



SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT



F1000115238B

(10) FI 115238 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

31.03.2005

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

D21H 23/76, C01B 33/26 // D21H 17:63, 17:67,
17:68, 17:29

(21) Patentihakemus - Patentansökning

981900

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

04.09.1998

(24) Alkuperä - Löpdatum

24.12.1997

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

04.09.1998

(86) Kv. hakemus - Int. ansökan

PCT/GB97/03552

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

06.01.1997 US 779099 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •Interlates Limited, Cleckheaton Road, Low Moor, Bradford BD12 0JZ, ISO-BRITANNIA, (GB)

2 •Eka Chemicals (AC) Limited, 304 Worle Parkway, Worle, Weston-Super-Mare BS22 0WA, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Rushmere, John Derek, 910 North Bancroft Parkway, Wilmington, DE 19805-2642, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Moffett, Robert Harvey, 6 Crossan Court, Landenberg, PA 19350-1255, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab
Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Paperinvalmistusmenetelmä, vesiliukoinen monihiukkasinen polyalumiinisilikaattimikrogeeli ja menetelmä sen valmistamiseksi

Förfarande för framställning av papper, vattenlösligt flerpartikels polyaluminiumsilikatmikrogeel och förfarande för framställning därav

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI 96942 C, US 4927498 A

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee paperinvalmistusmenetelmää, joka käsittää seuraavaa: (a) lisätään vesipitoiseen paperimassalietteeseen, joka sisältää massaa ja mahdollisesti epäorgaanista täyteainetta, vesiliukoista monihiukkasista polysilikaattimikrogeeliä ja vesiliukoista kationista polymeeriä, ja (b) muodostetaan vaiheen (a) tuotteesta raina ja kuivataan se, jolloin mikrogeelin keskimääräinen hiukkaskoko on alueella 20 - 250 nm ja pinta-ala yli 1 000 m²/g. Polysilikaattimikrogeeli on edullisesti polyalumiinisilikaatti, erityisesti sellainen, jossa moolisuhde alumiinioksiidi:piidioksiidi on 1:10 - 1:1 500. Mainitunlaisten mikrogeelien käyttö johtaa parantuneisiin suotautumis- ja retentio-ominaisuuksiin.

Uppfinningen avser en framställningsmetod för papper, vilken omfattar följande: (a) till en vattenhaltig pappersmassasuspension, vilken innehåller massa och eventuellt oorganiskt fyllnadsämne, tillsättes vattenlösligt flerpartikelhaltigt polysilikatmikrogeel och vattenlöslig kationisk polymer, samt (b) bildas av den genom skede (a) bildade produkten en bana som torkas, varvid mikrogelets genomsnittliga partikelstorlek ligger i området 20 - 250 nm och dess yta är över 1 000 m²/g. Polysilikatmikrogelet utgöres fördelaktigt av polyaluminiumsilikat, speciellt ett sådant, där molförhållandet aluminiumoxid:kiseloxid ligger i området 1:10 - 1:1 500. Användningen av ett sågt mikrogeel leder till förbättrade filtrerings- och retentionsegenskaper.

Paperinvalmistusmenetelmä, vesiliukoinen monihiukkasinen polyalumiinisilikaattimikrogeeli ja menetelmä sen valmistamiseksi

Tämä keksintö koskee menetelmiä paperin valmistamiseksi ja erityisesti mainitunlaisia menetelmiä, joissa käytetään vesiliukoisia polysilikaattimikrogeelejä, erityisesti polyalumiinisilikaattimikrogeelejä ja alumiinimattomia polysilikaattimikrogeelejä, retentio- ja suotautusaineina. Lisäksi keksintö koskee polyalumiinisilikaattimikrogeeliä ja menetelmää sen valmistamiseksi.

Keksinnön tausta

Vesiliukoisten polysilikaattimikrogeelien muodostus ja niiden käyttö paperinvalmistuksessa on tunnettua. US-patenttijulkaisu 4 954 220 koskee polysilikaattimikrogeelejä ja niiden käyttöä paperinvalmistuksessa. Tappi Journal 77, nro 12 (joulukuu 1994) 133 – 138, sisältää katsauksen mainitunlaisiin tuotteisiin ja niiden käyttötarkoituksiin. US-patenttijulkaisussa 5 176 891 esitetään menetelmä polyalumiinisilikaattimikrogeelien valmistamiseksi, jossa muodostetaan ensin polypiihappomikrogeeli, mitä seuraa polypiihappomikrogeelin reaktio aluminaatin kanssa, jolloin muodostuu polyalumiinisilikaattia. Myös polyalumiinisilikaattimikrogeelien käyttö parannettuina retentio- ja suotautusaineina paperinvalmistuksessa esitetään. US-patenttijulkaisussa 5 127 994 esitetään menetelmä paperin valmistamiseksi muodostamalla selluloosakuitususpensio ja poistamalla siitä vettä kolmen yhdisteen, alumiinisuoloan, kationisen polymeerisen retentioaineen ja polypiihapon, läsnä ollessa.

US-patenttijulkaisussa 5 176 891 esitetty polyalumiinisilikaattimikrogeelimenetelmä käsittää kolme vaihetta, nimittäin (1) alkalimetallisilikaatin vesiliuoksen hapottamisen, jolloin muodostuu polypiihappomikrogeeliä, (2) vesiliukoisen aluminaatin lisäämisen polypiihappomikrogeeliin, jolloin muodostuu polyalumiinisilikaattia, ja (3) laimennuksen tuotteen stabiloimiseksi geeliytymistä vastaan. Hapotusvaiheen jälkeen on välttämätön seisotusjakso, jonka aikana ensin muodostunut piihappo polymeroituu lineaariseksi polypiihapoksi ja sitten mikrogeelirakenteeksi, joka on ratkaiseva polyalumiinisilikaattituotteiden toimintakyvyn kannalta. Tuotteiden pinta-alan on kuvattu olevan yli 1 000 neliometriä grammaa kohden, pinnan happamuuden suurempi kuin noin 0,6 milliekvivalenttia grammaa kohden ja moolisuhteen alumiinioksiidi:piidioksiidi yli 1:100, edullisesti 1:25 – 1:4.

Julkaisussa WO 95/25 068 kuvataan parannusta US-patenttijulkaisussa 5 176 891 kuvattuun menetelmään siinä suhteessa, että hapotus- ja aluminointivaiheet yhdistetään. Yksi tuloksena oleva odottamaton ja tärkeä etu on, että mikrogeelin muodostumisen vaatima seisotusvaihe lyhenee merkittävästi. Kyseisen keksinnön mukaisella menetelmällä tuotetuilla monihiukkasisil-
5 la polyalumiinisilikaattituotteilla on hyvä aktiivisuus retentio- ja suodatusaineina paperinvalmistuksessa välittömästi formaation yhteydessä (ei seisotusjaksoa) ja ne saavuttavat optimaalisen toimintakykynsä merkittävästi lyhyemmässä ajassa kuin aiemmilla menetelmillä valmistetut tuotteet. Tuotteen muodostuksen vaatimia seisotusjaksoja vältetään tai ne minimoidaan aina sen ollessa mahdollista paperinvalmistuksessa, sillä ne vaativat lisä- tai ylisuurta laitteis-
10 toa, ja niiden tiedetään aiheuttavan ongelmia, kuten laadultaan epätasaisia tuotteita. Mikä tahansa seisotusjakson lyhentäminen on siten parannus paperinvalmistusprosessiin ja tuotteen laatuun.

