

OPGAVE A

Geachte kandidaat,

- 5 Hierbij gaat een brief van uw cliënt, die u verzoekt om een bij Octrooicentrum Nederland in te dienen octrooiaanvraag op te stellen.

Deze octrooiaanvraag dient uw cliënt een zo ruim mogelijke bescherming te bieden. Verder dient de octrooiaanvraag aan de vereisten van octrooieerbaarheid te voldoen.

10

Houd hierbij rekening met de documenten D1 en D2 die bij een vluchtig onderzoek zijn gevonden en die bijgesloten zijn.

L.S.

Ons bedrijf houdt zich bezig met de ontwikkeling en verhandeling van hulpstoffen voor papierbereiding. Wij hebben een aantal ontdekkingen gedaan en vragen u om
5 hiervoor een octrooiaanvraag te schrijven.

Papier wordt gemaakt in de vorm van een blad. Papier bevat cellulosevezels, veelal afkomstig van hout, die bij elkaar worden gehouden door waterstofbruggen.

Bladvorming vindt plaats op een zeef vanuit een suspensie van cellulosevezels in
10 water. De zeef is te vergelijken is met een horizontale, continue transportband: een weefsel van kunststof- of metaaldraden dat is gespannen op, en rolt over, een aantal achter elkaar geplaatste, draaiende walsen. Deze zogeheten zeefpartij maakt onderdeel uit van een papiermachine. Een papiermachine omvat de volgende in lijn geplaatste hoofdgroepen waarin houtslijpsel tot papier wordt verwerkt:

- 15 - de pulper; hierin wordt houtslijpsel in water gesuspenderd en een suspensie van cellulosevezels met een vastestofgehalte van ongeveer 5 gew.% vervaardigd; deze suspensie wordt via een pijp gevoerd naar
- de voorraadkuip; de verblijftijd in deze kuip is in de orde grootte van uren; via een pijp, onder toevoer van water ter verdunning van de suspensie tot een gehalte aan
20 vaste stof van ongeveer 0,5 gew.%, bereikt de suspensie
- de oploopkast; vanuit deze kast wordt de suspensie continu gelijkmatig toegevoerd aan, en over de gehele breedte van
- de zeefpartij. Deze beweegt voort met een snelheid van ongeveer 250-500 m/min. Tijdens de passage over de zeef vindt bladvorming plaats onder ontwatering van de
25 suspensielaag tot een vastestofgehalte van ongeveer 30 gew.%. Het verkregen blad wordt verder gedroogd, het gedroogde blad ondergaat oppervlaktebehandelingen en het verkregen papier wordt tenslotte opgerold.

De suspensie die aan de oploopkast wordt toegevoerd bevat, naast water en
30 cellulosevezels, hulpstoffen. Hulpstoffen dienen om gewenste eigenschappen aan het papier te verlenen. Ongeveer 80 gew.% van de hulpstoffen zijn minerale vulstoffen die eigenschappen als bedrukbaarheid en opaciteit bepalen. Kaolien, titaandioxide, gips, en talk zijn de meest gebruikte vulstoffen. Deze zijn ook medebepalend voor de prijs

van het papier omdat ze ongeveer 30-35 gew.% van het papier uitmaken en aanzienlijk goedkoper zijn dan de cellulosevezels. Andere hulpstoffen zijn paraffinewas, om hydrofobiciteit te verlenen waardoor inkt niet uitloopt, zetmeel, dat als bindmiddel de papiersterkte medebepaalt, en biocides.

5

De hulpstoffen worden veelal in de voorraadkuip toegevoegd. De minerale vulstoffen zijn wateronoplosbaar. Hun deeltjesgrootte is aanzienlijk kleiner dan die van de cellulosevezel en dan de openingen van de zeef. In de waterige suspensie bezitten zowel de cellulosevezels als de minerale vulstoffen negatieve oppervlakteladingen.

10

Omdat de minerale vulstoffen en de cellulosevezels elkaar afstoten, zouden zonder nadere maatregelen de vulstoffen dus niet met de vezels coaguleren. Dit zou tot gevolg hebben dat de vulstoffen tijdens de bladvorming niet in het papier zouden achterblijven, maar door de zeef zouden verdwijnen. In de praktijk wordt dit tegengegaan door ná toevoeging van de vulstoffen en vóór de oploopkast een

15

zogeheten retentiemiddel toe te voegen. Een bekend retentiemiddel is ST-10: een commercieel verkrijgbaar, kationoogeen zetmeel met een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht (Mw) van $1,2 \times 10^6$. Toevoeging vindt veelal plaats in de voorraadkuip, maar kan ook plaatsvinden via de pijp die deze kuip met de oploopkast verbindt. De toe te voegen hoeveelheid bedraagt ongeveer 0,1 tot 5 kg/ton betrokken op droge stoffen, d.w.z. op droog kationoogeen zetmeel en droge vezel- en hulpstoffen.

