(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 954677 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 954677

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
D21H 17/48 (2006.01)
D21H 17/53 (2006.01)
D21H 21/10 (2006.01)

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **06.02.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **02.10.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **02.10.1995**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **06.02.1995 PCT/GB1995/000232**

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

04.02.1994 US 191930 P

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Ciba Specialty Chemicals Water Treatments Limited,** P.O. Box 38, Low Moor, Bradford, West Yorkshire BD12 0JZ, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Satterfield, Brian F.,** Columbia, SC 29212, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • **Stockwell, John Oliver,** Liversedge, West Yorkshire VF15 8EG, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab, Iso Roobertinkatu 4 - 6 A, 00120 Helsinki

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

PAPERINVALMISTUSPROSESSI

On standardikäytännön mukaista valmistaa paperia prosessilla, joka käsittää selluloosasuspension muodostamisen, pidättämisjärjestelmän lisäämisen supensioon, vedenpoiston suspensiosta seulan avulla arkin muodostamiseksi, ja arkin kuivaamisen tavanomaisella tavalla halutun paperin muodostamiseksi, joka voi olla kartonki.

Pidättämisjärjestelmä viedään suspensioon ennen vedenpoistoa tarkoituksena parantaa kuidun ja/tai täyteaineen pysymää. Pidättämisjärjestelmä voi käsittää yksinkertaisen polymeerilisäyksen, jossa tapauksessa polymeeri on tavallisesti synteettinen polymeeri, jolla on suuri molekyylipaino, tai pidättämisjärjestelmä voi käsittää erilaisten pysytteiden lisäämisen peräkkäin. Ennen suurimolekyylipainoisen polymeerin tai muun pysytteen lisäämistä on tunnettua lisätä matalamolekyylipainoinen kationinen polymeeri, esimerkiksi märkälujana hartsina tai pihkansäätölisäaineena. Tällaisten polymeerien molekyylipaino on yleensä liian pieni käyttökelpoisen pysymän aikaansaamiseksi.

Tavallinen pidättämisjärjestelmä käsittää suurimolekyylipainoisen (sisäinen viskositeetti esimerkiksi yli 4 dl/g) kationisen polymeerin käytön, joka on muodostettu eteenityydyttymättömistä monomeereista, esimerkiksi 10-30 mol-%:sta kationista monomeeria. Tunnetaan myös pidättämisjärjestelmiä, joissa käytetään suurimolekyylipainoista ionitonta polymeeria tai suurimolekyylipainoista anionista polymeeria.

EP-A-017353:ssa kuvaamme pidättämisjärjestelmää käytettäväksi "likaisissa" massoissa (joissa on suuri kationintarve), jossa käytetään bentoniittia ja sen jälkeen olennaisesti ionitonta polymeeria, joka voi olla polyeteenioksidi tai esimerkiksi polyakryyliamidi, joka valinnaisesti sisältää pieniä määriä anionisia tai kationisia ryhmiä. Niinpä eräs prosessi käsittää bentoniitin lisäämisen "likaiseen" suspensioon ja sitten polyeteenioksidin lisäämisen.

Toinen pidättämisjärjestelmä, jota joskus käytetään likaisiin suspensioihin, käsittää vesiliukoisen fenoliformaldehydihartsin lisäämisen ennen polyeteenioksidia, jolloin fenyyliformaldehydihartsin määrä (kuiva-aineesta) on yleensä olennaisesti suurempi kuin polyeteenioksidin määrä.

Tämän järjestelmän etuja ovat ne, että aineet ovat suhteellisen halpoja ja että joissakin likaisissa massoissa se antaa hyvin tyydyttävän pysymän pienillä annoksilla. Siinä on kuitenkin se haitta, että se usein antaa melko huonoja tuloksia (jopa likaisessa suspensiossa, jossa on suuri kationintarve), ja syy suureen vaihteluun tuloksissa ei ole täysin selvillä. Toinen haitta on se, että fenoliformaldehydihartsi pyrkii tulemaan enemmän ja enemmän silloittuneeksi ajan kanssa sillä seurauksella, että toimintakyky voi huonontua hartsia säilytettäessä. Vielä muu haitta on se, että vesiliukoisten fenoliformaldehydihartsien molekyylipainon on oltava melko matala liukoisuuden säilyttämiseksi. Pysytteen molekyylipainon kasvun odottaisi parantavan pysymää, mutta toimintakyky voi huonontua, kun käytetään fenoliformaldehydihartseja, koska liukoisuus alenee.