Julkaisussa WO 95/25 068 kuvatun menetelmän yksi tärkeä puoli on vesiliukoisen alumiinisulolan lisääminen alkalimetallisilikaattiliuoksen hapotukseen käytettyyn happoon. Tällä tavalla syntyy hydratoitunutta alumiinihydroksidia samanaikaisesti piihapon kanssa, ja siten sinä aikana, kun piihappo polymeroituu polypiihapoksi ja muodostuu monihiukkainen mikrogeeli, alumiinihydroksidi tulee suoraan sisällytetyksi polymeeriin, samalla kun muodostuu polyalumiinisilikaattia. Tällä menetelmällä voidaan tuottaa käyttökelpoisia polyalumiinisilikaatteja (PAS) laajalla alueella koostumuksia, joissa moolisuhde alumiinioksiidi:piidioksiidi on suunnilleen alueella 1:1 500 – 1:10, mutta yleensä korkeintaan noin 1:1 000, edullisesti 1:750 – 1:25 ja edullisimmin 1:500 – 1:50.
20 Koska suhde alumiinioksiidi:piidioksiidi on alhainen, polyalumiinisilikaattien kokonaispintahappamuus ei eroa merkittävästi aluminoimattomien polysilikaattimikrogeelien vastaavasta arvosta. Samalla anioninen varaus säilyy alempiin pH-alueisiin asti kuin aluminoimattomalla polypiihapolla.

Julkaisun WO 95/25 068 mukainen menetelmä voidaan toteuttaa
30 kaksivaiheisena prosessina, joka käsittää

(a) 0,1 – 6 paino-% SiO_2 :a sisältävän, vesipitoisen alkalimetallisilikaattiliuoksen hapotuksen pH-arvoon 2 – 10,5 käyttämällä hapanta vesipitoista liuosta, joka sisältää alumiinisulolaa;

(b) vaiheen a tuotteen laimennuksen vedellä SiO_2 -pitoisuuteen
35 ≤ 2 paino-%.

Hapotusvaiheen jälkeen voidaan mahdollisesti käyttää seisotusvaihetta tuotteen toimintakyvyn parantamiseksi edelleen. Mainitunlaista seisotusvaihetta ei tarvita, ja se heikentää jossakin määrin tästä menetelmästä saatavaa etua, lyhennystä ajassa, jonka polyalumiinisilikaattituotteet vaativat saavuttaakseen maksimiaktiivisuuden.

Tässä menetelmässä voidaan käyttää mitä tahansa vesiliukoista silikaattisuolaa; alkalimetallisilikaatit, kuten natriumsilikaatti, ovat edullisia. Esimerkiksi natriumsilikaattia, $\text{Na}_2\text{O}:3,2\text{SiO}_2$ (painosuhte), voidaan käyttää.

Mitä tahansa happoa, jonka pK_a on pienempi kuin noin 5, voidaan käyttää. Epäorgaaniset mineraalihapot ovat edullisempia kuin orgaaniset hapot; rikkihappo on edullisin.

Mitä tahansa käytettyyn happoon liukenevaa alumiinisuolaa voidaan käyttää. Sopivia valintoja ovat alumiinisulfaatti, -kloridi, -nitraatti ja -asetaatti. Emäksisiä suoloja, kuten natriumaluminaattia ja -kloorihydrolia, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, voidaan myös käyttää. Jos käytetään alkalimetallialuminaatteja, ne voidaan ensin muuttaa alumiinimetallisuolaksi reaktiolla hapon kanssa.

Julkaisun WO 95/25 068 mukaisen menetelmän toteuttamiseksi laimea vesipitoinen alkalimetallisilikaattiliuos, joka sisältää noin 0,1 – 6 paino-%, edullisesti noin 1 – 5 paino-% ja edullisimmin 2 – 4 paino-%, SiO_2 :a, sekoitetaan nopeasti laimean vesipitoisen happoliuoksen kanssa, joka sisältää liuenutta alumiinisuolaa, niin että syntyy liuos, jonka pH on suunnilleen alueella 2 – 10,5. Edullisempi pH-alue on 7 – 10,5 ja edullisin 8 – 10. Sopivat happopitoisuudet ovat alueella 1 – 50 paino-%, vaikka sekä pienempiä että suurempia pitoisuuksia voidaan käyttää sillä edellytyksellä, että käytetään riittävää sekoi-
tusta. Yleensä happopitoisuus noin 20 paino-% on edullinen. Happoliuoksen liuotetun alumiinisuolan määrä voi vaihdella noin 0,1 paino-%:sta suolan liukoisuusrajaan kyseisessä hapossa.

Moolisuhde $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ tällä menetelmällä tuotetuissa polyalumiinisilikaattimikrogeeleissä voi vaihdella laajasti, suunnilleen alueella 1:500 – 1:10, käytetyn happopitoisuuden, happoon liuotetun alumiinisuolamäärän ja tuloksena olevan osittain neutraloidun silikaattiliuoksen pH:n mukaan. Hapotus alemmille pH-alueille vaatii suuremman happomäärän käyttöä ja voi johtaa sellaisten polyalumiinisilikaattien syntymiseen, joissa moolisuhde alumiinioksidipiidioksidi on suurempi. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -järjestelmän liukoisuustiedot (Linke, Solubility of Inorganic Compounds, 4. p., 1958, vol. 1) antavat pohjan suurimpien polyalumiinisilikaateissa saavutettavissa olevien suhteiden

$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ laskemiselle (käytettäessä silikaattina $\text{Na}_2\text{O}:3,2\text{SiO}_2:\text{a}$), kun käytetään 10 – 50 paino-% happoa sisältäviä, alumiinisulfaattilla kyllästettyjä rikkihappoliuoksia silikaattiliuoksen hapottamiseen pH-arvoon 9. (Tämän pH:n valitessa noin 85 % $\text{Na}_2\text{O}:3,2\text{SiO}_2$:n emäksisyydestä neutraloituu.)

5

H_2SO_4 (paino-%)	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (paino-%)	Polyalumiinisilikaatti, moolisuhde $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$
10	19,6	1:22
20	13,3	1:32
30	8,1	1:61
40	4,3	1:138
50	2,5	1:283

On havaittu, että PAS-mikrogeelien valmistusmenetelmä voidaan edullisesti toteuttaa käyttämällä happoliuosta, joka sisältää noin 20 paino-% rikkihappoa ja 1 – 6 paino-% liuennutta alumiinisulfaattia. Käyttämällä mainitunlaisia happoliuoksia edullisella pH-alueella 8 – 10 (edustaa $\text{Na}_2\text{O}:3,2\text{SiO}_2$:n noin 95 – 60-painoprosenttista neutraloitumista) voidaan valmistaa polyalumiinisilikaattimikrogeelejä, joissa moolisuhde $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ on noin 1:35 – 1:400. Polyalumiinisilikaattiliuokset ovat edullisilla pitoisuus- ja pH-alueilla kirkkaita ja säilyttävät SiO_2 -pitoisuuteen noin 0,5 paino-% laimennettuina aktiivisuutensa höytälöintiprosesseissa noin 24 tuntia.