20

Hiermee worden retenties van ongeveer 60% bereikt. Retentie is gedefinieerd als

[de hoeveelheid vaste stof in een bepaalde hoeveelheid papier / hoeveelheid vaste stof in de voor deze hoeveelheid papier benodigde hoeveelheid suspensie uit de oploopkast] x 100%.

25

Aldus verkregen papier heeft een goede sterkte.

Wij hebben nu een werkwijze voor het bereiden van papier gevonden waarin wij een retentiemiddel gebruiken met verbeterde retentie. Dit wil zeggen dat het mogelijk is een gegeven papiersterkte met minder cellulosevezels te bereiken, dan wel om bij een gegeven retentie een grotere papiersterkte te verkrijgen.

30

Ons nieuwe retentiemiddel is een combinatie van een waterige silicasol met een kationoogeen polyacrylamide.

Waterige silicasolen zijn commercieel verkrijgbaar. Alleen solen met een grootte van de silicadeeltjes kleiner dan 20 nm zijn bruikbaar gebleken. Bij voorkeur is de deeltjesgrootte tussen 1 en 10 nm. Om deeltjesgroei tijdens opslag en transport tegen te gaan zijn de commerciële solen met alkalimetaalionen (M) gestabiliseerd. De molaire verhouding $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ bedraagt in het algemeen 10:1 tot 100:1. De metaalionen hoeven niet verwijderd te worden voor gebruik in papierbereiding. Overigens is ons gebleken dat de stabiliteit van silicasolen aanzienlijk wordt verbeterd door ammoniumionen te gebruiken in plaats van alkalimetaalionen. De molaire verhouding $\text{SiO}_2:(\text{NH}_4)_2\text{O}$ is dezelfde als bij de alkalimetaalionen: in het algemeen 10:1 tot 100:1. Deze solen zijn niet alleen bruikbaar voor de hier beschreven papierbereiding, maar in beginsel voor alle andere gebieden waar silicasolen worden toegepast, ongeacht hun deeltjesgrootte.

Bruikbare kationogene polyacrylamides zijn copolymeren van acrylamide en een monomeer gekozen uit de groep van 2-(acryloyloxy)ethyltrimethylammoniumchloride, 2-(acryloyloxy)ethyldimethylbenzylammoniumchloride, en diallyldimethylammoniumchloride.

De voorkeur gaat uit naar copolymeren die gemaakt zijn door copolymerisatie van 60-80 mol.% acrylamide and 40-20 mol.% van een der genoemde kationogene monomeren. Copolymeren met een Mw tussen 1×10^6 en 15×10^6 geven goede resultaten. De voorkeur verdienen copolymeren met een Mw tussen 2×10^6 en 10×10^6 , en de meeste voorkeur copolymeren met een Mw tussen 3×10^6 en 6×10^6 .

Combinaties van twee of meer copolymeren kunnen eveneens worden toegepast. Deze copolymeren hebben wij op klassieke wijze bereid: copolymerisatie van de monomeren in een zuurstofvrij, waterig milieu onder invloed van een kaliumpersulfaat als initiator in aanwezigheid van een non-ionogene emulgator. Wij hebben ook een variant op deze bereiding ontwikkeld, en wel door middel van copolymerisatie van de monomeren in een zuurstofvrij, waterig milieu onder invloed van kaliumpersulfaat als initiator in aanwezigheid van een non-ionogene emulgator, en in aanwezigheid van én 5-10 gew.% van een polyvalent anorganisch zout, zoals natrium sulfaat en/of natrium fosfaat, én 0,5-2 gew.% van een plantaardige gom, zoals guargom en/of Arabische gom. De gewichtspercentages zijn betrokken op het gewicht van de monomeren. De extra toevoeging van polyvalent zout en gom blijkt

copolymeren te geven waarmee, wanneer toegepast in ons retentiemiddel, nog betere retentie wordt bereikt. Dit voordeel wordt niet bereikt wanneer het polyvalente zout en de gom in andere dan de aangegeven hoeveelheden in het polymerisatiemedium aanwezig zijn. Copolymeren met een Mw tussen 1×10^6 en 15×10^6 geven goede

5 resultaten. Het Mw ligt bij voorkeur tussen 2×10^6 en 10×10^6 , en het meest bij voorkeur tussen 3×10^6 en 6×10^6 .

Bijzonder geschikte non-ionogene emulgatoren zijn de geëthoxyleerde alcoholen en alkylfenolen, ieder met bij voorkeur 5-15 ethoxy(EO)groepen per molecuul. Deze zijn alle commercieel verkrijgbaar.

10

De gewichtsverhouding tussen de silicasol en het copolymeer in het retentiemiddel bedraagt in het algemeen 1:1 tot 1:25 en bij voorkeur 1:5 tot 1:10, berekend op basis van droge stoffen.