Fenoli- tai naftolirikkihartsien tai fenoli- tai naftoliformaldehydihartsien ja niiden jälkeen polyeteenioksidin käyttö on kuvattu US-patentissa 4,070,236. Fenoliformaldehydihartseista annetaan kaupallisia esimerkkejä ja todetaan, että edulliset tuotteet muodostuvat formaldehydin kondensaatiolla m-ksyleenisulfonihapon ja dihydroksidifenyylisulfonin kanssa. Nimeltä mainitut kaupalliset tuotteet kuvataan synteettisiksi parkitusaineiksi. Käytettyjä moolisuhteita ei kerrota, mutta uskomme, että kaupalliset parkitusaineet luultavasti valmistettiin käyttäen sulfonia sellainen määrä että polymeeriin saadaan noin puolet toistuvista ryhmistä.

Olisi toivottavaa saada pidättämisjärjestelmä, jossa käytetään erilaista fenolihartsia, joka voidaan helposti valmistaa molekyylipainoltaan suuremmaksi samalla kun säilytetään hyvä liukoisuus veteen, ja joka kestää säilytystä, niin että erityi-

sesti likaisissa massoissa sallitaan suurempi konsistenssi ja/tai parempi pysymä.

Lisähaitta tavanomaisissa fenoliformaldehydihartseissa on se, että ne saattavat olla vähemmän tehokkaita happamissa suspensioissa, ja olisi toivottavaa kyetä käyttämään niitä tyydyttävällä tavalla myös tällaisissa suspensioissa.

Keksinnönmukainen paperinvalmistusprosessi käsittää sen, että muodostetaan selluloosasuspensio, lisätään suspensioon pysytettä, poistetaan suspensiosta vesi seulan avulla arkin muodostamiseksi, ja kuivataan arkki, ja tässä prosessissa lisäämme suspensioon pidättämisjärjestelmän, joka sisältää polyeteenioksidia ja suuremman määrän (kuivapainosta) fenolisulfoniformaldehydihartsia (PSR-hartsi), joka olennaisesti koostuu seuraavan kaavan mukaisista toistuvista yksiköistä

$$-CH_2-X-$$

jossa (a) 65-95 % ryhmistä X ovat di(hydroksifenyyli)sulfoniryhmiä, (b) 5-35 % ryhmistä X on valittu hydroksifenyylisulfonihapporyhmistä (t.s. ryhmistä, jotka sisältävät ainakin yhden hydroksisubstituoidun fenyylirenkaan ja ainakin yhden sulfoniryhmän) ja naftaleenisulfonihapporyhmistä, ja (c) 0-10 % ryhmistä X ovat muita aromaattisia ryhmiä.

Ryhmien (a) määrä on edullisesti 70 tai 75%-95%.

Ryhmien (b) määrä on edullisesti 5-25%.

Ryhmät (c) eivät tavallisesti hyödyllisellä tavalla osallistu PSR:n toimintaan, ja niin ollen niiden määrä on tavallisesti vähäinen, usein nolla.

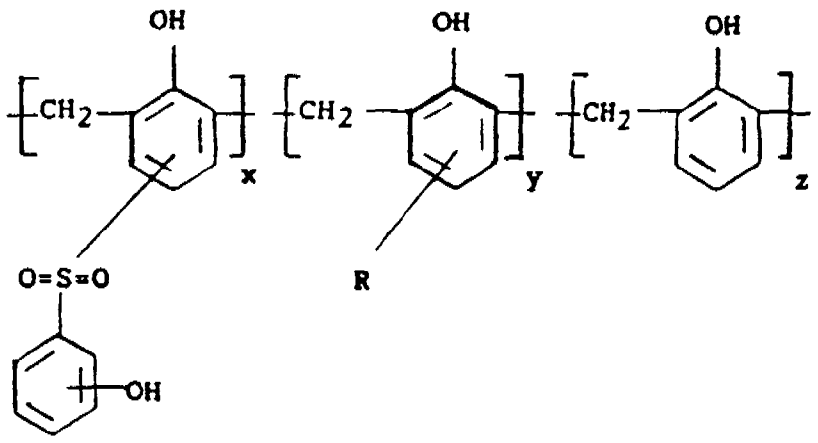
Vaikka kaikki ryhmät (b) voivat olla naftaleenisulfonihapporyhmiä, tavallisesti ainakin puolet, ja edullisesti kaikki ryhmät (b) ovat hydroksifenyylisulfonihapporyhmiä. Ryhmät (c) ovat tavallisesti hydroksifenyyliryhmiä, tavallisimmin fenoli

tai substituoitu fenoli.