15 Samalla kun julkaisussa WO 95/25 068 kuvattu menetelmä antaa tulokseksi PAS-mikrogeelejä, jotka ovat erityisen edullisia paperinvalmistuksessa, nyt on yllättävästi havaittu, että vielä parempia tuloksia voidaan saavuttaa polyalumiinisilikaattimikrogeeleillä, joiden keskimääräinen hiukkanen (mikrogeeli) -koko eli -mitta on 20 – 250 nanometriä.

20 Niinpä keksinnön mukainen menetelmä paperin valmistamiseksi käsittää seuraavat vaiheet:

(a) lisätään vesipitoiseen paperimassalietteeseen, joka sisältää massaa ja mahdollisesti epäorgaanista täyteainetta, korkeintaan 1 paino-%, edullisesti 0,01 – 1 paino-%, massalietteen kuivapainosta vesiliukoista monihiukkasista polyalumiinisilikaattimikrogeeliä, jossa moolisuhde alumiinioksi-
25 di:piidioksidi on 1:10 – 1:1 500 ja joka on valmistettu menetelmällä, joka käsittää seuraavat vaiheet:

(i) hapotetaan alkalimetallisilikaatin vesipitoinen liuos, joka sisältää 0,1 – 6 paino-% SiO_2 :a, pH-alueelle 2 – 10,5 lisäämällä vesipitoista hapanta liuosta, joka sisältää riittävästi alumiinisulolaa mainitun moolisuhteen aikaansaamiseksi;

5 (ii) säädetään vaiheen (i) tuotteen pH alueelle 1 – 4 ennen laimennusvaihetta, sen jälkeen tai samanaikaisesti sen kanssa, mutta ennen geeliytymistä, niin että saavutetaan SiO_2 -pitoisuus ≤ 5 paino-%;

ja vähintään noin 0,001 paino-% massalietteen kuivapainosta vesiliukoista kationista polymeeriä;

10 jolloin mikrogeelin keskimääräinen hiukkaskoko on 20 – 250 nm;

(b) muodostetaan vaiheen a tuotteesta raina ja kuivataan se.

pH:n säätö edellä vaiheessa (a) (ii) on edullisesti pH:n alentaminen, ja vaiheessa ai tehtävä hapotus antaa edullisesti tulokseksi alueella 7 – 10,5, edullisemmin 8 – 10 ja edullisimmin 8 – 8,5 olevan pH-arvon. Alkalimetallisili-
15 kaattiliuos sisältää edullisesti 2 – 3 paino-% SiO_2 :a.

Keksinnön tavoite saavutetaan menetelmillä ja polyalumiinisilikaattimikrogeelillä, joille on tunnusomaista se, mitä sanotaan itsenäisissä patenttivaatimuksissa. Keksinnön edulliset suoritusmuodot ovat epäitsenäisten patenttivaatimusten kohteena.

20 Tämän keksinnön yhteydessä käytettävät mikrogeelit ovat edullisesti geelejä, joiden keskimääräinen hiukkaskoko on alueella 40 – 250 nm, edullisemmin 40 – 150 nm ja edullisimmin 50 – 100 nm. Ne ovat PAS-mikrogeelejä, jotka on valmistettu esimerkiksi julkaisussa WO 95/25 068 kuvatulla kaksivaiheisella menetelmällä, jossa hapotusvaiheen jälkeen tuotetta seisotetaan valituista prosessiolosuhteista (ts. pH:sta, piidioksidipitoisuudesta, alumiinipitoisuudesta, lämpötilasta) riippuva aika. Alueella 4 – 40 minuuttia, esimerkiksi 5 – 30 minuuttia, olevia seisotusaikoja voidaan normaalisti käyttää halutun hiukkaskoon aikaansaamiseksi. Esimerkiksi 15 minuutin luokkaa oleva seisotusaika voi antaa tulokseksi keskimääräisen hiukkaskoon noin 100 nm.

30 Mikrogeelien pinta-ala on vähintään 1 000 m² grammaa kohden, edullisesti 1 360 – 2 720 m² grammaa kohden.

Mikrogeelit ovat polyalumiinisilikaattimikrogeelejä, erityisesti sellaisia, joissa moolisuhde alumiinioksidi:piidioksidi on 1:10 – 1:1 500. Polyalumiinisilikaattimikrogeelien aktiivisuutta voidaan parantaa edelleen ja pitää tämä
35 aktiivisuus yllä pidempään säätämällä mikrogeelin pH suunnilleen alueelle 1 – 4 ennen laimennusvaihetta, sen jälkeen tai samanaikaisesti sen kanssa. Toi-

nen etu, joka saavutetaan säätämällä mikrogeelin pH suunnilleen alueelle 1 – 4, on, että mikrogeelejä voidaan varastoida piidioksidipitoisuuksiltaan suurempina. Siten voi olla mahdollista eliminoida laimennusvaihe kokonaan alumiini-suolan vesipitoisen happaman liuoksen lisäyksen aikana vallitsevan piidioksidipitoisuuden mukaan. pH:n säätäminen suunnilleen alueelle 1 – 4 mahdollistaa polyalumiinisilikaattimikrogeelien varastoinnin pitoisuuteen 4 – 5 paino-% asti. Mitä tahansa happoa, joka alentaa mikrogeelin pH:n suunnilleen alueelle 1 – 4, voidaan käyttää. Epäorgaaniset mineraalihapot ovat edullisempia kuin orgaaniset hapot; rikkihappo on edullisin.

- 10 Tämän keksinnön yhteydessä käytettäviä polysilikaatteja voidaan hyödyntää monissa erilaisissa flokkulaatioprosesseissa, ja ne toimivat rententio- ja suotautusaineina paperinvalmistuksessa (käytettävien määrien ollessa korkeintaan 1 paino-%, edullisesti 0,01 – 1 paino-%, paperimassalietteen kuivapainosta). Niitä voidaan käyttää yhdistelmänä kationisten polymeerien, kuten kationisen tärkkelyksen, kationisen polyakryyliamidin ja kationisen guar-
- 15 kumin, kanssa. Näitä kuvataan US-patenttijulkaisuissa 4 927 498 ja 5 176 891. Mainitunlaisia (vesiliukoisia) kationisia polymeerejä on läsnä vähintään noin 0,001 paino-% massalietteen kuivapainosta.

