

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 762068 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 762068

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
D21H

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 16.07.1976

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 16.07.1976

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 18.01.1977

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

17.07.1975 GB 7530127

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Riddell, Martin Clark, 15 Nurseries Road Kidlington, Oxfordshire, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Riddell, Martin Clark, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

2 •Waring, Ian Mark, South Africa, ETELÄ-AFRIKAN TASAVALTA, (ZA)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Paperin valmistus

Tillverkning av papper

Martin Clark Riddell, 15 Nurseries Road, Kidlington, Oxfordshire, Englanti

Menetelmä täyteainepitoisen paperin valmistamiseksi - Förfarande för tillverkning av fyllmedelhaltigt papper

Keksinnön kohteena on menetelmä täyteainepitoisen paperin valmistamiseksi, syöttämällä vesipitoista selluloosakuitumassaa, joka sisältää modifioitua hienojakoista mineraalitäyteainetta, joka on valmistettu saattamalla hienojakoinen mineraalitäyteaine kosketukseen vesiliukoisen synteettisen polymeerin kanssa vesipitoisessa väliaineessa, jatkuvalle viiralle paperikoneen märkápäässä.

Paperin valmistuksessa on tapana lisätä vesipitoiseen paperimassaan ennen sen johtamista jatkuvalle viiralle mineraalitäyteainetta paperikoneen märkápäässä, minkä tarkoituksena on ensisijassa parantaa paperin pintaa painotarkoituksia varten ja pienentää valmistuskustannuksia. Lisättävän täyteaineen määrä on kuitenkin rajoitettu syystä, että täyteainepitoisuuden kasvaessa paperin vetolujuus pienenee. Tämä taas johtuu siitä, että täyteainehiukkaset häiritsevät selluloosakuitujen välisiä vetysidoksia ja että täyteainepitoisuuden kasvaessa paperiarkissa on vähemmän kuitua lujuutta antamassa.

On tunnettua liittää normaalisti juuri ennen viiraa pieniä määriä polymeerimateriaaleja laimeisiin vesipitoisiin paperimassa/täyteainesuspensioihin,

jotka tunnetaan "ohuena paperimassana", parantuneen täyteaineen pysyvyyden saamiseksi viiralle arkin muodostuksen aikana ja näin ollen paperinvalmistusprosessin hyötysuhteen parantamiseksi pienentämällä täyteaineen häviöitä, joista yleisesti käytetään nimitystä kiertovesihäviöt. Esimerkiksi GB-patentissa n:o 883 973 kuvataan sellaisen vesiliukoisen, ei-kationisen lineaarisen vinyyli-*polymeerin* pienten määrien käyttöä retentioaineena, jonka molekyyli-paino on vähintään 5×10^6 ja joka ainakin pääasiassa koostuu karbamoyyialkyleeniyksiköistä, jotka sisältävät enintään 4 hiiliatomia, jolloin *polymeeri* lisätään selluloosakuitujen täyteainetta sisältävään vesisuspensioon ennen arkin muodostusta viiralla.

GB-patentissa n:o 1 353 015 kuvataan menetelmää kalsiumkarbonaattitäyte-*aineen* kemiallisen reaktiokyvyn pienentämiseksi paperinvalmistusprosessissa, joka käsittää paperin liimauksen happamissa olosuhteissa, kuten perinteellisen hartsisaippua/alumiinisulfaattiliimausprosessin, suojaamalla kalsiumkarbonaattihiukkaset päällysteellä, joka on muodostettu lisäämällä määrättyä geelilytyvää hydrofiilistä orgaanista ainetta kaliumkarbonaattihiukkasten vesisuspensioon ja saattamalla mainittu materiaali sen jälkeen geelitymään sopivan geelitys-*aineen* avulla geelityneiden hydrofiilisen materiaalin ja kalsiumkarbonaattihiukkasten aggregaattien muodostamiseksi. Tietyissä olosuhteissa voi muodostua luonteeltaan kuitumaisia aggregaatteja. Tällaisissa helminauhamaisissa muodoissa lukuisat täyteainehiukkaset ovat liittyneet toinen toisiinsa ja geelityneet lineaariseen muotoon hiukkasten aikaansaamiseksi, joilla on suojaava päällyste. Suojatun kalsiumkarbonaattitäyteaineen käytön väitetään antavan lievästi parantuneen retention pienentämättä paperin lujuutta.

Koska mineraalitäyteaineet ovat huomattavasti halvempia kuin puhdas selluloosakuitu, olisi huomattava kaupallinen etu, jos paperin täyteainepitoisuutta voitaisiin nostaa oleellisesti nykyisin mahdollisten maksimimäärien yläpuolelle pitäen samanaikaisesti vetolujuus ja paperin muut fysikaaliset ominaisuudet samoina.

Liuksessa tai suspensiossa olevilla täyteainehiukkasilla on normaalisti sähköstaattinen varaus. Yleensä täyteainehiukkanen on negatiivisesti varautunut, mutta joissakin tapauksissa sillä voi olla positiivinen varaus riippuen veden kovuudesta, sillä ylimäärä positiivisia ioneja on läsnä, jos vesi on kovaa.

Nyt on todettu, että tietyillä pitkäketjuisilla molekyyli-painoltaan suhteellisen suurilla *polymeereilla* on kyky vetää puoleensa useita täyteainehiukkasia, jolloin ne muodostavat täyteaine/*polymeerikonglomeraatin*, jossa lukuisia täyteainehiukkasia pitää paikallaan täyteainehiukkasten ja *polymeerin* välinen sähköstaattinen vetovoima ja *polymeerin* sillastusvaikutukset ja että tällaisia

konglomeraatteja voidaan käyttää paperiarkin valmistuksessa arkin täyteainepitoisuuden nostamiseksi vaikuttamatta oleellisesti paperiarkin fysikaalisiin lujuusominaisuuksiin, koska täyteaine/polymeerikonglomeraatit pienentävät täyteaineen haitallista vaikutusta kuitujen vetysidoksiin. On myös havaittu, että tällaiset täyteaine/polymeerikonglomeraatit kykenevät vastustamaan huomattavassa määrin erilaisia leikkausvoimia, joita normaalisti esiintyy tavanomaisessa paperinvalmistussysteemissä.