15 De te gebruiken hoeveelheid retentiemiddel ligt in het traject van 1 tot 3 kg/ton, eveneens berekend op basis van droge stoffen.

Hoewel wij het mechanisme van ons nieuwe retentiemiddel nog niet kennen, denken wij dat het in vergelijking met ST-10 tot effectievere coagulatie leidt en tevens dat

20 door flocculatie vezelvlokken worden gevormd die beter de vulstoffen vasthouden en toch snel ontwateren.

Het is essentieel dat de sol en het copolymeer gescheiden van elkaar aan de cellulosesuspensie worden toegevoegd. Dit kan men het beste bereiken door beide

25 componenten gelijktijdig maar op verschillende plaatsen aan de suspensie toe te voegen, hetzij in de voorraadkuip, hetzij in de pijp naar de oploopkast.

Voorbeelden

30 Voorbeeld 1 Bereiding van silicasol

Waterglas (een oplossing van natriumsilicaat in water) met een pH van 13,0 werd via een H^+ -ionenwisselaar (Amberlite IR 120) aangezuurd tot een pH van 2,5. De

ontstane silicasol werd gestabiliseerd met NaOH; de molaire verhouding $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ bedroeg 50:1. Dit was sol A. Deze had een vastestofgehalte van 15 gew.%.

In een nevenexperiment werd de ontstane sol niet met NaOH, maar met ammonia gestabiliseerd. Dit was sol B met daarin de molaire verhouding $\text{SiO}_2:(\text{NH}_4)_2\text{O}$ van

5 eveneens 50:1. Het vastestofgehalte van deze sol bedroeg ook 15 gew.%.

De grootte van de silicadeeltjes in beide solen bedroeg 5-7 nm.

Na 6 maanden bedroeg de deeltjesgrootte in sol A 80 nm, terwijl sol B onveranderd was gebleven.

10

Voorbeeld 2 Copolymeerbereiding

Copolymeren werden bereid op basis van 70 mol.% acrylamide en 30 mol.% 2-(acryloyloxy)ethyltrimethylammoniumchloride.

15 De monomeren werden in water opgelost dat tevens geëthoxyleerd (8EO) nonylfenol (Tergitol[®]) bevatte. Na spoelen van de oplossing met stikstof werd gecopolymeriseerd met behulp van kaliumpersulfaat als initiator. Het verkregen copolymeer werd geprecipiteerd in aceton.

Drie copolymerisaties werden uitgevoerd, ieder met een andere reactietijd, zodanig
20 dat onderstaande drie copolymeren werden verkregen:

Copolymeer P1: $M_w 1,5 \times 10^6$

Copolymeer P2: $M_w 2,5 \times 10^6$

Copolymeer P3: $M_w 4,5 \times 10^6$

Copolymeren P4, P5 en P6 werden op dezelfde wijze bereid als respectievelijk P1, P2
25 en P3, behalve dat het reactiemedium, berekend op het gewicht van de monomeren, tevens 7 gew.% natriumsulfaat en 1 gew.% guargom bevatte.

Voorbeeld 3 Papierbereiding

30 Op een Fourdrinierpapiermachine werden papierbereidingen uitgevoerd met een zevental verschillende retentiemiddelen onder overigens identieke omstandigheden. De geroerde cellulosesuspensie bevatte, betrokken op drooggewicht aan cellulose, 45 gew.% vulstoffen, t.w. kaolien, titaandioxide, gips en talk, ieder met een gemiddelde deeltjesgrootte van 5-10 μm . Het retentiemiddel werd aan de bovenkant van de

voorraadkuip ingelaten. In experimenten 2-7 en 9-14 werden de sol en het copolymeer gescheiden ingelaten via inlaten die 30 cm van elkaar verwijderd waren. De gewichtsverhouding sol:copolymeer – op droge stof - bedroeg 1:8.

Het copolymeer werd toegevoerd in de vorm van een 0,2 gew.% waterige oplossing.

- 5 De hoeveelheid retentiemiddel bedroeg 2 kg/ton in experimenten 1-7 en 2,2 kg/ton in experimenten 8-14. De papiersterkte werd gemeten volgens normblad NEN 1249 en is uitgedrukt op een schaal van 1-10. Waarden boven 7 betekenen boekdrukwaliteit.