- Anionisia polymeerejä, kuten anionista polyakryyliamidia, anionisia tärkkelyksiä, anionista guarkumia, anionista polyvinyylisetaattia ja karboksimetyylliselluloosaa ja sen johdoksia, voidaan myös käyttää polysilikaattimikrogeelien ja kationisten polymeerien yhteydessä edullisin tuloksin. Paperinvalmistusolosuhteiden mukaan voidaan käyttää myös erilaisia muita kemikaaleja polysilikaattimikrogeelien ja molekyyli­massaltaan suurten kationisten polymeerien yhteydessä. Järjestelmiin, jotka sisältävät suuria määriä anionista jätettä, voidaan lisätä esimerkiksi molekyyli­massaltaan pieniä, varaustiheydeltään suuria kationisia polymeerejä, kuten polyeteeni-imiiniä, polydiallyylimetyyliammoniumkloridia ja amiini-epikloorihydriinikondensaatiotuotteita, jotta saavutetaan järjestelmän sisäinen varaustasapaino tehokkaammin ja saadaan parempia tuloksia. Happaman liuoksen sisältämien lisäksi tulevia määriä alumiinisuoloja, kuten alunaa ja natriumaluminaattia, voidaan myös lisätä parempien tulosten saavuttamiseksi tietyissä olosuhteissa. Ne voidaan lisätä paperimassalietteen joko esisekoittamalla ne tämän keksinnön mukaisten mikrogeelien kanssa tai erikseen.
- 20
25
30

- 35 Seuraavat esimerkit annetaan keksinnön valaisemiseksi sitä kuitenkaan rajoittamatta.

Esimerkki 1

Valmistettiin polyalumiinisilikaatti (PAS) -liuos sekoittamalla 21 g natriumsilikaattia, jossa suhde oli 3,22 ja joka sisälsi 28,5 % SiO_2 :a, 260 gramman kanssa deionisoitua vettä. Tuloksena olevaan 2,1 paino-% SiO_2 :a sisältävään liuokseen lisättiin 9,84 ml H_2SO_4 -liuosta (5 ekv/l), joka sisälsi 0,052 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$:a, jolloin pH-arvoksi tuli 8,6. Annoksia tuloksena olevaa 2 paino-% PAS:a (SiO_2 :n mukaan laskettuna) sisältävää liuosta laimennettiin ja stabiloitiin PAS-pitoisuuteen 0,125 paino-% (SiO_2 :n mukaan laskettuna) pH:n ollessa 2,5 laimentamalla H_2SO_4 -liuoksella (0,0085 ekv/l) vaihtelevina aikoina.

0,125 paino-% PAS:a (SiO_2 :n mukaan laskettuna) sisältävien näytteen keskimääräinen mikrokeelin koko määritettiin käyttämällä valonsirontagioniometriä Brook Haven Instrument, malli BI-200SM. Mittaukset tehtiin huoneenlämpötilassa käyttämällä argonionilaseria, jonka aallonpituus oli 488 nm ja joka toimi teholla 200 mW. Valonsirontaintensiteettimittauksia tehtiin eri kulmissa ja tulokset analysoitiin käyttämällä Zimm-käyrää. Keskimääräiset mikrokeelihiukkaskoot saatiin hiukkaskokojakautumasta.

0,125 paino-% PAS:a sisältävien liuosten toimintakyky retentio- ja suodatusaineena paperinvalmistuksessa määritettiin tekemällä freeness-lukutestejä (Canadian Standard Freeness) käyttämällä valkaistua kraftmassalietettä, joka sisälsi 35 % lehtipuuta, 35 % havupuuta ja 30 % saostettua kalsiumkarbonaattia ja jonka konsistenssi oli 0,3 paino-% ja pH-arvo 8. Tuotteen toimintakyky testattiin lisäämällä paperimassalietteeseen 9,07 kg/t (20 lb/t) (kuivasta massalietteestä laskettuna) kationista perunatärkkelystä BMB-40 15 sekuntia ennen PAS-liuosten [0,907 kg/t (2 lb/t) (SiO_2 :n mukaan laskettuna))] lisäämistä. Sekoitus tehtiin Britt Jar -laitteessa kierrostaajuudella 750 min^{-1} ja höytälöity massaliete siirrettiin sitten Canada Standard Freeness -testilaitteeseen ja tehtiin suodautumismittaukset. Freeness-lukutulokset (ml) ja piidioksidihukkasten (mikrokeelin) keskimääräinen koko (nm) laimennusajan funktiona esitetään alla olevassa taulukossa 1.

Retentio määritettiin myös Britt Jar -laitteella kierrostaajuudella 750 min^{-1} lisäämällä paperimassalietteeseen 9,07 kg/t (20 lb/t) BMB-40:tä (katso edellä) 15 sekuntia ennen PAS-liuosten [0,907 kg/t (2 lb/t) (SiO_2 :n mukaan laskettuna))] lisäämistä. Kun oli sekoitettu vielä 15 sekuntia, aloitettiin vedenpoisto. Kiertovettä alkoi kerääntyä 5 sekunnin kuluttua, ja keräystä jatkettiin, kunnes kiertovettä oli kerätty 100 ml. Se suodatettiin lasikuitusuodattimen läpi,

kuivattiin kiintoaine ja poltettiin se sitten. Tuloksena oleva tuhka punnittiin ja laskettiin tuhkan retentio. Tulokset annetaan myös taulukossa 1. Tulokset esitetään myös graafisesti kuviossa 1, joka esittää freeness-lukua mikrogeelin koon funktiona, ja kuviossa 2, joka on tuhkan retentiota mikrogeelin koon funktiona esittävä käyrä.

PAS-liuosten toimintakykyä testattiin (käyttämällä edellä mainittua Canadian Standard Freeness -testimenettelyä) myös erilaisissa paperinvalmistusformuloissa, nimittäin

(i) lisäämällä 4,54 kg/t (10 lb/t) kationista perunatärkkelystä BMB-40 paperimassalietteen 15 sekuntia ennen kationisen Percol 182:n [0,113 kg/t (0,25 lb/t)] lisäämistä, mitä seurasi 15 sekunnin kuluttua PAS-liuosten lisäys [0,454 kg/t (1 lb/t)];

(ii) lisäämällä 6,80 kg/t (15 lb/t) kationista perunatärkkelystä BMB-40 paperimassalietteen 15 sekuntia ennen alunan [0,113 kg/t (0,25 lb/t) (Al_2O_3 :n mukaan laskettuna)] lisäämistä, mitä seurasi 15 sekunnin kuluttua PAS-liuosten lisäys [0,454 kg/t (1 lb/t)];

(iii) lisäämällä 9,07 kg/t (20 lb/t) kationista perunatärkkelystä BMB-40 paperimassalietteen 15 sekuntia ennen aniosen Percol 90L:n [0,113 kg/t (0,25 lb/t)] lisäämistä, mitä seurasi 15 sekunnin kuluttua PAS-liuosten lisäys [0,454 kg/t (1 lb/t)];

Näiden kolmen testin tulokset esitetään graafisesti kuvioissa 3 – 5, jotka esittävät freeness-lukua mikrogeelin koon funktiona testien (i) – (iii) ollessa vastaavasti kyseessä.