Keksinnölle on tunnusomaista, että täyteainepitoisen paperin mineraalitäyteainepitoisuuden kohottamiseksi alentamatta vastaavasti täyteainepitoisen paperin fysikaalisia lujuusominaisuuksia mineraalitäyteaine modifioidaan käyttämällä synteettisenä polymeerinä polyakryyliamidia, jonka zeta-potentiaali on välillä -40 ja $+40$ mV ja keskimääräinen molekyyli-paino (laskettuna rajaviskositeettiluvusta) on välillä 2×10^6 ja 20×10^6 .

Pitkäketjuisilla, molekyyli-painoltaan suhteellisen suurilla polymeereillä on zeta-potentiaali (ZP) alueella -40 ja $+40$ millivoltia (mV) ja molekyyli-paino vähintään 2×10^6 , mieluummin $2 \times 10^6 - 20 \times 10^6$ ja vielä mieluummin välillä $4 \times 10^6 - 12 \times 10^6$. Zeta-potentiaali on edullisesti suunnilleen nolla tai hieman negatiivinen, so. alueella $+5$ ja -20 mV ja molekyyli-paino on välillä n. $5-10 \times 10^6$.

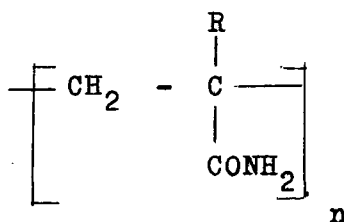
Zeta-potentiaali (tai elektrokineettinen potentiaali) määritellään sähköpotentiaaliksi niiden ionien kaksoiskerroksen hajanaisen osan poikki, jotka ympäröivät varautunutta hiukkasta ioninesteessä, kuten vedessä. Näin ollen, kun esimerkiksi elektronegatiivisesti varautunut polymeeri liuotetaan veteen, polymeeri vetää puoleensa suuren määrän elektropositiivisia ioneja, jotka muodostavat ohuen tiiviin kerroksen sen läheisyyteen. Tämän ohuen kerroksen ulkopuolella on paksumpi, hajanaisempi kerros, jossa vedessä olevat elektropositiivisesti varautuneet ionit ovat vain lievästi vetäytyneet elektronegatiivisesti varautuneen polymeerihiukkasen puoleen. Juuri sähköpotentiaalia tämän hajanaisen kerroksen poikki kutsutaan zeta-potentiaaliksi.

Zeta-potentiaali voidaan mitata käyttäen polymeerin 0,1 paino-%:ista liuosta ioninvaihdetussa vedessä ja elektroforeesilaitetta, esimerkiksi "Zeta-Meter"-

tai "Laser Zee Meter"-laitetta.

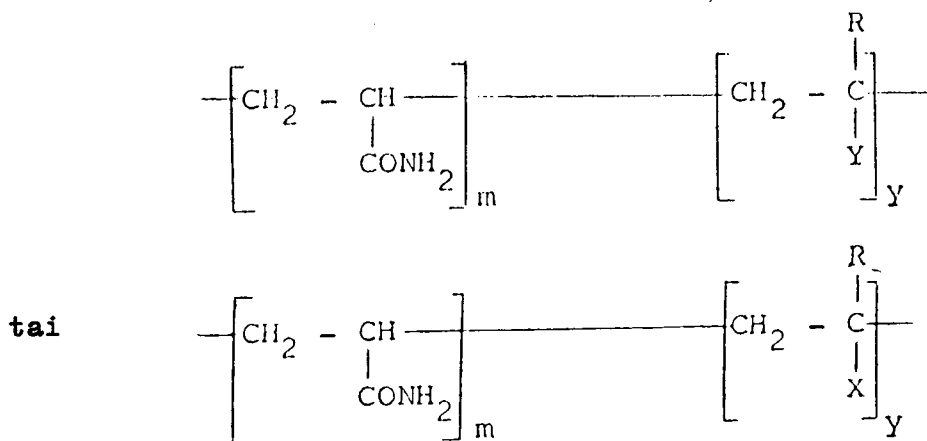
Tässä keksinnössä käytetyt polymeerit voivat olla positiivisesti tai negatiivisesti varautuneita riippuen täyteaineeseen liittyvästä varauksesta. Esimerkkejä polymeereistä, joiden on havaittu antavan erityisen hyvät tulokset, ovat molekyyllipainoltaan suuret polyakryyliamidit, jotka voivat olla akryyliamidin homopolymeereja tai kopolymeereja. Näiden polymeerien molekyyllipainot määritetään perinteisesti logaritmisin viskositeettilukumittauksin normaaleissa (N) natriumkloridiliuoksissa.

Akryyliamidin homopolymeerit, jotka ovat normaalisti oleellisesti ionittomia, sisältävät toistuvan yksikön



jossa R on vetyatomi (polyakryyliamidi) tai metyyliiryhmä (polymetakryyliamidi).

Akryyliamidin kopolymeerit voivat olla luonteeltaan anionisia, jolloin niissä on lukuisia anionisia ryhmiä (Y) joidenkin CONH₂-ryhmien tilalla, tai luonteeltaan kationisia, jolloin niissä on lukuisia kationisia ryhmiä (X) joidenkin CONH₂-ryhmien tilalla. Niinpä kopolymeerit voivat sisältää toistuvan yksikön



joissa Y voi esittää esimerkiksi karboksyylihapporyhmiä (COOH) tai sanotun ryhmän ammonium-, alkalimetalli-, amiini- tai substituoitua amiinisuolaa tai analogista sulfonaattisuolaa; X voi esittää esimerkiksi substituoitua amidirymää tai sen vastaavaa kvaternääristä ammoniumsuolakationia; ja m ja y voivat vaihdella antaen painoprosenttisuhteen välillä 100:0 - 50:50 so. polymeerinä voi olla jopa 50 mol-% anionisia tai kationisia ryhmiä. Vaihto-

ehtoisesti kopolymeerit voivat olla ionittomia, jos kopolymeroiva monomeeri on ioniton vinyyliionomeeri kuten esim. akrylonitriili tai etyyliakrylaatti. Tällaisten akryyliamidin kopolymeerien molekyylipainot voivat vaihdella välillä $2 - 20 \times 10^6$.