Kun jotkut tai kaikki ryhmistä (b) ovat di(hydroksifenyyli)-sulfoniryhmiä, jotka on substituoitu sulfonihapolla, nämä ryhmät voivat olla myös ryhminä (a). Edullisesti ainakin puolet ryhmistä (a), ja tavallisesti ainakin kolme neljäsosaa ja edullisimmin kaikki ryhmät (a) ovat vapaita sulfonihapporyhmiä.

Edullisissa PSR-hartseissa on 65-95% (ja edullisimmin 70 tai 75% - 90 tai 95%) di(hydroksifenyyli)sulfoniryhmiä, joissa ei ole sulfonihapporyhmiä, ja 5-30% (tavallisesti 5 tai 10%-25%) hydroksifenyylisulfonihapporyhmiä, joissa ei ole di(hydroksifenyyli)sulfoniryhmiä, ja 0-10% muita hydroksifenyyliryhmiä.

Metyleenisidosryhmät PSR-hartseissa ovat tavallisesti orto-asemassa fenolihydroksyyliryhmään nähden ja sopivilla PSR-hartseilla voidaan esittää olevan seuraavat toistuvat ryhmät.



jossa R on SO_3H
ja x on 0,7-0,95,
y on 0,05-0,3,
z on 0-0,1
ja x + y + z = 1

paitsi että edullisisesti osalla tai kaikilla sulfoniryhmillä on yksi metyleenisidos toiseen fenyylirenkaaseen ja toinen

metyleenisidos toiseen renkaaseen. Eri renkaat voivat valinnaisesti olla substituoituja ja tavallisesti niissä on sulfoniryhmä ja ryhmä R para-asemassa fenolihydroksyyliryhmään nähden, kuten jäljessä puhutaan.

Sulfoniryhmien (jotka sisältävät 2 fenyylirengasta) kokonaismäärän kasvu suhteessa ryhmien määrään, jotka sisältävät yhden fenyylirenkaan, voi nostaa molekyylipainoa, joka on saavutettavissa ilman liukoisuuden menettämistä silloittumisen vuoksi, koska se kasvattaa pyrkimystä siihen, että metyleenisidokset ovat eri fenyyliryhmissä. Sulfonihapposubstituoitujen ryhmien lisääminen pyrkii nostamaan yhdisteen liukoisuutta, mutta jos osuus on liian suuri, (ja erityisesti jos sulfoniyhdiste on naftaleenisulfonihappo tai monosyklinen sulfonihappo), molekyylipaino voi alentua.

Edullisilla keksinnössä käytettävillä yhdisteillä on edellä esitetty kaava, jossa x on 0,75-0,95, y on 0,05-0,25 (edullisesti 0,05-0,2), z on 0-0,1 (edullisesti 0) ja R on SO_3H. Sulfonihapporyhmien luonteenomainen määrä mahdollistaa sen, että yhdisteet voidaan valmistaa helposti niin, että syntyy erityisen sopiva yhdistelmä suuresta molekyylipainosta ja liukoisuudesta. Yhdisteiden molekyylipaino on edullisesti sellainen, että niillä on jäljessä mainittu liuosviskositeetti.

Sulfonihapporyhmät voivat olla vapaan hapon tai vesiliukoisen suolan (tavallisesti alkalimetallisuolan) tai niiden seoksen muodossa, riippuen halutusta liukoisuudesta ja käytetyistä olosuhteista.