25 Taulukko 1

Laimennusaika (min)	Freeness-luku (ml)	Keskimääräinen hiukkaskoko (nm)	Tuhkan retentio (%)
0,5	580	8,1	21
1	615	11,9	23
2	640	18,1	31
5	660	41,0	31
15	660	107,7	35
30	640	250	28
35	610	357	26
37	610	530	23
39	595	838	23

Esimerkki 2

Valmistettiin PAS-liuos sekoittamalla 21 g natriumsilikaattia, jossa suhde oli 3,22 ja joka sisälsi 28,5 % SiO_2 :a, 260 gramman kanssa deionisoitua vettä. Tuloksena olevaan 2,1 paino-% SiO_2 :a sisältävään liuokseen lisättiin
 5 8,75 ml H_2SO_4 -liuosta (5 ekv/l), joka sisälsi 0,80 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$:a, jolloin pH-arvoksi tuli 8,5. Annoksia tuloksena olevaa 2 paino-% PAS:a (SiO_2 :n mukaan laskettuna) sisältävää liuosta laimennettiin ja stabiloitiin PAS-pitoisuuteen 0,125 paino-% (SiO_2 :n mukaan laskettuna) pH:n ollessa 2,0 laimentamalla H_2SO_4 -liuoksella (0,0085 ekv/l) vaihtelevina aikoina.

10 0,125 paino-% PAS:a (SiO_2 :n mukaan laskettuna) sisältävien näytteen keskimääräiset mikrogeelin koot määritettiin kuten edellä, ja freeness-lukutestit tehtiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. Tulokset esitetään taulukossa 2.

Taulukko 2

Laimennusaika (min)	Freeness-luku (ml)	Keskimääräinen hiukkaskoko (nm)
0,5	580	4,4
5	650	43,5
17	620	296

Esimerkki 3

Valmistettiin aluminoimaton polysilikaatti (PS) -liuos sekoittamalla 21 g natriumsilikaattia, jossa suhde oli 3,22 ja joka sisälsi 28,5 % SiO_2 :a, 260 gramman kanssa deionisoitua vettä. Tuloksena olevaan 2,1 paino-% SiO_2 :a sisältävään liuokseen lisättiin 10 ml H_2SO_4 -liuosta (5 ekv/l). Annoksia
 20 tuloksena olevaa 2 paino-% PS:a (SiO_2 :n mukaan laskettuna) sisältävää liuosta laimennettiin ja stabiloitiin PS-pitoisuuteen 0,125 paino-% (SiO_2 :n mukaan laskettuna) pH:n ollessa 2,5 laimentamalla H_2SO_4 -liuoksella (0,0085 ekv/l) vaihtelevina aikoina.

25 Keskimääräiset mikrogeelin koot määritettiin ja freeness-lukutestit tehtiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. Tulokset esitetään taulukossa 3.

Taulukko 3

Laimennusaika (min)	Freeness-luku (ml)	Keskimääräinen hiukkaskoko (nm)
0,5	550	3,7
15	640	40,5
30	630	60,5
420	590	201

Kuten tuloksista on nähtävissä, tämän keksinnön mukaisella alueella oleva mikrogeelin koko tarjoaa parhaan toimintakyvyn paperinvalmistuksessa (mitattuna sekä freeness-luvulla että tuhkan retentiolla).

Patenttivaatimukset

1. Paperinvalmistusmenetelmä, joka käsittää seuraavat vaiheet:

(a) lisätään vesipitoiseen paperimassalietteeseen, joka sisältää
5 massaa ja mahdollisesti epäorgaanista täyteainetta, korkeintaan 1 paino-%:n
massalietteen kuivapainosta vesiliukoista monihiukkasista polyalumiinisilikaat-
timikrogeeliä, jossa moolisuhde alumiiniokside:piidioksidi on 1:10 – 1:1500 ja
joka on valmistettu menetelmällä, joka käsittää seuraavat vaiheet:

(i) hapotetaan alkalimetallisilikaatin vesipitoinen liuos, joka sisältää
10 0,1 - 6 paino-% SiO_2 :a, pH-alueelle 2 – 10,5 lisäämällä vesipitoista hapanta
liuosta, joka sisältää riittävästi alumiinisuolaa mainitun moolisuhteen aikaan-
saamiseksi;

(ii) säädetään vaiheen (i) tuotteen pH alueelle 1 – 4 ennen laimen-
nusvaihetta, sen jälkeen tai samanaikaisesti sen kanssa, mutta ennen geeliy-
15 tymistä, niin että saavutetaan SiO_2 -pitoisuus ≤ 5 paino-%;

ja vähintään noin 0,001 paino-% massalietteen kuivapainosta vesi-
liukoista kationista polymeeriä;

jolloin mikrogeelin keskimääräinen hiukkaskoko on 20 – 250 nm ja
pinta-ala yli 1 000 m^2/g ;

20 (b) muodostetaan vaiheen (a) tuotteesta raina ja kuivataan se.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, joka käsittää vai-
heen (a) tuotteen seisotuksen 4 – 40 minuutin ajan.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, joka käsittää vai-
heen (a) tuotteen seisotuksen 5 – 30 minuutin ajan.

25 4. Jonkin patenttivaatimuksista 1 – 3 mukainen menetelmä, jossa
paperimassalietteeseen lisätään lisämäärä alumiiniyhdistettä.

5. Jonkin patenttivaatimuksista 1 – 4 mukainen menetelmä, jossa
paperimassalietteeseen lisätään anionista polymeeriä.

6. Jonkin patenttivaatimuksista 1 – 5 mukainen menetelmä, jossa
30 vaiheessa (i) tehtävä hapotus antaa tulokseksi pH-arvon 7 – 10,5

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, jossa vaiheessa (i)
tehtävä hapotus antaa tulokseksi pH-arvon 8 – 10.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, jossa vaiheessa (i)
tehtävä hapotus antaa tulokseksi pH-arvon 8 – 8,5.

9. Jonkin patenttivaatimuksista 1 – 8 mukainen menetelmä, jossa alkalimetallisilikaattiliuos sisältää 2 – 3 paino-% SiO_2 :a.

10. Jonkin patenttivaatimuksista 1 – 9 mukainen menetelmä, jossa mikrogeelin keskimääräinen hiukkaskoko on alueella 40 – 250 nm.

5 11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, jossa mikrogeelin keskimääräinen hiukkaskoko on alueella 40 – 150 nm.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, jossa mikrogeelin keskimääräinen hiukkaskoko on alueella 50 – 150 nm.

10 13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, jossa mikrogeelin keskimääräinen hiukkaskoko on alueella 50 – 100 nm.

14. Jonkin patenttivaatimuksista 1 – 13 mukainen menetelmä, jossa mikrogeelin pinta-ala on 1 360 – 2 720 m^2 grammaa kohden.

15 15. Menetelmä vesiliukoisien monihiukkasisen polyalumiinisilikaattimikrogeelin, jossa moolisuhde alumiinioksidi:piidioksidi on 1:10 – 1:1500, mikrogeelin keskimääräinen hiukkaskoko 20 – 250 nm ja pinta-ala yli 1 000 m^2/g , valmistamiseksi, joka menetelmä käsittää vaiheet:

20 (i) hapotetaan alkalimetallisilikaatin vesipitoinen liuos, joka sisältää 0,1 - 6 paino-% SiO_2 :a, pH-alueelle 2 – 10,5 lisäämällä vesipitoista hapanta liuosta, joka sisältää riittävästi alumiinisulua, jotta saavutetaan mainitut moolisuhteet;

(ii) säädetään vaiheesta (i) saatavan tuotteen pH välille 1 – 4 ennen, jälkeen tai samanaikaisesti laimennusvaiheen kanssa, mutta ennen geeliytymistä, jotta saavutetaan SiO_2 -pitoisuus ≤ 5 paino-%.