Täyteaine/polymeerikonglomeraatin koko riippuu kulloinkin käytetystä polymeerista, mutta sitä voidaan vaihdella säätämällä polymeerin ja täyteaineen välistä painosuhdetta. Konglomeraatti voi esimerkiksi sisältää 0,01 - 0,5 p-% kuivaa polymeeria laskettuna täyteaineen kuivapainosta. Konglomeraatin keskimääräinen halkaisija on mieluummin välillä 50-100 mikronia. Edullisesti konglomeraatit ovat sellaista kokoa, että kun ne joutuvat leikkausvoimien alaiseksi jollaisia tavataan paperikoneessa, ainakin pääosa niistä omaksuu helminauhamaisen muodon joka parantaa selluloookuitujen vetysidotusta ja täyteaineen pysyvyyttä tinkimättä paperiarkin ulkonäöstä.

Täyteaine/polymeerikonglomeraatin tuotannossa käytetty mineraalitäyteaine voi olla esimerkiksi kalsiumkarbonaatti, jota voidaan käyttää missä tahansa sen kaupallisesti saatavissa olevassa muodossa kuten esimerkiksi jauhattuna luonnon liituna. Vaihtoehtoisesti täyteaine voi olla esimerkiksi kaoliinia, talkkia, tai titaanidioksidia. Haluttaessa voidaan käyttää eri täyteaineiden seosta.

Keksinnön täyteaine/polymeerikonglomeraatit voidaan valmistaa lisäämällä polymeeri, mieluummin vesiliuoksen muodossa täyteaineen vesisuspensioon, joka sisältää esimerkiksi 20-35 p-% täyteainetta ja haluttaessa kohdistamalla vähäinen leikkausvoima saatuun seokseen esimerkiksi johtamalla seos staattisen sekoittimen läpi mahdollisen konglomeraattien hiukkaskokohajonnan pienentämiseksi. Konglomeraattien valmistus voidaan suorittaa panoksittain tai jatkuvana ja konglomeraattihiukkasten kokoa voidaan säätää vaihtelemalla polymeerin lisäysnopeutta. Tällä tavoin vahvistettuja konglomeraatteja voidaan sitten käyttää muutoin tavanomaisessa paperinvalmistussysteemissä normaalien täyteainehiukkasten sijasta. Näin ollen ne voidaan syöttää paperiraaka-aineeseen ennenkuin viimeainittu levitetään paperikoneen märkápäähän tunnetulla tavalla. Vaadittaessa konglomeraatit voidaan johtaa yhden tai useamman lisäleikkauslaitteen, esim. raaka-ainepuhdistimen, mekaanisen seulan tai siipipumpun läpi, jossa ne voidaan saattaa säädettävän leikkausvoiman alaiseksi ennenkuin ne syötetään paperinvalmistussysteemiin.

Konglomeraatit valmistetaan edullisesti lisäämällä jatkuvasti molekyyli-painoltaan suuren polymeerin vesiliuosta, esimerkiksi molekyyli-painoltaan suuren, oleellisesti ionittoman polyakryyliamidin liuosta mineraalitäyteaineen, esimerkiksi kalsiumkarbonaatin virtaavaan vesisuspensioon ja johtamalla

sitten saatu täyteaine/polymeerikonglomeraattien vesisuspensio staattisen sekoittimen läpi, josta saatu hiukan hierretty konglomeraattisuspensio voidaan johtaa virtaavaan vesipitoiseen paperimassaan, jota syötetään paperikoneen märkääpäähän. Valmistettaessa ja käytettäessä konglomeraatteja edelläolevalla jatkuvalla tavalla, on edullista syöttää konglomeraattisuspensio paperinvalmistussysteemiin syöttöputken läpi, josta ainakin osa on läpinäkyvää niin, että konglomeraattien hiukkaskokoa ja rakennetta voidaan tarkkaila ja tarvittaessa säätää.

^Haluttaessa tavanomaisia märkälujuus- tai kuivalujuuhsartseja tai tärkkelystä (joka voi olla hapetettu tärkkelys) voi olla läsnä täyteaine/polymeerikonglomeraattien muodostuksen aikana, sillä on havaittu, että tällaisten hartsi- tai tärkkelyksen läsnäolo auttaa parantamaan vielä enemmän mekaanista stabiilisuutta, joka konglomeraateilla normaalisti on huomattavassa määrin kuten edellä mainittiin. Esimerkkejä tällaisista hartseista ovat polyamidi-epikloorihydriini tai polyamidi/polyamiiniepikloorihydriini märkälujuuhsartsit ja melamiini-formaldehydi kuivalujuuhsartsit. Viimeksi mainitut voivat olla sulfitoituja ollakseen alkaalisia ja varaukseltaan anionisia. Näitä hartseja tai tärkkelystä voidaan lisätä joko polymeeriin tai vesipitoiseen täyteainesuspensioon ennenkuin täyteaine ja polymeeri saatetaan kosketukseen keskenään. Märkä- ja kuivalujuuhsartsit ovat normaalisti kaupallisesti saatavana vesiliuosten muodossa ja niitä voidaan lisätä esimerkiksi 0,02 - 0,8 p-%:n määrä vesiliuoksena laskettuna polymeeri painosta.

Keksinnön paperinvalmistusprosessi voidaan suorittaa käyttäen tavanomaisia paperiraaka-ainetta, joka on muodostettu osittain lehtipuusta ja osittain havupuusta ja haluttaessa liittämällä mukaan sisäistä liimausainetta, esim. vesipitoista keteenidimeeriemulsiota kuten kaupallisesti saatavaa tuotetta "Aquapel", jota Englannissa merkkinoi Hercules Powder Company Limited.

