



F10000959448

**(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT****95944****C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 10 04 1996**

(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6

D 21H 17/74, 21/10

// D 21H 17:29, 17:45, 17:66, 17:68

SUOMI-FINLAND**(FI)****Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

(21) Patenttihakemus - Patentansökning

892475

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

22.05.89

(24) Alkupäivä - Löpdag

22.05.89

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

26.11.89(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. -
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad**29.12.95**

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

25.05.88 SE 8801951 P

(71) Hakija - Sökande

1. Eka Nobel AB, 445 01 Surte, Sverige, (SE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Johansson, Hans Erik, Mävängsgatan 5, 442 33 Kungälv, Sverige, (SE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Menetelmä paperin valmistamiseksi
Sätt för framställning av papper**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 69158 (D 21H 3/00)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Menetelmä paperin valmistamiseksi rainaamalla ja suotauttamalla selluloosaa sisältävien kuitujen ja mahdollisesti täyteaineiden suspensio viiralla. Rainaus ja suotautus suoritetaan alumiiniyhdisteen, kationisen retentioaineen ja ominaispinnaltaan suuren polymeerisen pihapon yhdistelmän läsnäollessa. Ainesosien yhdistelmä parantaa vedenpoistoa ja kuitujen ja täyteaineen retentiota.

Förfarande för framställning av papper genom formning och avvattning av en suspension av cellulosa innehållande fibrer och eventuella fyllmedel på en vira. Formningen och avvattningen genomföres i närvaro av en kombination av en aluminiumförening, ett katjoniskt retentionsmedel och en polymer kiselsyra med hög specifik yta. Kombinationen av substanser förbättrar avvattning och retention av fibrer och fyllmedel.

Menetelmä paperin valmistamiseksi
Sätt för framställning av papper

Tämä keksintö koskee menetelmää paperin valmistamiseksi käyttämällä spesifistä aineyhdistelmää retention ja vedenpoiston parantamiseksi. Tarkemmin sanottuna keksintö koskee alumiiniyhdisteen, polymeerisen piihapon ja kationisen retentioaineen yhdistelmän käyttöä.

Paperinvalmistuksessa on sinänsä hyvin tunnettua käyttää kationisten retentioaineiden ja epäorgaanisten piihin perustuvien kolloidien yhdistelmiä retention ja vedenpoiston parantamiseen. EP-patentissa 41056 kuvataan kationisen tärkkelyksen käyttöä yhdistelmänä piihapposoolien kanssa tähän tarkoitukseen, ja EP-patenttihakemuksessa 218674 kuvataan kationisten polyakryyliamidien ja silikasoolien yhdistelmiä. Lisäksi US-patentista 4643801 on tullut tunnetuksi käyttää kationisen tärkkelyksen, anionisen silikasoolin ja anionisen suurimoolisen polymeerin yhdistelmää paperinvalmistuksessa. Tämän US-patentin mukaista kolmi-komponenttijärjestelmää voidaan käyttää yhdistelmänä alumiiniyhdisteiden kanssa, kuten alunan, natriumaluminaatin ja polyalumiinihydroksikloridin kanssa.

Paperinvalmistuksessa viime vuosina yhä lisääntyvää käyttöä saavuttaneet kaupalliset silikapohjaiset kolloidit ovat sitä tyyppiä, jonka kolloidihiukkasten hiukkaskoko on tavallisesti noin 4 - noin 7 nm, ts. ominaispinta noin 700 - noin 300 m²/g, vaikka sinänsä onkin tunnettua, esim. EP-patentista 41056, käyttää tässä yhteydessä polymeerista piihappoa. Yleisesti on oltu sitä mieltä, että kolloidilla piihapposooleilla, joiden hiukkasten suuruusluokka on edellä esitetty, saadaan parhaat tulokset, ja niitä on pidetty myös stabiliteettisyistä edullisina.

Tämän keksinnön mukaisesti on yllättäen osoittautunut, että sellaisen järjestelmän, jossa on kationista polymeeristä retentioainetta ja ominaispinnaltaan hyvin suurta

polymeeristä piihappoa, jota kutsutaan myös polypiihapoksi, retentio- ja vedenpoistovaikutusta voidaan olennaisesti vahvistaa alumiiniyhdisteiden läsnäololla. Alumiiniyhdisteillä saadaan näille järjestelmille erityisesti olennaisesti parempi vedenpoisto kuin silloin kun niitä lisätään järjestelmiin, joissa on tyypiltään kaupallisia piipohjaisia kolloideja. Parantuneen vedenpoiston ansiosta paperikoneen nopeutta voidaan nostaa, ja lisäksi koneen puristin- ja kuivatusosasta tarvitsee poistaa vähemmän vettä, ja näin saavutetaan taloudellisesti olennaisesti parempi paperinvalmistusprosessi. Keksinnön mukaisilla yhdistelmillä saadaan parantunut flokkiutumiskestävyys ja sen ansiosta voidaan paperinvalmistuksessa käyttää suurempia leikkausvoimia ilman negatiivisia vaikutuksia. Eri-laisten paperilaatujen valmistukseen tarkoitetuissa sulpuissa, jotka sisältävät sulfaattimenetelmällä valmistettua massaa, esiintyy yleisesti korkeita suolapitoisuuksia, ja tällöin etupäässä natriumsulfaatista johtuvia, mikä aiheuttaa suuren ioniväkevyyden, joka voi vaikuttaa negatiivisesti lisättyjen paperin lisäkemikaalien tehoon. Keksinnön järjestelmällä on osoittautunut olevan erittäin hyvä kestävyys korkeille suolapitoisuuksille, ja sillä saadaan olennaisesti parempi vaikutus tällaisiin sulppuihin kuin vastaavilla järjestelmillä, joissa käytetään tyypiltään kaupallista piipohjaista kolloidia. Myös puupitoisilla sulpuilla ja uusiopaperisulpuilla, joissa on liuenneita orgaanisia aineita suurina pitoisuuksina, saadaan tämän keksinnön mukaisesti parempi teho kuin kaupallisilla silikasooleilla.