25 16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, jossa vaiheessa (i) tehtävä hapotus antaa tulokseksi pH-arvon 7 – 10,5

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, jossa vaiheessa (i) tehtävä hapotus antaa tulokseksi pH-arvon 8 – 10.

18. Jonkin patenttivaatimuksista 15 – 17 mukainen menetelmä, jossa mikrogeelin keskimääräinen hiukkaskoko on alueella 40 – 250 nm.

30 19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, jossa mikrogeelin keskimääräinen hiukkaskoko on alueella 50 – 150 nm.

20. Vesiliukoinen monihiukkasisen polyalumiinisilikaattimikrogeeli vedessä, joka käsittää oleellisesti minkä tahansa patenttivaatimuksista 15 – 19 mukaisella menetelmällä saatavaa mikrogeeliä.

Patentkrav

1. Pappersframställningsförfarande, vilket omfattar följande steg:

(a) till en vattenhaltig pappersmassasuspension, som innehåller
5 massa och eventuellt oorganiskt fyllnadsämne, tillsätts högst 1 vikt-% av massasuspensionens torrsvikt vattenlösligt flerpartikelhaltigt polyaluminiumsilikatmikrogel, där molförhållandet aluminiumoxid:kiseldioxid är 1:10 – 1:1500 och som har framställts med ett förfarande som omfattar följande steg:

(i) alkalimetallsilikatets vattenhaltiga lösning, som innehåller 0,1 – 6
10 vikt-% SiO_2 , syrabehandlas till pH-området 2 – 10,5 genom att man tillsätter en vattenhaltig sur lösning, som innehåller tillräckligt aluminiumsalt för att åstadkomma nämnda molförhållande;

(ii) pH för produkten i steg (i) regleras till området 1 – 4 före, efter eller samtidigt med utspädningssteget, men före geleringen så att en SiO_2 -halt
15 ≤ 5 vikt-% uppnås;

och minst cirka 0,001 vikt-% av massasuspensionens torrsvikt av en vattenlöslig kationisk polymer;

varvid mikrogelets genomsnittliga partikelstorlek är 20 – 250 nm och yta över 1 000 m^2/g ;

20 (b) av produkten i steg (a) bildas en bana och den torkas.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, vilket omfattar sedimentation av produkten i steg (a) under en tid av 4 – 40 minuter.

3. Förfarande enligt patentkrav 2, vilket omfattar sedimentation av produkten i steg (a) under en tid av 5 – 30 minuter.

25 4. Förfarande enligt något av patentkraven 1 – 3, där en extra mängd av aluminiumföreningen tillsätts i pappersmassasuspensionen.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1 – 4, där en anjonisk polymer tillsätts i pappersmassasuspensionen.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1 – 5, där syrabehandlingen som utförs i steg (i) resulterar i ett pH-värde på 7 – 10,5.

7. Förfarande enligt patentkrav 6, där syrabehandlingen som utförs i steg (i) resulterar i ett pH-värde på 8 – 10.

8. Förfarande enligt patentkrav 7, där syrabehandlingen som utförs i steg (i) resulterar i ett pH-värde på 8 – 8,5.

35 9. Förfarande enligt något av patentkraven 1 – 8, där alkalimetallsilikatlösningen innehåller 2 – 3 vikt-% SiO_2 .

10. Förfarande enligt något av patentkraven 1 – 9, där mikrogelets genomsnittliga partikelstorlek är i området 40 – 250 nm.

11. Förfarande enligt patentkrav 10, där mikrogelets genomsnittliga partikelstorlek är i området 40 – 150 nm.

5 12. Förfarande enligt patentkrav 11, där mikrogelets genomsnittliga partikelstorlek är i området 50 – 150 nm.

13. Förfarande enligt patentkrav 12, där mikrogelets genomsnittliga partikelstorlek är i området 50 – 100 nm.

10 14. Förfarande enligt något av patentkraven 1 – 13, där mikrogelets yta är 1 360 – 2 720 m² per gram.

15. Förfarande för framställning av ett vattenlösligt flerpartikelhaltigt polyaluminiumsilikatgel, där molförhållandet aluminiumoxid:kiseldioxid är 1:10 – 1:1500, mikrogelets genomsnittliga partikelstorlek är 20 – 250 nm och ytan är över 1 000 m²/g, vilket förfarande omfattar följande steg:

15 (i) alkalimetallsilikatets vattenhaltiga lösning, som innehåller 0,1 – 6 vikt-% SiO₂, syrabehandlas till pH-området 2 – 10,5 genom att man tillsätter en vattenhaltig sur lösning, som innehåller tillräckligt aluminiumsalt för att uppnå nämnda molförhållanden;

20 (ii) pH för produkten som erhålls i steg (i) regleras mellan 1 – 4 före, efter eller samtidigt med utspädningssteget, men före geleringen för att uppnå en SiO₂-halt ≤ 5 vikt-%.

16. Förfarande enligt patentkrav 15, där syrabehandlingen som utförs i steg (i) resulterar i ett pH-värde mellan 7 och 10,5.

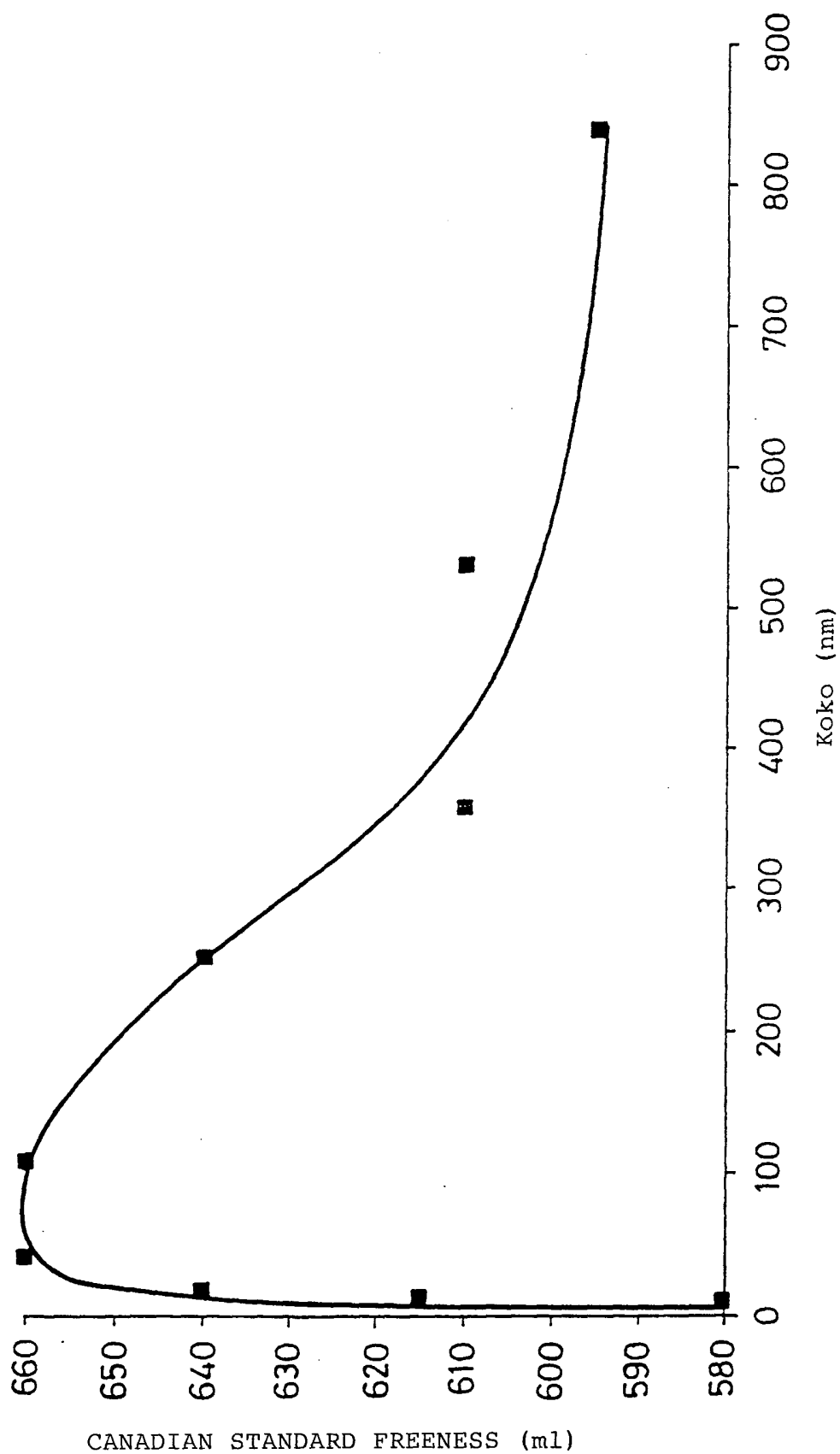
25 17. Förfarande enligt patentkrav 16, där syrabehandlingen som utförs i steg (i) resulterar i ett pH-värde mellan 8 och 10.