PSR-hartsi voi olla valmistettu kondensoimalla 1 mooli valittua fenoliainetta tai aineseosta formaldehydin kanssa emäksisen katalyytin läsnäollessa. Formaldehydin määrän tulisi normaalisti olla ainakin 0,7 moolia, yleensä ainakin 0,8 ja edullisimmin ainakin 0,9 moolia. Reaktion nopeus kasvaa, ja reaktion ohjaus tulee vaikeammaksi, kun formaldehydin määrä kasvaa ja niinpä on yleensä toivottavaa, että formaldehydin määrä ei merkittävästi olisi stökiömetrisen määrän ylittävä. Esimerkik-

si yleensä sitä ei ole enempää kuin 1,2 moolia ja edullisesti ei enempää kuin 1,1 moolia. Parhaat tulokset saadaan yleensä noin 0,9-1 moolin vaiheilla, edullisesti silloin, kun formaldehydiä on 0,95 moolia.

Käytetty fenoliaine sisältää yleensä (A) di(hydroksifenyyli)-sulfonia, (B) sulfonihappoa, joka on valittu fenolisulfonihapoista ja sulfonoiduista di(hydroksifenyyli)sulfoneista (ja joskus naftaleenisulfonihaposta) ja (C) 0-10% fenolia, joka on muu kuin a tai b, jolloin painosuhde a:b on valittu sellaiseksi, että saadaan haluttu ryhmien suhde (a):(b). Tavallisesti suhde on alueella 25:1-1:10, vaikka on myös mahdollista muodostaa kondensaatti yksinomaan sulfonista (a), valinnaisesti 0-10 paino-%:n kanssa (c):tä. Yleensä suhde on alueella 20:1 - 1:1,5, ja parhaat tulokset saadaan yleensä, kun se on alueella 20:1 - 1:1, usein 10:1 - 2:1 tai 3:1.

Komponentissa (A) ei ole sulfonihapporyhmiä. On yleensä edullista, että ainakin 50 paino-% komponentista (B) on ilman di-(hydroksifenyyli)sulfoniryhmiä ja edullisesti koko komponentti (B) on fenolisulfonihappoa.

Muita fenoliaineita (C) voi olla mukana, mutta yleensä ei.

Edulliset PSR-hartsit on tehty kondensoimalla formaldehydi (yleensä noin 0,9-1 moolia) 1 moolin kanssa seosta, joka on muodostettu 95-65 paino-osasta (edullisesti 95-80 tai 75 paino-osaa) di(hydroksifenyyli)sulfonia, jossa ei ole sulfonihapporyhmiä, ja 5-35 (edullisesti 5-25 tai 30) paino-osasta fenolisulfonihappoa.

Di(hydroksifenyyli)sulfoni on yleensä symmetrinen yhdiste, jossa kukin fenyylirengas on substituoitu hydroksilla para-asemassa sulfoniryhmään, mutta muita tämäntyyppisiä yhdisteitä, joita voidaan käyttää, ovat ne, joissa joko toinen tai molemmat hydroksiryhmät ovat orto- tai meta-asemassa sulfoniryhmään, ja ne, joissa muualla renkaassa on ei-häiritseviä substituentteja.

Hydroksifenyylisulfonihapossa on yleensä fenyylin hydroksyyliryhmä para-asemassa sulfonihapporyhmään, mutta muita tämäntyyppisiä yhdisteitä, joita voidaan käyttää, ovat sellaiset, joissa sulfonihapporyhmä on orto- tai meta-asemassa hydroksyyliryhmään, ja ne, joissa muualla renkaassa on muita ei-häiritseviä substituentteja.

Muita fenyylejä, joita voi olla mukana, ovat substituoimattomat fenyylit ja fenyylit, jotka on substituoitu ei-häiritsevillä ryhmillä.

Tyypillisiä ei-häiritseviä ryhmiä voi olla mukana missä tahansa fenyylirenkaassa, ja niitä ovat esimerkiksi alkyyliryhmät, kuten metyyli.

Kondensaatin molekyylipaino on edullisesti sellainen, että kondensaatin sulfonihapporyhmien koko natriumsuolan 40% vesiliuos on liuosviskositeetiltaan ainakin 5 Ns/m^2 (50 cps), yleensä ainakin 20 Ns/m^2 (200 cps) ja tyypillisesti jopa 100 Ns/m^2 (1000 cps), kun se on mitattu Brookfield-viskometrillä käyttäen kierrintä 1 kierrosnopeudella 20 rpm ja 20°C:ssa.

Sopivia PSR-hartseja, joissa on fenolisulfonihappoa, saadaan Allied Colloids Limited:ltä tavaramerkeillä Alcofix SX ja Alguard NS.