Tämän keksinnön mukaisesti tuotettuja täyteaine/polymeerikonglomeraatteja voidaan käyttää alkaalisessa paperinvalmistussysteemissä, so. systeemissä, jossa paperiraaka-aine pidetään alkaalisella pH-alueella; vaihtoehtoisesti täyteaine/polymeerikonglomeraatteja voidaan käyttää happamassa paperinvalmistussysteemissä, so. sellaisessa, jossa paperiraaka-aine on happamalla pH-alueella, joko inertin täyteaineen, kuten kaoliinin tai yllättäen jopa sellaisen täyteaineen yhteydessä, joka on normaalisti reaktiokykyinen happamassa systeemissä, kuten kalsiumkarbonaatin läsnäollessa, joka on suhteellisen halpa ja helposti saatavissa, sillä kalsiumkarbonaatin kanssa tämän keksinnön mukaisesti muodostetuilla konglomeraateilla on havaittu olevan huomattavaa vastustuskykyä happojen vaikutuksille.

On havaittu, että käyttämällä tämän keksinnön mukaisia täyteaine/polymeerikonglomeraatteja on mahdollista lisätä täyteainepitoisuutta lopullisessa paperiarkissa alueella 25 - 60 % olevalla lisäysmäärällä verrattuna paperiin, joka on muodostettu normaalin täyteaineen kanssa ja ylläpitää silti lujuutta ja muita fysikaalisia ominaisuuksia, joita lopulliselle paperiarkille halutaan. Näin ollen tämän keksinnön tuloksena on mahdollista korvata suhteellisen kallista puhdasta selluloosakuitua suhteellisen halvalla täyteaineella.

Seuraavat ei-rajoittavat esimerkit kuvaavat, kuinka keksintö voidaan panna täytäntöön.

Esimerkki 1

Tämä esimerkki kuvaa keksinnön käyttöä alkaalisessa paperinvalmistus-systeemissä, jossa täyteaineena on jauhettu liitu.

Valmistettiin paperiraaka-ainemassa tavanomaiseen tapaan täysin valkaisuista kemiallisista massoista ja kierrätetystä hylkypaperista (valmistettu samanlaisesta raaka-aineesta) niin, että paperiraaka-aine sisälsi 34 p-% lehtipuuta, 36 p-% havupuuta ja 30 % kierrätettyä hylkypaperia. Alkaalista sisäistä liimausainetta, nimittäin kaupallisesti saatavaa "Fibran"-tuotetta, jota Englannissa markkinoi Laing-National, sisällytettiin paperiraaka-aineseen, jonka pH tällöin oli 7,2.

Kaupallisesti saatavaa akryyliamidin homopolymeeria (jonka zeta-potentiaali oli 14 mV (mitattu 0,1-%:sella liuoksella tislatussa vedessä Laser Zee Meter-laitteella), molekyylipaino n. 8×10^6 ja viskositeetti 92 cP-yksikköä 15°C:ssa mitattuna 0,5 p-%:sella liuoksella RVT-Brookfield-viskoosimetrillä nopeudella 50 rpm) liuotettiin kaupunkiveteen (jonka kokonaiskoivuus oli suunnilleen 300 ppm), jolloin saatiin 0,5 % w/w kiinteitä aineita sisältävä polyakryyliamidiliuos. Tällä tavoin valmistettua viskoosia liuosta pumpattiin virtausnopeudella n. 180 l/h pakkokäyttöisen mäntäpumpun läpi syöttöputkeen, jonka läpi kulki luonnon liitujauhetäyteaineen (kalsiumkarbonaatti) 25 %:sta w/w vesilietettä (jota Englannissa myy The Cement Marketing Company Limited nimellä Snowcal 8. SW) virtaunopeudella 30 l/min, jolloin saatiin n. 10 %:n polymeeriliuoslisäys märkään täyteainevirtaan. Polyakryyliamidiliuos syötettiin täyteaineen syöttöputkeen välittömästi laimennusveden lisäyspisteen jälkeen ja juuri ennen staattista sekoitinta. Laimennusvettä syötettiin täyteaineen syöttöputkeen sellaisella nopeudella, että laimennustekijäksi saatiin n. 3:1.

Staattisesta sekoittimesta tuleva poistovirta, joka sisälsi liitujauhe/polyakryyliamidikonglomeraatteja suspendoituna veteen, joiden konglomeraatti-

en keskihalkaisija oli välillä 50-100 mikronia, syötettiin läpinäkyvän muoviputken läpi laimeaan raaka-ainevirtaan lähestymisvirtauksessa juuri ennen painelaatikkoa. Polyamidipidätysaineen, nimittäin kaupallisesti saatavan "Natron 88"-tuotteen (Englannissa myy Laing-National) vesiliuosta lisättiin välittömästi ennen painelaatikkoa hienojakoisten kuitujen pidättämiseksi jaliiman pysyvyyden maksimoimiseksi.

Tämän jälkeen valmistettiin kermanväristä veliinipaperia paperikoneella käyttäen lievästi alkaalista systeemiä, jonka zeta-potentiaali oli suunnilleen nolla. Paperia valmistettiin nopeudella 400 kg/h rullauspäässä rullauspään nopeudella 242 m/min.

Seuraava taulukko esittää fysikaalisia tuloksia, jotka saatiin paperilla, joka valmistettiin tämän keksinnön mukaisesti, edellä olevassa esimerkissä kuvatulla tavalla verrattuna tuloksiin, jotka saatiin paperilla, joka valmistettiin identtisellä tavalla paitsi, että käytettiin käsittelemätöntä kalsiumkarbonaattitäyteainetta tavanomaiseen tapaan täyteaine/polymeeri-konglomeraattien sijasta.

	Neliö- paino g/m ²	Kokonais- tuhka- %	Neliö- paino (kuitu) g/m ²	Puhkaisulu- juus 100 g kohti kuitua	Katkeamis- pituus, metriä arkkia
Konglomeraatti	80	29	56,8	396	6210
Kaoliini	75	18	61,5	390	6170

Edellä olevista tuloksista voidaan nähdä, että käyttämällä tätä keksintöä paperiarkin täyteainepitoisuus kasvoi huomattavasti ilman arkin lujuuden huononemista.

Esimerkki 2

Tämä esimerkki kuvaa keksinnön käyttöä alkaalisessa paperinvalmistus-systeemissä käyttäen kaoliinia täyteaineena.