18. Förfarande enligt något av patentkraven 15 – 17, där mikrogelets genomsnittliga partikelstorlek är i området 40 – 250 nm.

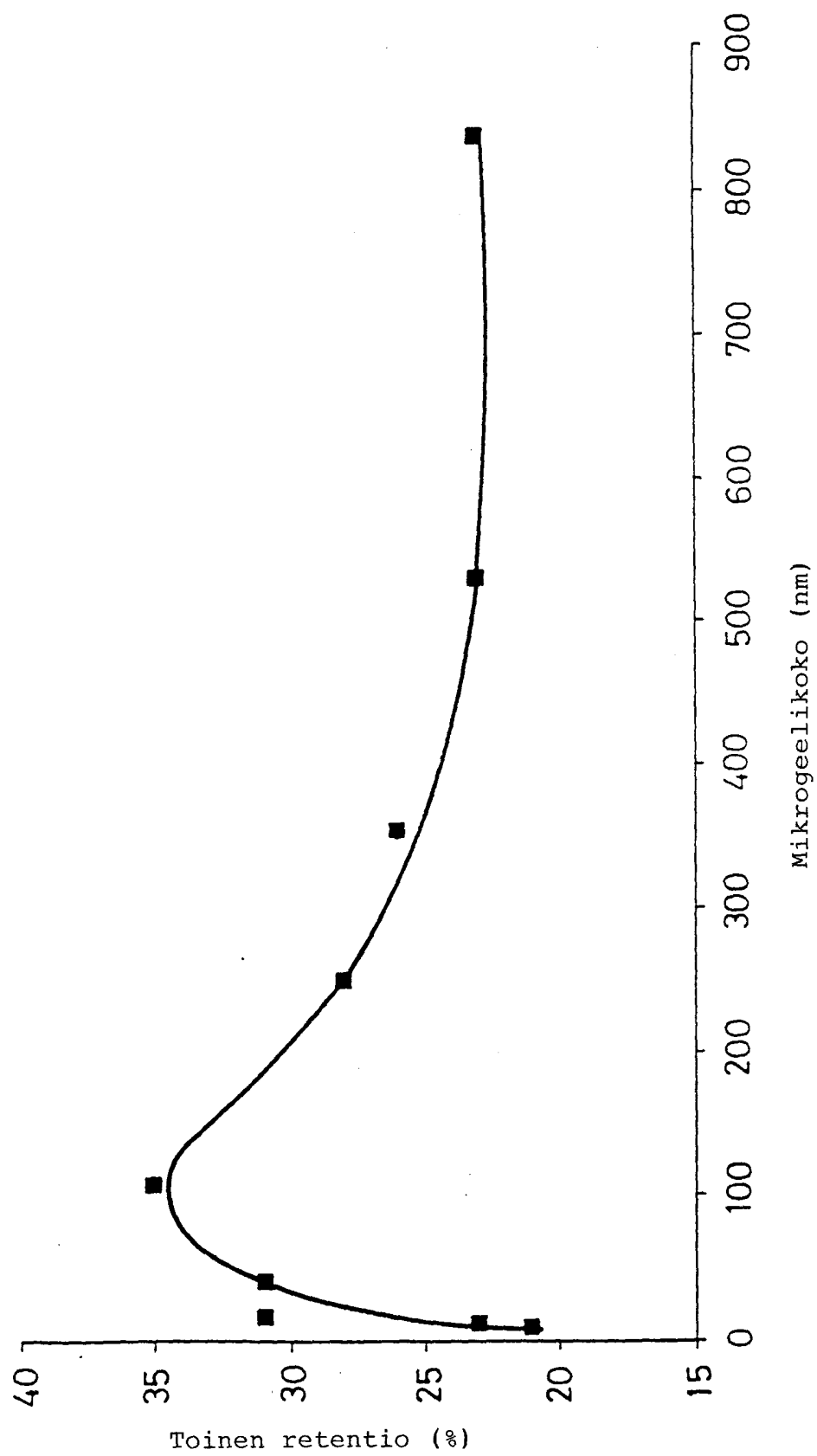
19. Förfarande enligt patentkraven 18, där mikrogelets genomsnittliga partikelstorlek är i området 50 – 150 nm.

30 20. Vattenlösligt flerpartikelhaltigt polyaluminiumsilikatmikrogel i vatten, vilket omfattar väsentligen ett mikrogel som kan erhålls med förfarandet enligt något av patentkraven 15 – 19.