Polyeteenioksidin molekyylipaino on edullisesti ainakin noin 1 miljoona, ja edullisimmin noin 1,5 tai 2 miljoonaa, esimerkiksi jopa 5 miljoonaa tai enemmän. PSR lisätään edullisesti ensimmäisenä suspensioon, esimerkiksi sekoittamalla PSR-liuos suspensioon. Tämä mahdollistaa PSR:n adsorboitumisen suspension kuituihin. Polyeteenioksidi lisätään sitten suspensioon liuoksena, jolloin tapahtuu näkyvä höytälöityminen. Uskomme, että tämä höytälöityminen johtuu luultavasti vetysidoksen vuorovaikutuksesta PSR:n ja eteenioksidin välillä.

PSR:n kuivapainosuhde polyeteenioksidiin on tavallisesti ainakin 1:1 ja on edullisesti ainakin 1,5:1. Vaikka se voi olla

niinkin korkea kuin 6:1, sen yleensä ei täydy olla yli noin 3:1.

Molemmat pysytteet voidaan lisätä suspensioon samanaikaisesti tai edullisesti peräkkäin. Parhaat tulokset saadaan yleensä, kun PSR lisätään ensin ja sen jälkeen kun se on kauttaaltaan jakaantunut suspensioon ja absorboitunut kuituihin, lisätään PEO.

Vaikka käyttökelpoinen pysymä voidaan saavuttaa käyttämällä PSR:ää yhdessä suhteellisten pienten PEO-määrien kanssa, kuten 50 g/t (gramma PEO:n kuiva-ainetta tonnia kohti suspension kuiva-ainetta), keksintö on erityisen hyödyllinen silloin, kun koko annostus määrätään sen perusteella, että saadaan mahdollisimman korkea pysymäarvo. Yleensä pysymäarvo kasvaa, kun polyeteenioksidin määrä kasvaa ja niin kasvaa myös edullisuus käyttää PSR:ää erityisen merkittäväksi suuremmilla polyeteenioksidin annoksilla, esimerkiksi ainakin 100 tai 200 g/t ja yleensä ainakin 300 tai 400 g/t. Polyeteenioksidin määrä on yleensä alle 2000, ja edullisesti alle 1500 g/t. Parhaat tulokset keksinnössä saadaan käyttäen 200-1000, edullisesti 300 tai 400-1000 g/t, ja PSR:ää 1,5-3 kertaa polyeteenioksidin määrä, jolloin PSR edullisesti on absorboitunut selluloosakuituihin ennen polyeteenioksidin lisäämistä.

Yhdistetyn pidättämisjärjestelmän käyttö on erittäin hyödyllistä silloin, kun suspensio on suhteellisen likainen ja sisältää ligniinejä ja anionisia jätteitä. Likainen suspensio voi olla likainen johtuen merkittävän ainemäärän sisältymisestä siihen, esimerkiksi ainakin 25% ja tavallisesti ainakin 50% kuivapainosta likaista massaa, kuten massaa, joka on valittu puuhiokkeen, termomekaanisen massan, siistatun massan ja uudelleenkierrätetyn massan joukosta. Monet paperitehtaat toimivat nykyään osittain tai kokonaan suljetulla järjestelmällä, jossa käytetään laajaa kierrätysvesijärjestelmää, jossa tapauksessa suspensio voi olla suhteellisen likaista, vaikka se on tehty kokonaan puhtaista massoista, kuten valkaisemattomasta tai valkaistusta lehtipuu- tai havupuumassasta, ja keksintö on

hyödyllinen näissä suljettua järjestelmää käyttävissä tehtaissa.

Yleensä keksintö on erityisen käyttökelpoinen, kun suspensiolla ilman pidättämisjärjestelmää kationitarve on ainakin 0,05 mekv/l, tavallisesti ainakin 0,1 ja tavallisimmin ainakin 0,03 mekv/l ja jopa esimerkiksi 0,6 mekv/l. Tässä keksinnössä kationitarve on polydiallyylidimetyyliammoniumkloridihomopolymeerin (POLYDADMAC) määrä, jonka sisäinen viskositeetti on noin 1 dl/g, joka on titrattava suspensioon nollavarauspisteen saamiseksi, kun mitataan virtaavan virran jännitettä käyttäen Mutek PCD 02 - laitetta.