Tämän keksinnön kohteena on siten menetelmä paperin valmistamiseksi rainaamalla ja suotauttamalla selluloosaa sisältävien kuitujen ja mahdollisesti täyteaineiden suspensio viiralla, jolloin rainaus ja suotautus tapahtuu alumiiniyhdisteen, kationisen polymeerisen retentioaineen ja polymeerisen piihapon, jonka ominaispinta on 1050 - 1700

m²/g, läsnäollessa,

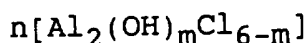
jolloin mitään anionista polymeeriä ei lisätä suspensioon vedenpoistoaineena yhdessä polymeerisen piihapon kanssa kationisen retentioaineen ollessa kationinen tärkkelys.

Nämä kolme komponenttia voidaan lisätä kuitulietteeeseen missä tahansa halutussa järjestyksessä. Yleensä parhaat tulokset saadaan, jos alumiiniyhdiste lisätään ennen kahta muuta komponenttia. Keksinnön mukaista yhdistelmää voidaan käyttää sulpuissa laajalla pH-alueella, noin 4:stä noin 10:een. Suunnilleen neutraalissa pH:ssa, 6-7, saadaan osapuilleen samat tulokset riippumatta kationisen retentioaineen ja polymeerisen piihapon keskinäisestä lisäysjärjestyksestä. Happamammassa pH:ssa, alle 6, on suositeltavaa lisätä polymeerinen piihappo ennen kationista retentioainetta, kun taas sulpuilla, joiden pH on yli 7, saadaan yleensä parempi vaikutus, jos polymeerinen piihappo lisätään kationisen retentioaineen jälkeen.

Alumiiniyhdisteenä voidaan käyttää mitä tahansa paperinvalmistuksessa sinänsä tunnettua alumiiniyhdistettä, esim. alunaa, polyalumiiniyhdisteitä, aluminaatteja, alumiinikloridia ja alumiininitraattia. Aluna ja natriumaluminaatti ovat erityisen sopivia. Erityisen hyviä tuloksia on saavutettu natriumaluminaatilla, mistä syystä tämä yhdiste, joka on myös halpa, on suositeltava alumiinilähde.

Aluna ja natriumaluminaatti ovat hyvin tunnettuja paperinvalmistuksen lisäkemikaaleja, eivätkä sen tähden vaadi lähempää määrittelyä. Polyalumiiniyhdisteitä kutsutaan emäksisisiksi ja ne muodostuvat moniytimisistä komplekseista. Polyalumiiniyhdisteiden tulee vesipitoisessa liuoksessa sisältää ainakin 4 alumiiniatomia io-

nia kohti ja mieluummin ainakin 10. Kompleksin alumiiniatomien yläraja riippuu vesifaasin koostumuksesta ja voi vaihdella esim. konsentraation ja pH:n mukaan. Määrä ei tavallisesti ole yli 30. Alumiinin moolisuhde vastaaniin, poikkeuksena hydroksidi-ionit, tulee olla ainakin 0,4:1 ja sopivasti ainakin 0,6:1. Esimerkkeinä sopivasta polyalumiiniyhdisteistä voidaan mainita yhdisteet, joiden nettokaava on



ja joiden emäksisyys on 30-90%, suositeltavasti 33-83%. ($m=2$ ja vastaavasti $m=5$). Emäksisyys määritellään OH-ryhmien lukumääränä jaettuna OH-ryhmien ja kloridi-ionien määrällä $\times 100$, ts. $(m:6) \times 100$. Polyalumiiniyhdisteet voivat myös sisältää muita anioneja kuin kloridioneja, esim. anioneja rikkihaposta, fosforihaposta, orgaanisista hapoista kuten sitruunahaposta ja oksaalihaposta. Tavallisimmilla polyalumiiniyhdisteillä $m=3$, ts. $Al_2(OH)_3Cl_3$, jonka emäksisyys on 50%, ja tämän tyyppisiä yhdisteitä on kaupallisesti saatavilla sekä sulfaattivapaina että sulfaattia sisältävinä.

Kationisiksi polymeerisiksi retentioaineiksi sopivat keksinnön mukaisesti paperinvalmistuksessa tavanomaisesti käytetyt, ja ne voivat perustua hiilihydraatteihin tai olla synteettisiä. Esimerkkeinä sopivista kationisista retentioaineista voidaan mainita kationinen tärkkelys, kationinen guarkumi, kationiset polyakryyliamidit, polyetyleenimiinit ja polyamidoamiinit. Suositeltavia kationisia retentioaineita ovat kationinen tärkkelys ja kationinen polyakryyliamidi.