Kaukokirjoitinpaperia valmistettiin samalla tavoin kuin esimerkissä 1 kuvattiin paitsi, että käytettiin laatua B olevaa Lee Moor-kasautumakaoliinia (English Clays Lovering Pochin & Co Limited) luonnon liitujauhetäyteaineen tilalla.

Seuraava taulukko kuvaa saatuja fysikaalisia tuloksia verrattuna tuloksiin, jotka saatiin käyttäen käsittelemätöntä kaoliinia tavanomaiseen tapaan.

	Neliöpaino (arkki) g/m ²	Kokonais- tuhka-%	Neliö- paino (kuitu) g/m ²	Puhkaisu- lujuus 100g kohti kuitua	Katkeamis- pituus, metriä arkkia
Konglomeraatti	73,0	20	58,4	275	6520
Kaoliini	70,5	14	60,7	231	5500

Edellä olevista tuloksista voidaan nähdä, että tätä keksintöä käyttäen täyteainepitoisuus kasvoi huomattavasti ilman arkin fysikaalisten lujuusominaisuuksien huononemista.

Esimerkki 3

Tämä esimerkki kuvaa keksinnön käyttöä happamassa paperinvalmistussysteemissä käyttäen jauhettua liitua täyteaineena ja märkälujushartsin ollessa läsnä täyteaine/polymeerikonglomeraattien muodostuksen aikana.

Paperimassaraaka-aine valmistettiin tavanomaiseen tapaan täysin valkaisuista kemiallisista massoista ja kierrätetystä hylkypaperista (valmistettu samanlaisesta raaka-aineesta) niin että raaka-aine sisälsi 45 p-% lehtipuuta, 40 p-% havupuuta ja 15 % kierrätettyä hylkypaperia. Hartsialumiinisulfaattiliimausainetta liitettiin raaka-aineeseen, jonka pH oli tällöin n. 6,3.

Kaupallisesti saatavaa ionitonta akryyliamidin homopolymeeria (jonka molekyylipaino oli n. 5×10^6 ja viskositeetti 82 cP-yksikköä 15°C:ssa mitattuna 0,5 p-%:sella liuoksella RVT Brookfield-viskosimetrillä nopeudella 50 rpm) sekä 0,05 p-% laskettuna polyakryyliamidin painosta kaupallisesti saatavaa polyamidi-epikloorihydriini märkälujushartsin vesiliuosta (Hercules Powder Company Limited myy Englannissa nimellä Kymene 557) liuotettiin kaupunkiveteen, jolloin saatiin 0,3 % kiinteitä aineita sisältävä polyakryyliamidi-liuos, jonka zeta-potentiaali oli -2 mV. Tällä tavoin valmistettu viskoosi liuos pumpattiin virtausnopeudella n. 80 l/h pakkosyöttömäntäpumpun läpi syöttöputkeen, jonka läpi kulki luonnon liitujauhetäyteaineen (kalsiumkarbonaatti) (The Cement Marketing Company Limited myy Englannissa nimellä Snowcal 4 ML) 35 %:sta w/w vesilietettä virtausnopeudella 900 l/h, jolloin saatiin n. 8,8 %:n lisäys polymeeriliuosta märkään täyteainevirtaan. Polyakryyliamidi-liuos syötettiin täyteaineen syöttöputkeen ja saatu seos syötettiin staattisen sekoittimen läpi perusteellisen sekoittumisen varmistamiseksi.

Staattisesta sekoittimesta saatu poisvirta, joka sisälsi liitujauhe/akryyliamidikonglomeraatteja suspendoituina veteen, joiden konglomeraattien keskihalkaisija oli välillä 60-65 mikronia, syötettiin läpinäkyvän muoviputken läpi raaka-aineen toisen asteen puhdistimiin. Polyakryyliamidipidätysapua-ineen, nimittäin kaupallisesti saatavan Percol-tuotteen (Englannissa myy

Allied Colloids) vesiliuos lisättiin välittömästi ennen painelaatikkoa hienojakoisten kuitujen pidättämiseksi ja liima-aineen pysyvyyden maksimoimiseksi.

Tämän jälkeen valmistettiin korkealaatuista kartonkia paperikoneella käyttäen lievästi hapanta systeemiä, jonka zeta-potentiaali oli suunnilleen nolla. Paperia valmistettiin nopeudella 1850 kg/h rullauspäässä rullauspään nopeudella 95 m/min.

Seuraava taulukko esittää fysikaalisia tuloksia, jotka saatiin kartongilla, joka valmistettiin keksinnön mukaisesti edellä olevassa esimerkissä kuvatulla tavalla, verrattuna tuloksiin, jotka saatiin kartongilla, joka valmistettiin identtisellä tavalla paitsi, että käytettiin käsittelemätöntä kalsiumkarbonaattitäyteainetta tavanomaiseen tapaan täyteaine/polymeerikonglomeraattien sijasta.

	Neliöpaino (arkki) g/m^2	Kokonais- tuhka-%	Neliöpaino (kuitu) g/m^2	Puhkaisu- lujuus 100 g kohti kui- tua	Katkeamis- pituus, metriä arkkia
Konglomeraatti	146	18,7	118	284	6525
CaCO_3 -täyteaine	150	13,7	136,5	260	6480

Edellä olevista tuloksista voidaan nähdä, että käyttämällä tätä keksintöä paperiarkin täyteainepitoisuus kohosi huomattavasti ilman arkin lujuuden huononemista. Niinpä prosentuaalinen kasvu tuhkapitoisuudessa oli 36 %, samalla kun puhkaisulujuuden ja katkeamispituuden (so. vetolujuuden) prosentuaaliset kasvut olivat 9,2 % ja 0,6 % samassa järjestyksessä.

On huomattava, että tässä prosessissa ei aiheutettu mitään ongelmia käyttämällä liitujauhetta täyteaineena happamassa systeemissä, kuten normaalisti tapahtuu jauhetulla idulla sen tavanomaisessa muodossa.