Suspensio voi olla olennaisesti täyteaineeton, se voi sisältää esimerkiksi korkeintaan noin 5% tai 10% painostaan (suspension kuivapainosta) täyteainetta. Osa täyteaineesta tai se kokonaan voi syntyä tuloksena siitä, että osa suspensiosta tai se kokonaan on saatu siistatusta massasta tai hylkypaperista, tai se voi olla täytetty lisäämällä tarkoituksenmukainen määrä epäorgaanista täyteainetta, jota tyypillisesti on 10-60 paino-%.

Keksintö on erityisen edullinen suspensioissa, jotka eivät ole täyteainetta sisältäviä tai sisältävät vain pienen määrän täyteainetta, sekä paperinvalmistuksessa, joka on olennaisesti täyteaineetonta tai sisältää vain pienen määrän täyteainetta. Keksintöä käytetään edullisesti prosesseissa, jossa valmistetaan paperia, joka ei sisällä enempää kuin 15% ja yleensä ei enempää kuin 10% painosta täyteainetta tai joka on täyteaineetonta. Erityisen arvokas keksintö on valmistettaessa paperia erityisistä puuhiokkeista ja valmistettaessa sanomalehtipaperia.

Suspensiossa voi ennen pysytteiden lisäämistä olla ollut tavanomaisia lisäaineita, kuten bentoniittia, kationista tärkkelystä, matalamolekyylipainoisia kationisia polymeereja ja muita polymeereja, joita käytetään esimerkiksi kuiva- tai märkälujissa hartseissa.

Vaikka keksintö on erityisen arvokas suspension ollessa likaista, sitä voidaan myös käyttää puhtaissa suspensioissa, esimerkiksi sellaisissa, jotka on valmistettu valkaisemattomasta ja/tai valkaistuista lehtipuu- ja havupuumassoista ja joilla on alhainen kationitarve (alle 0,1 ja tavallisesti alle 0,05 mekv/l) sillä edellytyksellä, että suspension pH on sellainen, että PSR:llä on sopiva liukoisuus kyseiseen suspensioon. Voi olla toivottavaa valita niiden sulfoniryhmien osuus, jotka on valittu ottaen huomioon suspension pH, sellaiseksi, että saadaan liukoisuus, joka antaa optimaalisen toimintakyvyn. Näyttää olevan toivottavaa, että liukoisuus ei saisi olla liian suuri, ja edullisesti PSR ja PEO muodostavat jonkinverran gelatiinireologiaa, kun ne sekoitetaan vesiliuoksina halutuissa suhteissa suspension pH:ssa.

Keksintö on erityisen käyttökelpoinen happamissa suspensioissa, esimerkiksi pH:n ollessa 4-6 tai enemmän, ja erityisesti 4,2-5,5, koska pH:n alentaminen voi parantaa toimintakykyä, kun taas se normaalisti huonontaa toimintakykyä silloin, kun käytetään tavanomaista fenoliformaldehydiä PSR:n sijasta.

Seuraavissa keksinnön esimerkeissä 500 ml:aa paperiraaka-ainetta sekoitettiin kierrosnopeudella 1000 rpm Brittin astiassa, lisättiin ensimmäinen pysyte liuoksena ja suspensiota sekoitettiin 30 sekuntia, ja toinen komponentti lisättiin sitten liuoksena ja sekoitettiin 30 sekuntia. 500 ml käsiteltyä suspensiota suodatettiin sitten 75 µm:n suodattimella. Ensimmäinen 30 ml hävitettiin ja seuraavan 100 ml:n kiintoainepitoisuus rekisteröitiin ja käytettiin ilmaisemaan 100%:n pysymää.

PFR on tavanomainen fenoliformaldehydipysytehartsi (Cascophen PR511)

A on PSR, joka on muodostettu formaldehydistä p-di(hydroksyylifenyyli)sulfonin ja p-fenolisulfonihapon kanssa painosuhteessa 50:50

B on PSR, joka on muodostettu samoista aineista, mutta painosuhde on 70:30

PEO on Equip-polyeteenioksidi

C on Mimosa-tanniini

Kussakin esimerkissä fenoliainetta käytettiin ensimmäisenä komponenttina ja PEO:ta toisena.