Polymeerisellä piihapolla, jota keksinnön yhdistelmässä käytetään anionisena epäorgaanisena aineena, on hyvin suuri ominaispinta, joka on vähintään $1050 \text{ m}^2/\text{g}$. Hiukasten ominaispinta on sopivasti alueella $1100-1700 \text{ m}^2/\text{g}$ ja mieluummin alueella $1200-1600 \text{ m}^2/\text{g}$. Annetut

ominaispinnat on mitattu titraamalla menetelmällä, jonka Sears on kuvannut Analytical Chemistryssä 28(1956)1981. Polymeerinen piihappo voidaan valmistaa hapottamalla alakalimetallisilikaatista, kuten kalium- tai natriumvesilasista, suositeltavasti natriumvesilasista. Nämä esiintyvät vaihtelevina SiO_2 :n moolisuhteina Na_2O :hon tai K_2O :hon, ja tavallisesti moolisuhde on alueella 1,5:1 - 4,5:1, ja vesilasin alkuperäinen pH on noin 13 tai enemmän. Mitä tahansa tällaista alkalimetallisilikaattia tai vesilasia voidaan käyttää hienojakeisten polymeeristen piihappojen valmistukseen, ja tämä valmistus tapahtuu hapottamalla silikaatin laimennettu vesiliuos. Hapottamiseen voidaan käyttää esim. mineraalihappoja, kuten rikkihappoa, suolahappoa ja fosforihappoa, tai happamia ioninvaihtohartseja. Myös useat muut kemikaalit ovat sinänsä tunnettuja hapottajia polypiihapon valmistuksessa, ja muutamina esimerkkeinä sellaisista voidaan mainita ammoniumsulfaatti ja hiilidioksidi. Sopivasti käytetään mineraalihappoja tai hapanta ioninvaihtohartsia tai näiden yhdistelmiä. Hapottaminen suoritetaan alueella 1-9 olevaan pH:hon ja sopivasti alueella 1,5-4 olevaan pH:hon. Polymeerinen piihappo, jota kutsutaan aktivoituksi piihapoksi, ja joka valmistetaan alkalimetallisisällön osittaisella neutraloinnilla pH:hon noin 8-9 ja noin puolesta tunnista tuntiin kestäväällä polymeroinnilla, voidaan käyttää sellaisenaan suoraan sen jälkeen, mutta on muuten laimennettava korkeintaan 1 painoprosenttiin polymeroinnin lopettamiseksi tai hapotettava suositellulle pH-alueelle geeliytymisen välttämiseksi.

Edellisen mukainen hapotus suoritetaan sopivimmin happamalla kationinvaihtajilla mm. jotta saataisiin stabiilimpia tuotteita ja sen välttämiseksi, että hapotuksesta peräisin olevia suoloja joutuisi sulppuun polymeerisen piihapon välityksellä. Hapotuksessa muodostuva

polymeerinen piihappo sisältää suuruusluokaltaan 1 nm:n makromolekyyliä tai hiukkasia, jotka muodostavat suuria ketjuja ja verkkoja. Kaupallisesti paperinvalmistuksessa käytettyihin hiukkaskooltaan suurempiin silikaasooleihin verrattuna ovat tämän keksinnön mukaisesti käytettävät olennaisesti vähemmän stabiileja sekä ottaen huomioon stabiilisuuden konsentraation suhteen että varastointistabiilisuuden. Polymeeristen piihappojen ei siten hapotuksen jälkeen tule suositeltavasti olla suurempina konsentraatioina kuin noin 5 painoprosenttia, ja suositeltavammin ei yli 2 painoprosenttia. Niitä ei myöskään pidä varastoida liian kauan, joskin on osoitautunut, että vuorokauden parin varastointiaika alle noin 4-5 painoprosentin konsentraationa on stabiilisuuden nähden täysin hyväksyttävissä ja voi jopa aikaansaada parantuneen vaikutuksen. 1%:n tai sitä pienempänä konsentraationa varastointiaika voi olla kahdesta kolmeen viikkoa ilman stabiilisuuden huononemista vaikutuksen pysyessä koko ajan hyvänä. Noin kolmen viikon varastoinnin huoneenlämmössä jälkeen on havaittavissa alkavaa geeliytymistä. Polymeerinen piihappo on pääosin varaukseton noin pH 2,0:ssa, mutta sulpuissa se on anionisesti varautunut ja sen negatiivinen varaus lisääntyy sulpun pH:n kasvaessa.

Keksinnön menetelmässä käytettävä polymeerinen piihappo tulee siten valmistaa käytön yhteydessä ja tällainen paikan päällä-valmistus paperitehtaassa tai sen lähellä on jo sinänsä edullista johtuen käytettävästä halvasta lähtöaineesta ja suhteellisen yksinkertaisesta valmistusmenetelmästä. Keksinnön menetelmä tulee siten erittäin taloudelliseksi, koska sekä polymeerinen piihappo on taloudellisesti edullinen että käytetyt alumiiniyhdisteet aikaansaavat olennaisen tehonlisäyksen.