Esimerkki 4

Tämä esimerkki kuvaa keksinnön käyttöä happamassa paperinvalmistussysteemissä käyttäen kaoliinia täyteaineena ja märkälujuushartsin ollessa läsnä täyteaine/polymeerikonglomeraattien muodostuksen aikana.

Valmistettiin paperimassaraaka-aine tavanomaiseen tapaan täysin valkaisuista kemiallisista massoista ja kierrätetystä hylkypaperista (valmistettu samanlaisesta raaka-aineesta) niin että raaka-aine sisälsi 55 p-% lehtipuuta, 35 p-% havupuuta ja 10 % kierrätettyä hylkyä. Riittävästi hartsi/alumiinisulfaattiliimausainetta liitettiin mukaan raaka-aineeseen pH-arvon 5,5 saavuttamiseksi.

Kaupallisesti saatavaa akryyliamidin homopolymeeria (jonka molekyyli-paino oli n. 5×10^6 viskositeetti 82 cP-yksikköä 15°C:ssa mitattuna

0,5 p-%:sella liuoksella RVT-Brookfield-viskosiimetrillä nopeudella 50 rpm) sekä 0,05 p-% laskettuna polyakryyliamidin painosta kaupallisesti saatavaa polyamidi-epikloorihydriini märkälujuushartsin vesiliuosta (Hercules Powder Company Limited myy Englannissa nimellä Kymene 557) lisättiin kaupunkiveteen, jolloin saatiin 0,3 %w/w kiinteitä aineita sisältävä polyakryyliamidiliuos, jonka zeta-potentiaali oli + 1 mV. Tällä tavoin valmistettu viskoosi liuos pumpattiin virtausnopeudella n. 220 l/h pakkosyöttömäntäpumpun läpi syöttöputkeen, jonka läpi kulki 25 %:sta w/w täyteainelaatuisen kaoliinin vesilietettä virtausnopeudella 2450 l/h, jolloin saatiin n. 9,0 %:n prosentuaalinen lisäys polymeeriliuosta märkään täyteainevirtaukseen. Polyakryyliamidiliuos syötettiin täyteaineen syöttöputkeen ja saatu seos syötettiin staattisen sekoittimen läpi perusteellisen sekoittuvuuden varmistamiseksi.

Staattisesta sekoittimesta tuleva poistovirta, joka sisälsi kaoliini/polyakryyliamidikonglomeraatteja suspendoituina veteen, joiden konglomeraattien keskihalkaisija oli välillä 50-55 mikronia, syötettiin läpinäkyvän muoviputken läpi paperinvalmistussysteemiin kohdassa, joka oli ennen raaka-aine seuloja. Polyamidipidätysapuaaineen, nimittäin kaupallisesti saatavan Retaminol C-tuotteen (Englannissa myy Bayer) vesiliuosta lisättiin välittömästi ennen painelaatikkoa hienojakoisten kuitujen pidättämiseksi ja liima-aineen pysyvyyden maksimoimiseksi.

Tämän jälkeen valmistettiin puuvapaata jatkuvaa kirjoituspaperia paperikoneella käyttäen hapanta systeemiä, jolla on lievästi positiivinen zeta-potentiaali. Paperia valmistettiin 4200 kg/h rullauspäässä rullauspään nopeuden ollessa 600 m/min.

Seuraava taulukko esittää fysikaalisia tuloksia jotka saatiin paperilla, joka valmistettiin keksinnön mukaisesti edellä olevassa esimerkissä kuvatulla tavalla, verrattuna tuloksiin, jotka saatiin paperilla, joka valmistettiin identtisellä tavalla paitsi, että käsittelemätöntä kaoliinitäyteainetta käytettiin tavanomaiseen tapaan täyteaine/polymeerikonglomeraattien sijasta.

	Neliöpaino (arkki) g/m ²	Kokonais- tuhka-%	Neliöpaino (kuitu) g/m ²	Puhkaisu- lujuus 100 g kohti kuitua	Katkeamispi- tuus, metriä arkkia
Konglomeraatti	53,1	14	45,66	199	4850
Kaoliinitäyteaine	52,0	9	47,3	197	4450

Edellä olevista tuloksista voidaan nähdä, että tätä keksintöä käyttämällä paperiarkin täyteainepitoisuus kasvoi huomattavasti ilman arkin lujuuden huononemista. Niinpä prosentuaalinen kasvu tuhkapitoisuudessa oli 55,5 % samalla, kun puhkaisulujuuden ja katkeamispiteuden (tai vetolujuuden) prosen-

tuaaliset kasvut olivat 1,0 % ja 8,9 % samassa järjestyksessä.

Esimerkki 5

Tämä esimerkki kuvaa keksinnön käyttöä happamassa paperinvalmistus-systeemissä käyttäen kaoliinia täyteaineena.

Valmistettiin paperimassaraaka-aine tavanomaiseen tapaan täysin val-kaistusta kemiallisista massoista ja kierrätetystä hylkypaperista (tehty samanlaisesta raaka-aineesta) niin että raaka-aine sisälsi 55 p-% lehti-puuta, 35 p-% havupuuta ja 10 % kierrätettyä hylkyä. Riittävästi hartsi/alumiinisulfaattiliimausainetta liitettiin mukaan raaka-aineeseen pH-arvon 5,5 saamiseksi.

Kaupallisesti saatavaa akryyliamidin homopolymeeria (jonka molekyyli-paino oli $n. 5 \times 10^6$ ja viskositeetti 82 cP-yksikköä 15°C:ssa mitattuna 0,5 p-%:sella liuoksella RVT-Brookfield-viskosimetrillä nopeudella 50 rpm) liuotettiin kaupunkiveteen, jolloin saatiin 0,3 % w/w kiinteitä aineita sisältävä polyakryyliamidiliuos, jonka zeta-potentiaali oli + 1 mV. Tällä tavoin valmistettu viskoosi liuos pumpattiin virtausnopeudella n. 220 l/h pakkosyöttömäntäpumpun läpi syöttöputkeen, jonka läpi kulki täyteainelaatui-sen kaoliinin 25 %:sta w/w vesilietettä virtausnopeudella 2450 l/h, jolloin saatiin n. 9,0 %:n prosentuaalinen lisäys polymeeriliuosta märkään täyte-ainevirtaukseen. Polyakryyliamidiliuos syötettiin täyteainesyöttöputkeen ja saatu seos syötettiin staattisen sekoittimen läpi perusteellisen sekoittuvuu-den varmistamiseksi.