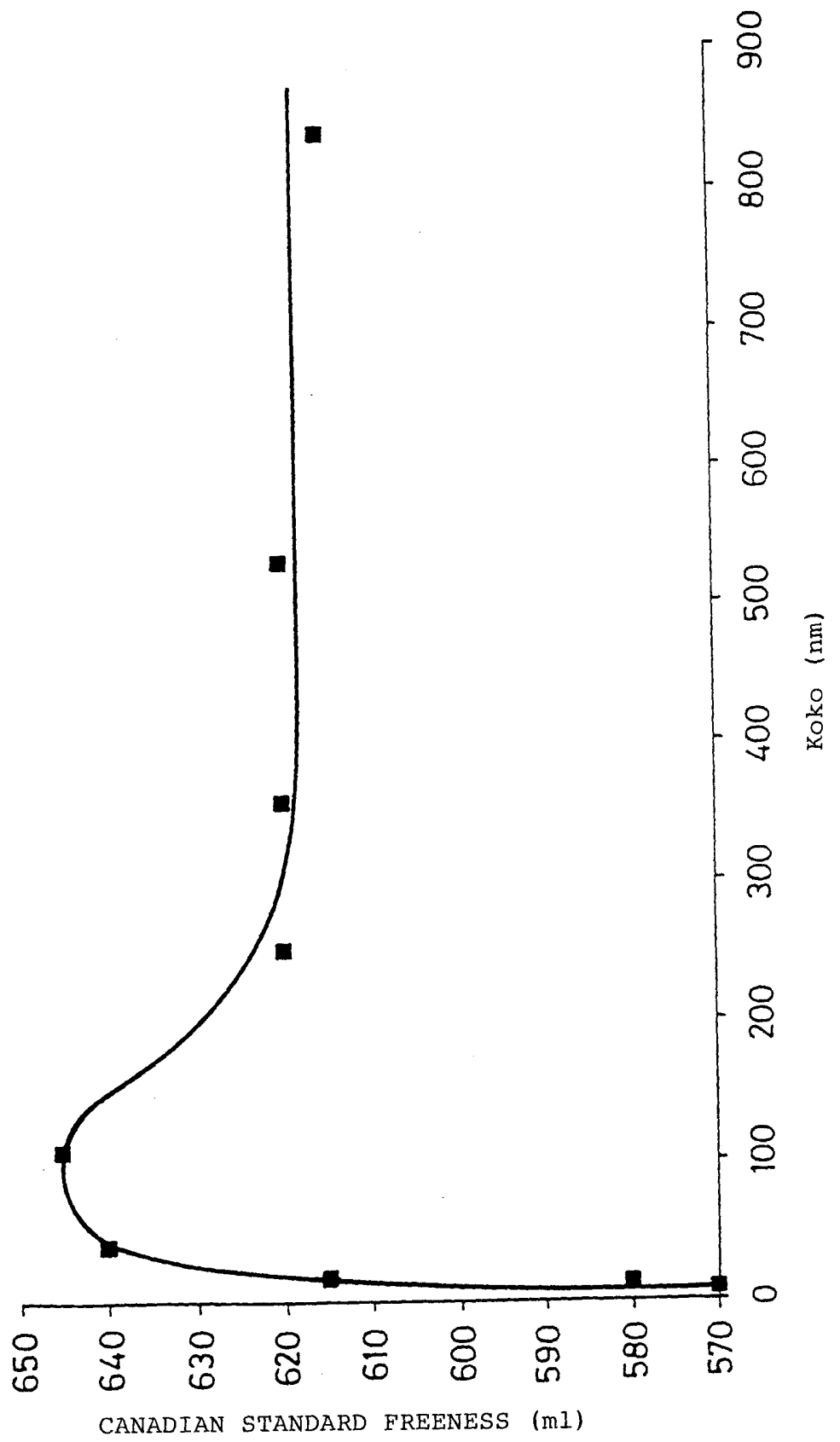
1/5

FIG. 1

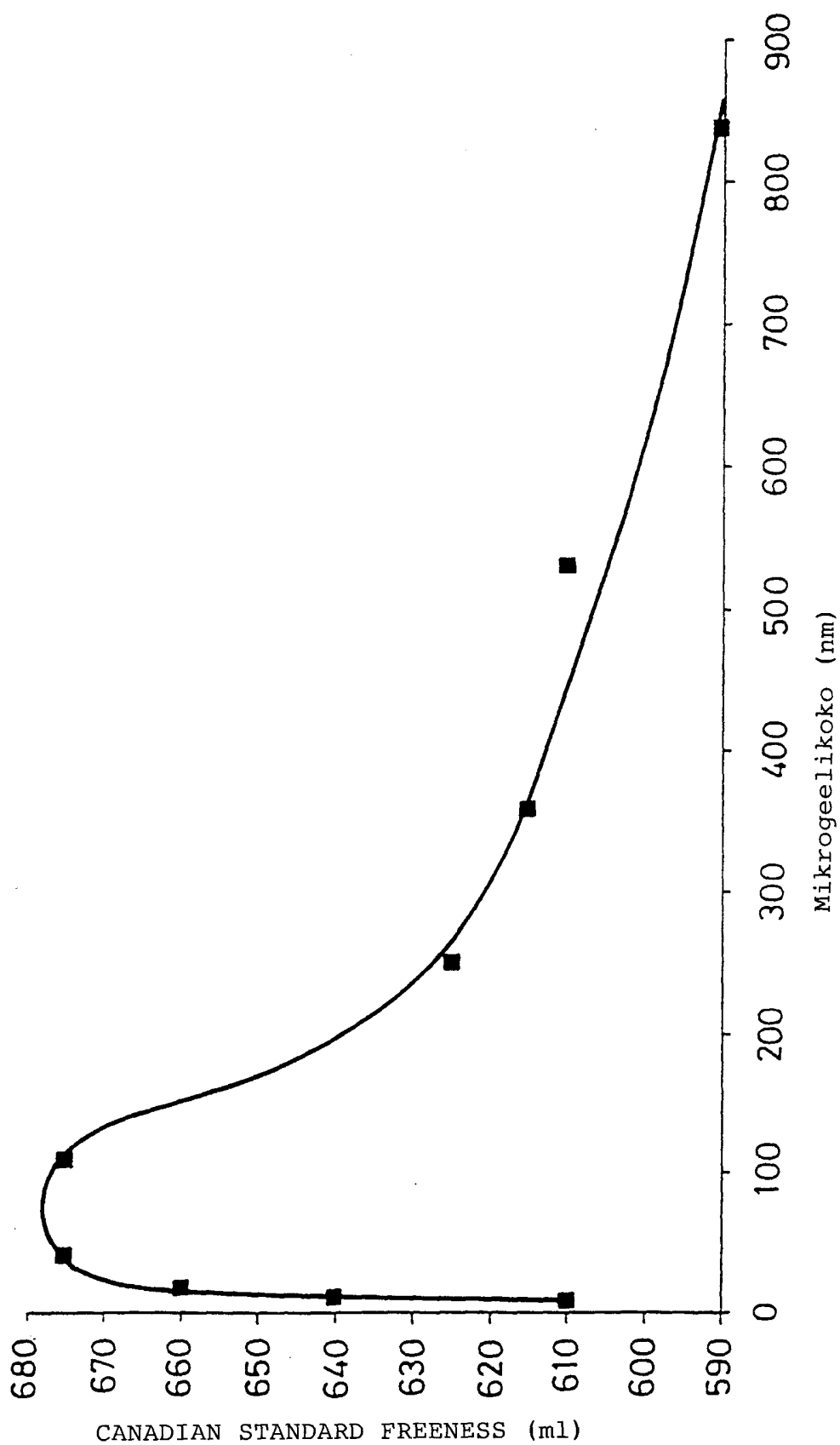
2 / 5

FIG. 2

3/5

FIG. 3

4/5

FIG. 4

5/5

FIG. 5