Tämän keksinnön mukaisessa paperinvalmistuksessa voi polymeerisen piihapon ja kationisen retentioaineen

määrä vaihdella laajoissa rajoissa riippuen mm. sulpun tyypistä, täyteaineiden läsnäolosta sekä muista oloista. Polymeerisen piihapon määrän tulee olla ainakin 0,01 kg/tonni, laskettuna kuivana kuivista kuiduista ja mahdollisista täyteaineista, ja sopivasti se on välillä 0,1 - 5 kg/tonni ja mieluummin välillä 0,1 - 2 kg/tonni. Polymeerinen piihappo lisätään sopivasti sulppuun vesiliuoksina, joiden kuivapitoisuus on välillä 0,1 - 1 painoprosenttia. Kationisen retentioaineen määrä suhteessa polymeeriseen piihappoon riippuu suuresta määrin retentioaineen tyypistä ja muista siltä vaadittavista vaikutuksista. Tavallisesti tulee kationisen retentioaineen painosuhteen polymeeriseen piihappoon olla ainakin 0,01:1 ja sopivasti ainakin 0,2:1. Kationisen retentioaineen yläraja on ensi sijassa taloudellinen kysymys ja varauskysymys. Kationisuudeltaan alhaisia retentioaineita kuten kationista tärkkelystä voidaan siten käyttää hyvin suuria määriä, aina suhteeseen 100:1 ja enemmän asti, ja raja määräytyy etupäässä taloudellisista syistä. Kationisen retentioaineen sopivat suhteet polymeeriseen piihappoon ovat useimmilla muilla järjestelmillä välillä 0,2:1 - 20:1. Myös alumiiniyhdisteen määrä voi vaihdella laajoissa rajoissa, ja sopivasti käytetään alumiiniyhdistettä ainakin 0,01:1 painosuhteessa polymeeriseen piihappoon nähden, jolloin alumiiniyhdiste on laskettu Al_2O_3 :na. Suhde ei sopivasti ole yli 3:1 ja on mieluummin välillä 0,02:1 - 1,5:1, suositeltavasti välillä 0,05:1 - 0,7:1.

Keksinnön kolmikomponenttijärjestelmää voidaan käyttää valmistettaessa paperia eri tyyppisistä selluloosapitoisia kuituja sisältävistä sulpuista, ja sulppujen tulee sopivasti sisältää ainakin 50 painoprosenttia tällaisia kuituja. Komponentteja voidaan esim. käyttää lisättäviksi sulppuihin, joissa on kuituja kemiallisesta massasta, kuten sulfaatti- ja sulfiittimassasta, termo-

mekaanisesta massasta, hierteestä tai hiokkeesta sekä lehtipuusta että havupuusta, ja niitä voidaan käyttää myös uusiokuituihin perustuvissa sulpuissa. Sulppu voi sisältää myös tavanomaista mineraalitäyteainetta, kuten esim. kaoliinia, titaanidioksidia, kipsiä, liitua ja talkkia. Erityisen hyviä tuloksia on saatu sulpuilla, joita tavallisesti pidetään vaikeina, ja jotka sisältävät suhteellisen suuria määriä ei-selluloosaa sisältäviä aineita kuten ligniiniä ja liennutta orgaanista ainetta, esim. eri tyyppisiä mekaanisia massoja kuten hioketta. Keksinnön mukainen yhdistelmä on erityisen sopiva sulpuille, joissa on ainakin 25 painoprosenttia mekaanista massaa. On myös mainittava, että keksinnön mukaisella yhdistelmällä on ylivoimaiset ominaisuudet sellaisissa sulpuissa, joilla on korkea ioniväkevyys johtuen suolojen läsnäolosta, kuten natriumsulfaatin, jotka usein tulevat mukaan jäännöskemikaaleina alkuperäisestä massanvalmistuksesta, valkaisusta tai uusiokuiduista. Tässä käytetyt termit paperi ja paperinvalmistus sulkevat luonnollisesti sisäänsä paperin lisäksi massa-arkit, kartongin ja pahvin, jotka on valmistettu sulpusta, joka pääasiassa sisältää selluloosapitoisia kuituja.

Keksinnön paperinvalmistusmenetelmässä voidaan keksinnön mukaisten kolmen komponentin lisäksi luonnollisesti käyttää myös muita, tavanomaisia paperinvalmistuksen lisäkemikaaleja. Täyteaineita on käsitelty edellä, ja esimerkkeinä muista lisäaineista voidaan mainita hydrofobointiaineet, jotka perustuvat kolofoniin tai synteettiset hydrofobointiaineet, märkälujuushartsit, jne.

Keksintöä havainnollistetaan lähemmin seuraavilla suoritusesimerkeillä, joita ei kuitenkaan ole tarkoitettu rajoittamaan sitä. Osat ja prosentit tarkoittavat paino-osia ja vastaavasti painoprosentteja ellei muuta ole mainittu.

Esimerkki 1

Valmistettiin polymeerinen piihappo seuraavalla tavalla. Vesilasi ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3\text{SiO}_2$) laimennettiin vedellä 5 painoprosentin SiO_2 -pitoisuuteen. Vesiliuos ionivaihdettiin ioninvaihtomassalla Amberlite IR-120 pH 2,3:een. Saadun happaman polymeerisen piihapon ominaispinnaksi mitattiin titraamalla edellä esitetyn menetelmän mukaan $1450 \text{ m}^2/\text{g}$.