Esimerkki 1

Kun tutkittiin 1%:n puuhiokeraaka-aineen pysymää käyttäen PEO:ta fenoliformaldehydihartsin ja tuotteen A kanssa raaka-aineessa erilaisissa pH-arvoissa, saatiin pysymä-%-arvot:

polymeeri g/t	pH 7,1	pH 4,5
blanko	75,2	78,4
PFR+PEO		
400+200	92,9	87,3
800+400	95,9	95,3
A+PEO		
400+200	89,3	92,1
800+400	93,6	96,7

Tämä osoittaa PSR:n edullisuuden matalissa pH-arvoissa.

Esimerkki 2

Kun raaka-aine ilman pH:n säätöä käsitellään erilaisilla määrillä fenolihartsia ja sen jälkeen 200 g/t:lla PEO:ta, saadaan kuvassa 2 esitetyt tulokset.

Esimerkki 3

Kun raaka-aine ilman pH:n säätöä käsitellään erilaisilla määrillä pysytettä, mutta kiinteällä fenolin suhteella PEO:hon 2:1, saadaan kuvassa 2 esitetyt tulokset.

Tämä osoittaa PSR:n edullisuuden, erityisesti kun sulfonihapporyhmien määrä on alle 50%.

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Paperinvalmistusprosessi, joka käsittää sen, että muodostetaan selluloosasuspensio, lisätään suspensioon pysytettä, poistetaan vesi suspensiosta seulan avulla arkin muodostamiseksi, ja kuivataan arkki,

ja jossa prosessissa suspensioon lisätään pidättämisjärjestelmä, joka sisältää polyeteenioksidia ja suuremman määrän (kuivapainosta) fenolisulfoniformaldehydihartsia (PSR-hartsi), joka koostuu olennaisesti seuraavan kaavan mukaisista toistuvista yksiköistä

$$-CH_2-X-$$

jossa (a) 65-95% ryhmistä X on di(hydroksifenyyli)sulfoniryhmiä, (b) 5-35% ryhmistä X on valittu hydroksifenyylisulfonihapporyhmistä ja naftaleenisulfonihapporyhmistä, ja (c) 0-10% ryhmistä X on muita aromaattisia ryhmiä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen prosessi, jossa ryhmien (a) määrä on alueella 75-95%.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen prosessi, jossa ryhmien (b) määrä on alueella 5%-25%.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen prosessi, jossa PSR-hartsi sisältää 75%-95% di(hydroksifenyyli)sulfoniryhmiä, joissa ei ole sulfonihapporyhmiä, ja 5-25% p-fenolisulfonihappoa.

5. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen prosessi, jossa PSR-hartsin liuosviskositeetti on ainakin 20 Ns/m^2 (200 cps) mitattuna Brookfieldin viskometrillä käyttäen kierrintä 1 kierrosnopeudella 20 rpm 20°C:ssa.

6. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen prosessi, jossa PSR-hartsi ja polyeteenioksidi lisätään peräkkäin

ja jossa PSR-hartsi lisätään ennen polyeteenioksidin lisäämistä.

7. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen prosessi, jossa suspension kationintarve on alueella 0,03 mekv/l - 0,6 mekv/l.

8. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen prosessi, jossa suspensio sisältää ainakin 50% massaa, joka on valittu puuhiokkeesta, termomekaanisesta massasta, siistatusta massasta, kierrätetystä massasta ja jostakin näiden seoksesta.

9. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen prosessi, jossa kuivapainosuhde PSR-hartsi:polyeteenioksidi on ainakin 1:1, ja polyeteenioksidin määrä on ainakin 50 g/t.

10. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen prosessi, jossa kuivapainosuhde PSR-hartsi:polyeteenioksidi on 1:1 - 3:1.

Fig.1.