Exp.	Retentiemiddel	Mw (co)polymeer	Retentie (%)	Papiersterkte
1	ST-10	$1,0 \times 10^6$	60,5	7,5
2	Sol A + P1	$1,5 \times 10^6$	61,0	7,5
3	Sol A + P2	$2,5 \times 10^6$	61,5	7,5
4	Sol A + P3	$4,5 \times 10^6$	62,0	7,5
5	Sol A + P4	$1,5 \times 10^6$	63,0	7,5
6	Sol A + P5	$2,5 \times 10^6$	63,5	7,5
7	Sol A + P6	$4,5 \times 10^6$	64,0	7,5
8	ST-10	$1,0 \times 10^6$	62,0	7,2
9	Sol A + P1	$1,5 \times 10^6$	62,0	7,5
10	Sol A + P2	$2,5 \times 10^6$	62,0	7,6
11	Sol A + P3	$4,5 \times 10^6$	62,0	7,7
12	Sol A + P4	$1,5 \times 10^6$	62,0	7,9
13	Sol A + P5	$2,5 \times 10^6$	62,0	8,0
14	Sol A + P6	$4,5 \times 10^6$	62,0	8,1

=====

5 Bij een vluchtig literatuuronderzoek stuit u op documenten **D1** en **D2**

=====

Document D1

Papierbereiding

- 5 Deze publicatie betreft een nieuwe werkwijze voor het maken van papier, en in het bijzonder een nieuw retentiesysteem bevattende een silicasol en een polymeer.

De papierindustrie ziet zich geplaagd voor een aantal problemen, waaronder de stijgende prijzen van alle soorten cellulose. De beste manier om dit op te vangen is het verbeteren van
10 de retentie van de minerale vulstoffen. Wij hebben een nieuw retentiesysteem gevonden.

Voorbeeld:

- Een copolymeer werd bereid uit 70 mol.% acrylamide en 30 mol.% 2-
15 (acryloyloxy)ethyltrimethylammoniumchloride op de wijze als beschreven in **D2**. Het gewichtsgemiddelde molecuulgewicht bedroeg 1.5×10^6 .
- Op een Fourdriniermachine werd papier bereid uit een cellulosesuspensie die 45 gew.% kaolien, titaandioxide, gips en talk bevatte. De deeltjesgrootte van de vulmiddelen bedroeg 5-
10 μm .
- 20 De voorraadkuip was aan de bovenzijde van twee inlaatopeningen voorzien. Door de ene opening werd een commercieel verkrijgbare natriumgestabiliseerde silicasol met een deeltjesgrootte van 7,8 nm aan de geroerde cellulosesuspensie toegevoerd. Door de andere opening werd een oplossing van het copolymeer toegevoerd. De hoeveelheid retentiemiddel bedroeg 2 kg/ton en de gewichtsverhouding sol:copolymeer was 1:8 (op basis van droge
25 stoffen). De gemeten retenties en papiersterktes (NEN 1249) bedroegen respectievelijk 61% en 7,5.
- Bij een hoeveelheid retentiemiddel van 2,2 kg/ton werd een retentie van 62% bij gelijke papiersterkte behaald.
- 30 Vergelijkbare prestaties werden geleverd met behulp van silicasol-copolymeersystemen met daarin copolymeren met hetzelfde molecuulgewicht waarin geen 30 mol.% 2-(acryloyloxy)ethyltrimethylammoniumchloride, maar hetzij 30 mol.% 2-(acryloyloxy)ethyldimethylbenzylammoniumchloride hetzij 30 mol.% diallyldimethylammoniumchloride voor de bereiding was gebruikt.

Document D2

Tergitol[®] en polymeerbereiding

- 5 De veelzijdigheid van de emulgator Tergitol[®] [geëthoxyleerd (8EO) nonylfenol] wordt in deze productbrochure geïllustreerd aan de hand van zijn toepassing in (co)polymerisatiereacties. Sturing van het gewichtsgemiddelde molecuulgewicht kan worden bereikt door het monomeer of de monomeren in water op te lossen in aanwezigheid van Tergitol[®]. Vervolgens wordt het medium zuurstofvrij gemaakt door spoelen met stikstof. Hierna wordt poedervormig
- 10 kaliumpersulfaat toegevoegd en worden temperatuur en reactieduur afgestemd op het gewenste molecuulgewicht.

Reacties zijn uitgevoerd met de volgende monomeren en monomeercombinaties:

acrylzuur [$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$],

15

acrylamide [$\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{CONH}_2$],

acrylamide en 2-(acryloyloxy)ethyltrimethylammoniumchloride

[$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$],

20

acrylamide en 2-(acryloyloxy)ethyl dimethylbenzylammoniumchloride

[$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^-$] en

acrylamide en diallyldimethylammoniumchloride [$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$].

25

Onder drie verschillende reactiecondities werden homopolymeren en copolymeren bereid met onderscheiden molecuulgewichten, te weten $0,5 \times 10^5$, 5×10^6 , en 2×10^8 . De copolymeren waren opgebouwd uit 65 mol.% acrylamide and 35 mol.% kationogeen monomeer als boven vermeld.

- 30 Deze (co)polymerisaties, in het bijzonder gemeten naar de ermee verkregen verschillende molecuulgewichten, zijn goed reproduceerbaar.