Esimerkki 2

Seuraavissa testeissä arvioidaan vedenpoistoa "Canadian Freeness Tester"-laitteella, joka on SCAN-C 21:65:n mukainen tavanomainen tapa vedenpoistokyvyn luonnehtimiseksi. Kaikki kemikaalilisäykset tehtiin "Britt Dynamic Drainage Jar"-laitteessa suljetulla suuaukolla sekoitusnopeudella 800 rpm 45 sekunnin ajan, ja sulppujärjestelmä siirrettiin sitten Canadian Freeness-laitteeseen.

Sulppu oli hiokemassaa, joka oli saatettu arvoon 120 ml CSF. Käytetty alumiiniyhdiste oli natriumaluminaatti ja kationinen retentioaine muodostui kationisesta tärkkelyksestä. Käytettiin esimerkin 1 mukaista polymeeristä piihappoa ja tehtiin vertailuja kaupallisen silikasoolin kanssa, valmistaja Eka Nobel Ab, jonka ominaispinta oli $500 \text{ m}^2/\text{g}$. Kationista tärkkelystä, CS, jonka substitutioaste oli noin 0,035, lisättiin kaikissa kokeissa määrä, joka vastaa 10 kg/tonni kuivaa massaa.

Polymeeristä piihappoa, polypiihappoa, ja vertailuun käytettyä kaupallista soolia lisättiin määrä, joka vastaa 1 kg, laskettuna SiO_2 :na, /tonni kuivaa massaa, ja aluminaatin määrä Al_2O_3 :na laskettuna oli 0,15 kg/t, kun aluminaattia lisättiin. Kokeet suoritettiin pH 8,5:ssä ja vaihtelevin suolalisäyksin, g/litra sulppua,

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Aluminaatti lisättiin kaikissa kokeissa ensiksi, sen jälkeen lisättiin kationinen retentioaine ja lopuksi polypiihappo tai kaupallinen sooli.

Suola g/l	Al_2O_3 kg/t	CS kg/t	Polypii- happo kg/t	Kaup. sooli kg/t	CSF ml
-	-	10	1	-	315
-	0,15	10	1	-	430
-	-	10	-	1	280
-	0,15	10	-	1	365
0,5	-	10	1	-	300
0,5	0,15	10	1	-	410
0,5	-	10	-	1	265
0,5	0,15	10	-	1	310
2,0	-	10	1	-	280
2,0	0,15	10	1	-	375
2,0	-	10	-	1	240
2,0	0,15	10	-	1	295

Esimerkki 3

Samalla sulpulla, hiokemassalla joka oli saatettu arvoon 120 ml CSF, ja menetelmällä kuin esimerkissä 2 tehtiin kokeita erilaisilla sulpun pH-arvoilla, käyttäen erilaisia kationisia retentioaineita, kationista guarkumia (guar), kationista polyakryyliamidia (PAM), jota Allied Colloids myy nimellä Percol 140, ja polyetyleenimiiniä (PEI), jota BASF myy nimellä Polymmin Sk. Sulppuun oli lisätty 0,5 g/l Na_2SO_4 . Alumiiniyhdisteenä käytettiin natriumaluminaattia. Retentioaine lisättiin kaikissa tapauksissa sulppuun ennen esimerkin 1 mukaista polymeerista piihappoa.

pH	Al ₂ O ₃ kg/t	Ret.aine tyyppi/kg/t	Polypiihappo kg/t	CSF ml
7,5	-	guar/3,3	1	300
7,5	0,15	guar/3,3	1	375
5,5	-	PEI/0,67	1	205
5,5	0,60	PEI/0,67	1	270
7,0	-	PAM/0,67	1	220
7,0	0,15	PAM/0,67	1	275

Esimerkki 4

Tässä esimerkissä käytettiin standardisulppua, jossa oli 60% valkaistua koivusulfaattimassaa ja 40% valkaistua mäntysulfaattimassaa, ja johon oli lisätty 30% liitua ja 0,5 g/l Na₂SO₄·10H₂O. Sulpun pH oli 8,5 ja freeness-kokeet suoritettiin esimerkin 2 mukaisesti. Lisäysjärjestys oli seuraava: alumiiniyhdiste, kationinen tärkkelys CS, ja sitten polypiihappo tai vastaavasti vertailuun käytetty kaupallinen sooli esimerkin 2 mukaisesti. Aluminaatin lisäksi tehtiin kokeita myös alunalla, alumiinikloridilla (AlCl₃) ja polyalumiinikloridilla (PAC). Viimeksi mainittu oli polyalumiinikloridi, jota Hoechst AG myy nimellä Povimal. Kaikkien alumiiniyhdisteiden määrät on annettu Al₂O₃:na. Massan alkuperäinen CSF oli 295.

