniumförening, och användes i limningskompositionen.
5. Limningskomposition enligt krav 4, k ä n n e t e c k n a d av att det katjoniska amylopektinet har en substitutionsgrad av 0,01 - 0,30, företrädesvis 0,02 - 0,20.
6. Förfarande för framställning av limmat papper eller limmad kartong, där ett limningsmedel tillsättes under tillverkningen av nämnda papper eller kartong, lämpligen till en mäld som därefter avvattnas, k ä n n e t e c k n a t av att som nämnda limningsmedel användes en limningskomposition enligt något av kraven 1 - 5.
7. Limmat papper eller limmad kartong k ä n n e t e c k n a t av att för limningen har utnyttjats en limningskomposition enligt något av kraven 1-5.