Staattisesta sekoittimesta tuleva poistovirta, joka sisälsi kaoliini/polyakryyliamidikonglomeraatteja suspendoituina veteen, joiden konglomeraatti-en keskihalkaisija oli välillä 25 - 35 mikronia, syötettiin läpinäkyvän muovi-putken läpi paperinvalmistussysteemiin kohdassa, joka oli ennen raaka-aineen mekaanisia seuloja. Pidätysapuaineen vesiliuosta, kaupallisesti saatavaa Retaminol C-tuotetta (Englannissa myy Bayer) lisättiin välittömästi ennen painelaatikkoa hienojakoisten kuitujen pidättämiseksi ja liima-aineen pysy-vyyden maksimimoimiseksi.

Tämän jälkeen valmistettiin puuvapaata jatkuvaa kirjoituspaperia paperi-koneella käyttäen hapanta systeemiä, jolla oli lievästi positiivinen zeta-potentiaali. Paperia valmistettiin 4200 kg/h rullauspäässä rullauspään nopeu-della 600 m/min.

Seuraava taulukko esittää fysikaalisia tuloksia, jotka saatiin paperil-la, joka valmistettiin keksinnön mukaisesti edellä olevassa esimerkissä kuvatulla tavalla, verrattuna tuloksiin, jotka saatiin paperilla, joka val-mistettiin identtisellä tavalla paitsi, että käytettiin käsittelemätöntä kao-

liinitäyteainetta tavanomaiseen tapaan täyteaine/polymeerikonglomeraattien sijasta.

	Neliöpaino (arkki) g/m^2	Kokonais- tuhka-%	Neliöpaino (kuitu) g/m^2	Puhkaisu- lujuus 100 g kohti kuitua	Katkeamis- pituus, metriä arkkia
Konglomeraatti	52,5	12	46,2	197	4500
Kaoliinitäyteaine	52,0	9	47,3	197	4450

Edellä olevista tuloksista voidaan nähdä, että käyttämällä tätä keksintöä paperiarkin täyteainepitoisuus kasvoi huomattavasti ilman arkin lujuuden huononemista. Niinpä prosentuaalinen kasvu tuhkapitoisuudessa oli 33,3 % samalla, kun puhkaisulujuuden ja katkeamispituuden kasvut olivat n. 1% ja 5% samassa järjestyksessä.

Esimerkki 6

Tämä esimerkki kuvaa keksinnön käyttöä happamassa paperinvalmistussysteemissä käyttäen kaoliinia täyteaineena ja kuivalujuushartsin ollessa läsnä täyteaine/polymeerikonglomeraattien muodostuksen aikana.

Valmistettiin paperimassaraaka-aine tavanomaiseen tapaan täysin valkaisuista kemiallisista massoista ja kierrätetystä hylkypaperista (tehty samalaisesta raaka-aineesta) niin, että raaka-aine sisälsi 10 p-% lehtipuuta, 80 p-% havupuuta ja 10 % kierrätettyä hylkyä. Vahvistettua hartsi/alumiinisulfaattiliima-ainetta liitettiin mukaan raaka-aineeseen pH-arvon n. 5,8 saavuttamiseksi.

Kaupallisesti saatavaa akryyliamidin homopolymeeriä (jonka molekyyli-paino oli n. 5×10^6 ja viskositeetti 82 cP-yksikköä 15°C:ssa mitattuna 0,5p-%:sella liuoksella RVT-Brookfield-viskosimetrillä nopeudella 50 rpm) sekä 0,5 p-% laskettuna polyakryyliamidin painosta kaupallisesti saatavaa sulfitoidun melamiini-formaldehydi kuivalujuushartsin vesiliuosta (Englannissa myy British Industrial Plastics Limited) lisättiin kaupunkiveteen, jolloin saatiin 0,4 % w/w kuiva-ainetta sisältävä polyakryyliamidiliuos, jonka zeta-potentiaali oli -20 mV. Tällä tavoin valmistettu viskoosi liuos pumpattiin virtausnopeudella n. 186 l/h pakkosyöttömäntäpumpun läpi syöttöputkeen, jonka läpi kulki kaoliinin 20 %:sta w/w vesilietettä virtausnopeudella 1550 l/h, jolloin saatiin n. 20 %:n prosentuaalinen lisäys polymeeriliuosta märkään täyteainevirtaan. Polyakryyliamidiliuos syötettiin täyteaineen syöttöputkeen ja saatu seos syötettiin staattisen sekoittimen läpi perusteellisen sekoittuvuuden varmistamiseksi.

Staattisesta sekoittimesta tuleva poistovirta, joka sisälsi kaoliini/polyakryyliamidikonglomeraatteja suspendoituna veteen, joiden konglomeraattien keskihalkaisija oli välillä 85 - 95 mikronia, syötettiin läpinäkyvän muoviputken läpi paperikoneen painelaatikon jakoputkistoon. Pidätysapuainetta ei lisätty raaka-aineeseen.

Sokerisäkin verhouslaatuista paperia valmistettiin tämän jälkeen paperikoneella käyttäen hapanta systeemiä, jolla oli lievästi positiivinen zeta-potentiaali. Paperia valmistettiin 2000 kg/h rullauspäässä rullauspään nopeudella 100 m/min.

Seuraava taulukko esittää fysikaalisia tuloksia, jotka saatiin paperilla, joka valmistettiin keksinnön mukaisesti edellä olevassa esimerkissä kuvatulla tavalla verrattuna tuloksiin, jotka saatiin paperilla, joka valmistettiin identtisellä tavalla paitsi, että käytettiin käsittelemätöntä kaoliinitäyteainetta tavanomaiseen tapaan täyteaine/polymeerikonglomeraattien sijasta.