Al-yhdiste tyyppi/kg/t	CS kg/t	Polypii- happo kg/t	Kaup. sooli kg/t	CSF ml
-	10	1	-	570
aluminaatti/0,15	10	1	-	710
aluna/0,15	10	1	-	695
AlCl ₃ /0,15	10	1	-	690
PAC/0,15	10	1	-	690
Vertailu:				
-	10	-	1	505
aluminaatti/0,15	10	-	1	570

Sitä esimerkin 1 mukaista polypiihappoa, jota tässä esimerkissä käytettiin, oli varastoitu 5%:sena liuoksena vuorokauden ajan ja sen jälkeen 0,15%:sena liuoksena 8 tunnin ajan. Kun kokeet tehtiin esimerkin 1 mukaisella polypiihapolla suoraan sen valmistuksen jälkeen määränä 1 kg/t ja käyttämällä 0,15 kg/t aluminaattia, laskettuna Al₂O₃:na, ja 10 kg kationista tärkkelystä, saatiin CSF:ksi 625 ml. Kun kokeet toistettiin samalla polypiihapolla, jota oli varastoitu 25 ja vastaavasti 75 tuntia 0,15%:sena liuoksena, saatiin samat hyvät tulokset kuin edellisessä taulukossa ja tietyissä tapauksissa jopa paremmat tulokset, ja samalla tavalla silloin, kun se ensin oli varastoitu 1%:sena liuoksena 2 vuorokautta ja sitten joko 0,15%:sena tai 1%:sena liuoksena 1 vuorokausi.

Esimerkki 5

Tässä esimerkissä mitattiin täyteaineen ja hienokuitujen retentiota. Sulpuissa oli 25% kemiallista massa ja 75% hioketta ja se sisälsi 30% liitua. Sulppuun oli lisätty 0,5 g/l Na₂SO₄·10H₂O ja sen konsentraatio oli 5,1 g/l ja pH 8,5. Sulpun hienojaepitoisuus oli 48,1%. Re-

tenttiomittaukset tehtiin "Britt Dynamic Drainage Jar"-laitteessa kierrosluvulla 1000. Alumiiniyhdisteenä käytettiin aluminaattia määränä 0,15 kg/t laskettuna Al_2O_3 :na. Kationinen retentioaine oli kationinen tarkkelys, ja sitä lisättiin määränä 10 kg/t, ja polypiihappoa lisättiin määränä 1 kg/t. Kaikki määrät on laskettu kuivasta sulppujärjestelmästä (kuidut + täyteaineet). Kokeissa käytettiin muutamia erilaisia polypiihappoja: A) esimerkin 1 mukainen polypiihappo, joka käytettiin suoraan valmistuksen jälkeen. B) seuraavalla tavalla valmistettu polypiihappo: SiO_2 :n suhteen 1%:nen vesilasiliuos ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,3,3\text{SiO}_2$) ionivaihdettiin pH 2,3:een ja sitä varastoitiin viikko. Polypiihapon ominaispinta oli noin $1600 \text{ m}^2/\text{g}$. C) seuraavalla tavalla valmistettu polypiihappo: 2,61 g 97%:sta H_2SO_4 laimennettiin 250 g:ksi. 190,5 g 5,25%:sta $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,3, \text{SiO}_2$ laimennettiin 500,4 g:ksi. Jälkimmäisestä liuoksesta lisättiin 280,5 g laimennettuun rikkihappoliuokseen, jolloin saatiin 530,5 g polypiihappoliuosta, joka laimennettiin 30,5 g:lla vettä, jolloin saadun polypiihapon SiO_2 -pitoisuus oli 1% ja pH 2,4. Ominaispinnaksi mitattiin noin $1500 \text{ m}^2/\text{g}$. D) seuraavalla tavalla valmistettu polypiihappo, aktivoitu silika: 776,70 g 5,15%:sta vesilasia ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,3,3\text{SiO}_2$) laimennettiin 1000 g:ksi. 15,40 g 96%:sta rikkihappoa laimennettiin 1000 g:ksi. Molemmat liuokset sekoitettiin toisiinsa, jolloin saatiin aktivoitua silikaa, jonka SiO_2 -pitoisuus oli 2,0% ja pH noin 8,75. Tämän liuoksen annettiin seisoa noin puoli tuntia, minkä jälkeen sitä hapotettiin vielä rikkihapolla noin pH 2,5:een ja laimennettiin vedellä SiO_2 -pitoisuuteen 1,0%. Ominaispinnaksi mitattiin $1540 \text{ m}^2/\text{g}$.

Al ₂ O ₃ kg/t	Polypiihappo	Retentio %
-	A	71,1
0,15	A	85,0
-	B	68,0
0,15	B	88,0
-	C	40,4
0,15	C	69,0
-	D	65,0
0,15	D	74,0

Esimerkki 6

Tässä esimerkissä käytettiin hiokesulppua, johon oli lisätty 0,5 g/l Na₂SO₄·10H₂O. Sulpun CSF:ksi muodostettiin 120 ml, ja sen pH säädettiin 4,5:een rikkihapolla. Alumiiniyhdisteenä käytettiin natriumaluminaattia ja sitä lisättiin erilaisina määrinä annettuun pH:hon. Aluminaattilisäyksen jälkeen lisättiin esimerkin 1 mukaista polypiihappoa tai vastaavasti esimerkin 2 mukaista kaupallista silikasoolia ja lopuksi lisättiin kationinen tärkkelys (CS). Kokeiden vedenpoistotulokset on ilmoitettu arvoina ml CSF.

pH	Al ₂ O ₃ kg/t	Polypii- happo, kg/t	Kaupall. sooli kg/t	CS kg/t	CSF ml
4,9	0,15	1	-	10	270
5,2	0,30	1	-	10	300
5,5	0,60	1	-	10	380
4,9	0,15	-	1	10	200
5,5	0,60	-	1	10	260

Esimerkki 7

Tässä esimerkissä käytettiin samaa sulppua ja lisäysjärjestystä kuin esimerkissä 4, ja tutkittiin

erilaisten määrien polypiihappoa, joka oli varastoitu kuten alunperin esimerkissä 4, ja vastaavasti esimerkin 2 mukaista kaupallista soolia vaikutuksia.