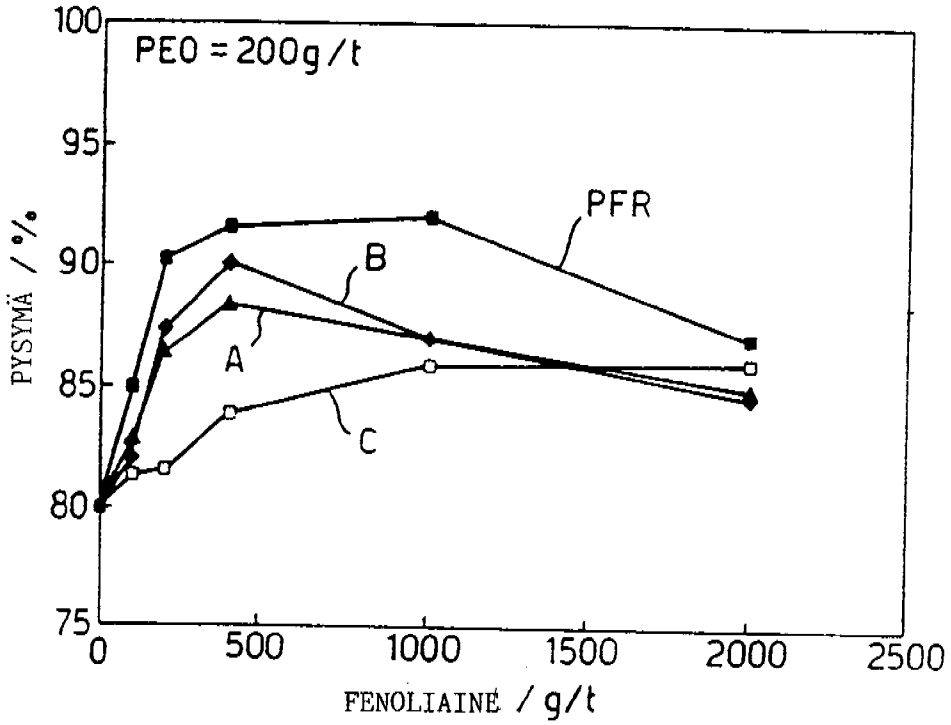
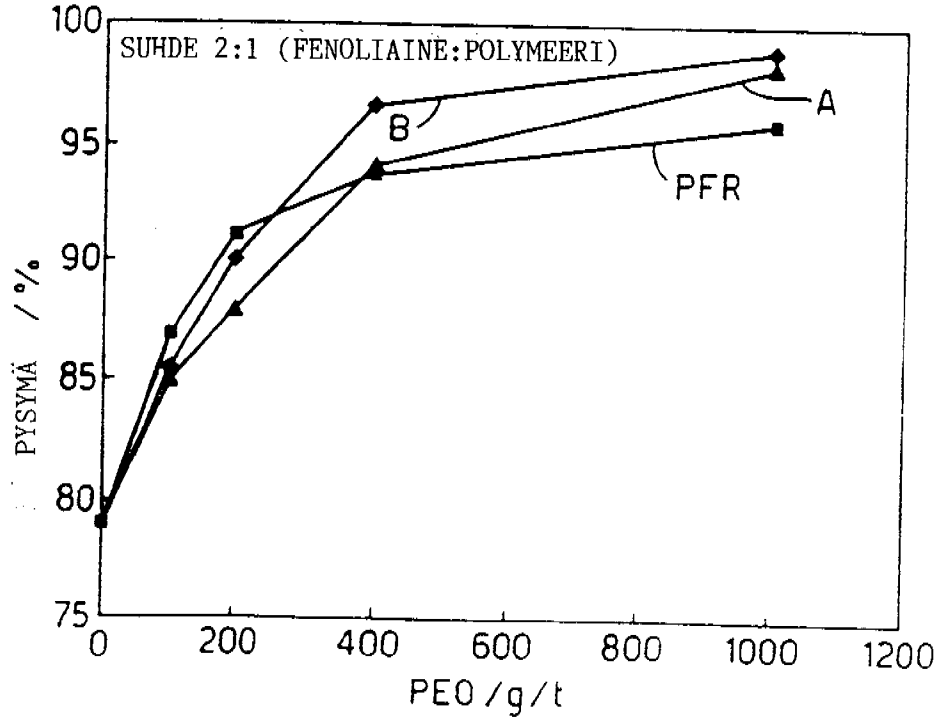

PEO = 200g / t
PFR
B
A
C
PYSYMÄ / %
100
95
90
85
80
75
0
500
1000
1500
2000
2500
FENOLIAINE / g/t

Fig.2.


SUHDE 2:1 (FENOLIAINE:POLYMEERI)
A
B
PFR
PYSYMÄ / %
100
95
90
85
80
75
0
200
400
600
800
1000
1200
PEO / g / t