	Neliöpaino (arkki) g/m ²	Kokonais- tuhka-%	Neliöpaino (kuitu) g/m ²	Puhkaisu- lujuus 100 g kohti kuitua	Katkeamis- pituus metriä arkkia
Konglomeraatti	67,2	12,3	59,1	440	7820
Kaoliinitäyteaine	64,6	8,7	59,0	424	6330

Edellä olevista tuloksista voidaan nähdä, että käyttämällä tätä keksintöä paperiarkin täyteainepitoisuus kasvoi huomattavasti ilman arkin lujuuden huononemista. Niinpä prosentuaalinen kasvu tuhkapitoisuudessa oli 34,5 % smalla, kun puhkaisulujuuden ja katkeamispituuden (tai vetolujuuden) prosentuaaliset kasvut olivat 3,7 % ja 23,5 % samassa järjestyksessä.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä täyteainepitoisen paperin valmistamiseksi, syöttämällä vesipitoista selluloosakuitumassaa, joka sisältää modifioitua hienojakoista mineraalitäyteainetta, joka on valmistettu saattamalla hienojakoinen mineraalitäyteaine kosketukseen vesiliukoisen synteettisen polymeerin kanssa vesipitoisessa väliaineessa jatkuvalle viiralle paperikoneen märkäässä, t u n n e t t u siitä, että täyteainepitoisen paperin mineraalitäyteainepitoisuuden kohottamiseksi alentamatta vastaavasti täyteainepitoisen paperin fysikaalisia lujuusominaisuuksia mineraalitäyteaine modifioidaan käyttämällä synteettisenä polymeerinä polyakryyliamidia, jonka zeta-potentiaali on välillä -40 ja $+40$ mV ja keskimääräinen molekyyli-paino (laskettuna rajaviskositeettiluvusta) on välillä 2×10^6 ja 20×10^6 .

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeerin keskimääräinen molekyyli-paino on välillä 4×10^6 ja 12×10^6 .

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeerin zeta-potentiaali on välillä -20 ja $+5$ mV ja keskimääräinen molekyyli-paino välillä 5 ja 10×10^6 .

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeeri on oleellisesti ioniton akryyliamidihomopolymeeri.

5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että modifioitu täyteaine sisältää $0,01 - 0,5$ paino-% kuivaa polymeeria laskettuna täyteaineen kuivapainosta.

6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että modifioidun täyteaineen keskimääräinen halkaisija on $50-100 \mu\text{m}$.

7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mineraalitäyteaine on kalsiumkarbonaatti, kaoliini, talkki tai titaanidioksidi.

8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että modifioitu täyteaine valmistetaan lisäämällä polymeerin vesiliuos täyteaineen vesisuspensioon ja sen jälkeen haluttaessa kohdistamalla saatuu seokseen lievä leikkausvoima.

9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että täyteaine ja polymeeri saatetaan kosketukseen märkälujuus- tai kuivajuushartsin tai tärkkelyksen läsnäollessa.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että märkälujuushartsin on polyamidi/epikloorihydriini- tai polyamidi/polyamiiniepi-kloorihydriinihartsin.

11. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuivalujuushartsit on melamiini-formaldehydihartsit, joka mahdollisesti on sulfitoitu alkaaliseen ja varaukseltaan anioniseen olotilaan.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av fyllmedelhaltigt papper genom inmatning av en vattenhaltig cellulosafibermassa innehållande ett modifierat finfördelat mineral^{ne}fyllmedel, vilket framställts genom att bringa ett finfördelat mineralfyllmedel i kontakt med en vattenlöslig syntetisk polymer i ett vattenhaltigt medium, i en kontinuerlig vira vid pappermaskinens våtparti, k ä n n e t e c k n a t därav, att för att höja fyllmedelhalten i det fyllmedelhaltiga pappret utan att motsvarande minska det fyllmedelhaltiga papprets fysikaliska hållfasthetsegenskaper mineralfyllmedlet modifieras genom att man såsom syntetisk polymer använder polyakrylamid med en zeta-potential mellan -40 och +40 mV och en genomsnittlig molekylvikt (beräknat på gränsviskositetstalet) mellan 2×10^6 och 20×10^6 .

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att polymeren har en genomsnittlig molekylvikt mellan 4×10^6 och 12×10^6 .

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att polymeren har en zeta-potential mellan +5 och -20 mV och en genomsnittlig molekylvikt mellan 5 och 10×10^6 .

4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att polymeren är en väsentligen icke-jonisk homopolymer av akrylamid.

5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att det modifierade fyllmedlet innehåller 0,01-0,5 vikt-% torr polymer, beräknat på fyllmedlets torrsvikt.

6. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att det modifierade fyllmedlet har en genomsnittlig diameter av 50-100 μm .

7. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att mineralfyllmedlet utgöres av kalciumkarbonat, kaolin, talk eller titandioxid.

8. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att det modifierade fyllmedlet framställs genom att sätta en vattenlösning av polymeren till en vattensuspension av fyllmedlet, varefter, om så önskas, den erhållna blandningen utsättes för en svag skjuvkraft.

9. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att fyllmedlet och polymeren bringas i kontakt i närvaro av ett våthållfasthets- eller torrhållfasthetsharts eller stärkelse.

10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att våthållfasthetshartset utgöres av ett polyamid/epiklorhydrin- eller

polyamid/polyaminepiklorhydrinharts.

11. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att torr hållfasthetshartset utgöres av ett melaminformaldehydharts, vilket eventuellt sulfiterats till ett alkaliskt och till sin laddning anjoniskt tillstånd.



Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patent-
ansökningar: _____

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja - Ansökningspublikationer,
utläggings- och patenskrifter: _____

Suomi - Finland _____
Iso-Britannia - Storbritannien P 1106573 (C08F 3/20), 1.146668 (C01
B 33/28), 1326968 (C01B 33/26)
Norja - Norge _____
Ranska - Frankrike _____
Ruotsi - Sverige _____
Saksa - BRD - Tyskland _____
Sveitsi - Schweiz _____
Tanska - Danmark _____
USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

*SPY:n oppi-jakäsikirja III, Helsinki 1969,
pp D₄ 10, 4.kpl ja D₄ 11, J₂ 11, rr 36-37*

6.3.80 Antti Luoma

Allekirjoitus

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja
vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P