Alumiiniyhdisteenä käytettiin aina natriumaluminaattia ja kationisena retentioaineena oli kationinen tärkkelys (CS). Vedenpoistotulokset saatiin edellä kuvatulla tavalla.

Al ₂ O ₃ kg/t	CS kg/t	Polypii- happo, kg/t	Kaupall. sooli, kg/t	CSF ml
-	10	-	0,25	390
-	10	-	0,5	420
-	10	-	1	505
-	10	-	2	550
0,04	10	-	0,25	410
0,075	10	-	0,5	450
0,15	10	-	1	570
0,3	10	-	2	590
-	10	0,25	-	460
-	10	0,5	-	520
-	10	1	-	570
-	10	2	-	590
0,04	10	0,25	-	510
0,075	10	0,5	-	615
0,15	10	1	-	710
0,3	10	2	-	700

Esimerkki 8

Tässä esimerkissä tutkittiin vedenpoistokykyä erilaisilla polypiihapoilla yhdistelmänä natriumaluminaatin ja kationisen retentioaineen kanssa, osaksi kationisen tärkkelyksen (CS) ja osaksi kationisen polyakryyliamidin (PAM, Percol 292). Sulppu oli hiokesulppu, jonka pH oli 7,5, ja joka sisälsi 0,5 g/l Na₂SO₄·10H₂O. Kemikaa-

lit lisättiin sulppuun järjestyksessä alumiiniyhdiste, kationinen retentioaine ja lopuksi polypiihappo. CSF mitattiin kuten edellä. Kokeessa käytetyt polypiihapot olivat: B) esimerkin 5 mukainen, C) esimerkin 5 mukainen, D) esimerkin 5 mukainen, E) B):n mukainen polypiihappo, jonka pH oli säädetty 8,5:een NaOH:lla, ja joka sitten oli laimennettu 10 minuutin kuluttua konsentraatioon 0,15%, F) polypiihappo, aktivoitu silika, joka valmistettiin lisäämällä rikkihappoliuosta vesilasiin liuokseksi, joka sisälsi 2% SiO_2 , ja jonka pH oli 8,7. Liuos laimennettiin 1%:iin SiO_2 ja käytettiin sen jälkeen suoraan, G) F):n mukainen polypiihappo, jota oli varastoitu 1 tunti pH 8,7:ssä ja 2% konsentraationa ja sen jälkeen laimennettu 1%:seksi ennen käyttöä.

Al ₂ O ₃ kg/t	Kation. ret. aine tyyppi; kg/t	Polypiihappo tyyppi; kg/t	CSF ml
-	CS;10	B;1	310
0,15	CS;10	B;1	520
-	CS;10	C;1	290
0,15	CS;10	C;1	460
-	CS;10	D;1	280
0,15	CS;10	D;1	435
-	CS;10	E;1	300
0,15	CS;10	E;1	485
-	CS;10	F;1	295
0,15	CS;10	F;1	470
-	CS;10	G;1	310
0,15	CS;10	G;1	510
-	PAM;0,67	B;1	390
0,15	PAM;0,67	B;1	475
-	PAM;0,67	C;1	345
0,15	PAM;0,67	C;1	430
-	PAM;0,67	D;1	385
0,15	PAM;0,67	D;1	465
-	PAM;0,67	E;1	370
0,15	PAM;0,67	E;1	450
-	PAM;0,67	F;1	360
0,15	PAM;0,67	F;1	435
-	PAM;0,67	G;1	365
0,15	PAM;0,67	G;1	460

Esimerkki 9

Tässä esimerkissä tutkittiin keksinnön mukaisen yhdistelmän vaikutuksia kuitususpensioon, joka oli tarkoitettu massa-arkkien valmistukseen. Puoleen litraan sulppua (60% koivusulfaattia/40% mäntysulfaattia), jonka kuitukonsentraatio oli 2%, ts. 20 g/l, lisättiin ensin kationinen polyakryyliamidi sekoitusnopeudella 1200 rpm ja 15 sekunnin kuluttua suspensio laimennettiin 1%:iin ja sekoitettiin vielä 15 sekuntia. Lisättiin esimerkin 1 polypiihappo, jota oli varastoitu 5%:sena liuoksena 1 vuorokausi, 1%:sena liuoksena. 15 sekunnin lisäsekoittamisen jälkeen kaadettiin suspensio Büchner-suppiloon. Alumiiniyhdisteenä oli aluna, ja se lisättiin noin 1 minuutti ennen kationista polymeeria. Mitattiin se aika, joka kului veden imeytymiseen kunnes muodostuneen massa-arkin pinnalla ei enää ollut näkyvää vettä.

Al ₂ O ₃ kg/t	PAM kg/t	Polypiihappo kg/t	Aika sek.
-	-	-	30
-	0,5	-	22
-	0,5	0,5	16
-	0,5	1,0	14
0,03	0,5	0,25	15
0,06	0,5	0,5	13
0,12	0,5	1,0	11

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä paperin valmistamiseksi rainaamalla ja suotauttamalla selluloosaa sisältävien kuitujen ja mahdollisesti täyteaineiden suspensio viiralla, t u n n e t t u siitä, että rainaus ja suotautus tapahtuu alumiiniyhdisteen, kationisen retentioaineen ja polymeerisen piihapon, jonka ominaispinta on $1050 - 1700 \text{ m}^2/\text{g}$, läsnäollessa, jolloin mitään anionista polymeeriä ei lisätä suspensioon vedenpoistoaineena yhdessä polymeerisen piihapon kanssa kationisen retentioaineen ollessa kationinen tärkkelys.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alumiiniyhdiste lisätään suspensioon ennen kationista retentioainetta ja polymeerista piihappoa.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeerisen piihapon ominaispinta on välillä $1100-1700 \text{ m}^2/\text{g}$.
4. Patenttivaatimuksien 1 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeerinen piihappo on valmistettu hapottamalla alkalimetallivesilasia välillä 1,5-4 olevaan pH:hon.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeerinen piihappo on valmistettu hapottamalla käyttäen hapanta kationinvaihtajaa.
6. Patenttivaatimuksien 1, 3, 4 tai 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeerista piihappoa lisätään määrä, joka on vähintään $0,01 \text{ kg/t}$ kuivista kuiduista ja mahdollisista täyteaineista laskettuna.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisätyn alumiiniyhdisteen

painosuhde polymeeriseen piihappoon on vähintään 0,01:1, jolloin alumiiniyhdiste on laskettu Al_2O_3 :na.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kationisena retentioaineena on kationinen tärkkelys tai kationinen polyakryyliamidi.

9. Patenttivaatimuksien 1 tai 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisätyn kationisen retentioaineen painosuhde polymeeriseen piihappoon on vähintään 0,01:1.

10. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alumiiniyhdiste on aluna, aluminatti, alumiinikloridi, alumiininitraatti, polyalumiinikloridi tai sulfaattia sisältävä polyalumiinikloridi.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alumiiniyhdiste on aluna, alumi-naatti, polyalumiinikloridi tai sulfaattia sisältävä polyalumiinikloridi.

Patentkrav

1. Sätt för framställning av papper genom formning och avvattning av en suspension av cellulosainnehållande fibrer, och eventuellt fyllmedel, på en vira, kännetecknat därav, att formningen och avvattningen äger rum i närvaro av en aluminiumförening, ett katjoniskt retentionsmedel och en polymer kiselsyra med en specifik yta från 1050 till 1700 m^2/g ,

varvid ingen anjonisk polymer sättes till suspensionen som avvattningsmedel i kombination med den polymera kiselsyran då det katjoniska retentionsmedlet utgöres av katjonisk stärkelse.

2. Sätt enligt krav 1, **kännetecknat** därav, att aluminiumföreningen sättes till suspensionen före det kationiska retentionsmedlet och den polymera kiselsyran.
3. Sätt enligt krav 1, **kännetecknat** därav, att den polymera kiselsyran har en specifik yta inom intervallet från 1100 till 1700 m²/g.
4. Sätt enligt krav 1 eller 3, **kännetecknat** därav, att den polymera kiselsyran utgöres av en sådan vilken framställts genom surgörning av alkalimetallvattenglas till ett pH inom intervallet 1,5 till 4.
5. Sätt enligt krav 4, **kännetecknat** därav, att den polymera kiselsyran framställts genom surgörning medelst sur katjonbytare.
6. Sätt enligt krav 1, 3, 4 eller 5, **kännetecknat** därav, att den polymera kiselsyran tillsättes i en mängd av minst 0,01 kg/t, räknat på torra fibrer och eventuella fyllmedel.
7. Sätt enligt krav 1, **kännetecknat** därav, att aluminiumföreningen tillsättes i ett viktförhållande till den polymera kiselsyran av minst 0,01:1, där aluminiumföreningen räknats som Al₂O₃.
8. Sätt enligt krav 1, **kännetecknat** därav, att det kationiska retentionsmedlet utgöres av katjonisk stärkelse eller katjonisk polyakrylamid.
9. Sätt enligt krav 1 eller 8, **kännetecknat** därav, att det kationiska retentionsmedlet tillsättes i ett viktförhållande till den polymera kiselsyran av minst 0,01:1.
10. Sätt enligt krav 1, 2 eller 7, **kännetecknat** därav, att aluminiumföreningen utgöres av alun, aluminat, alumi-

niumklorid, aluminiumnitrat, polyaluminiumklorid eller polyaluminiumklorid innehållande sulfat.

11. Sätt enligt krav 10, **kännetecknat** därav, att aluminiumföreningen utgöres av alun, aluminat, polyaluminiumklorid eller polyaluminiumklorid innehållande sulfat.