



(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **329170**

(13) **B1**

NORGE

(51) **Int Cl.**

C01B 33/143 (2006.01)

C01B 33/152 (2006.01)

D21H 17/68 (2006.01)

D21H 21/10 (2006.01)

C02F 1/52 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19996057	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1998.06.08 PCT/SE98/01101
(22)	Inng.dag	1999.12.08	(85)	Videreføringsdag	1999.12.08
(24)	Løpedag	1998.06.08	(30)	Prioritet	1997.06.09, EP, 97850092 1997.06.09, US, 49240
(41)	Alm.tilgj	2000.02.08			
(45)	Meddelt	2010.09.06			
(73)	Innehaver	Akzo Nobel NV, Postbus 9300, NL-6800SB ARNHEM, Nederland Hans Johansson, Kungälv, SE-, Sverige Michael Persson, Göteborg, SE-, Sverige Maj-Lis Dahlgren, Nödinge, SE-, Sverige Bozena Stanislaw Tokarz, Håkonsgata 4, S-442 39 Kungälv, SE-, Sverige			
(72)	Oppfinner				
(74)	Fullmektig	Oslo Patentkontor AS, Postboks 7007 Majorstua, 0306 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	Vandig polysilikatmikrogel, fremgangsmåte ved dens fremstilling og anvendelser derav, og fremgangsmåte ved fremstilling av papir			
(56)	Anførte publikasjoner	WO A1 9405596, WO A1 9107350			
(57)	Sammendrag				

Foreliggende oppfinnelse vedrører generelt polysilikatmikrogeler. Mer spesifikt vedrører oppfinnelsen en fremgangsmåte ved fremstilling av vandige polysilikatmikrogeler, hvilken omfatter å blande en vandig løsning av alkalimetallsilikat med en vandig fase av silikabasert materiale som har en pH på 11 eller mindre, polysilikatmikrogeler per se og anvendelsen derav som flokkuleringsmidler ved papir- fremstilling og vannrensing. Oppfinnelsen vedrører videre en fremgangsmåte ved fremstillingen av papir fra en suspensjon av cellulosederivatfibre og evt. fyllstoffer, hvilken omfatter å tilsette minst en kationisk eller amfotær organisk polymer og en polysilikatmikrogel til suspensjonen, for å danne og drenere suspensjonen på en vire.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en vandig polysilikatmikrogel, dens fremgangsmåte ved fremstilling og anvendelser ved papirfremstilling og vannrensing. Oppfinnelsen vedrører også en fremgangsmåte ved fremstilling av papir
5 fra en oppslemning av cellulosefibre og eventuelle fyllstoffer.

Bakgrunn

Polysilikatmikrogeler, eventuelt aluminert, er kjente i teknikken som drenerings- og retensjonshjelpemidler ved
10 fremstillingen av papir og tilsvarende celluloseaktige produkter. Mikrogelene omfatter løsninger eller dispersjoner av svært små primære silikabaserte partikler, vanligvis med en størrelse fra 1 til 2 nm i diameter og med et spesifikt overflateareal som typisk er minst ca. 1.000
15 m²/g, og hvilke er knyttet sammen inn i individuelle kjeder som former tredimensjonale nettverkstrukturer.

Fremstillingen av polysilikat og aluminerte polysilikatmikrogeler omfatter generelt å forsure en tynn vandig løsning av alkalisk metallsilikat ved anvendelse av en syre
20 eller en sur ionebytter, aldring av den forsurede blandingen og deretter ytterligere tynne den aldrende blandingen til en silikakonsentrasjon som ikke er større enn 2 vekt%. De silikabaserte mikrogelene har vanligvis dårlig stabilitet, og den høye tynningen er normalt nødvendig for å unngå
25 geling av mikrogelene. På grunn av stabilitetsproblemene knyttet til disse produktene og kostnadene ved sending av stabile men ekstremt fortynnede løsninger som inneholder ca. 0,5 vekt% eller mindre silika, tillages polysilikatmikrogelene fortrinnsvis på det stedet de er ment for
30 anvendelse, f.eks. ved papirfabrikken. Produksjonsenheter eller generatorer for kontinuerlig tillaging av polysilikatmikrogeler hvilke kan installeres ved papirfabrikken, er kjent teknikk. Mikrogelene som herunder oppnås, kan tillages ved å kontinuerlig introduseres til massen som inneholder
35 cellulosederivatfibere og fyllstoff som skal drene-

res. Enhver forstyrrelse i produksjonsenheten, f.eks. variasjoner i kvalitet og/eller kvantitet av de produserte mikrogelene, vil imidlertid endre dreneringen og retensjonsfunksjon til produktet, hvilket kan negativt påvirke papirfremstillingsprosessen og derved produsere cellulosederivatprodukter med ujevn kvalitet.

Oppfinnelsen

I samsvar med foreliggende oppfinnelse er det funnet at polysilikatmikrogeler kan tillages på en svært fordelaktig måte ved å blande et alkalisk alkalimetallsilikat med et silikabasert materiale, og en ytterligere forbindelse som er en organisk syre. Herved er det mulig å tillage høykonsentrerte polysilikat- og aluminerte polysilikatmikrogeler og mikrogelforløpere.

Mer spesifikt omhandler denne oppfinnelsen en fremgangsmåte ved fremstilling av en vandig polysilikatmikrogel, som er kjennetegnet ved at den omfatter å blande en vandig løsning av alkalimetallsilikat med en vandig fase av silikabasert materiale som har en pH på 11 eller mindre, og en ytterligere forbindelse som er en organisk syre. Oppfinnelsen vedrører også en vandig polysilikatmikrogel som er erholdt ved fremgangsmåten, og videre vedrører oppfinnelsen anvendelser av polysilikatmikrogelen samt en fremgangsmåte ved fremstilling av papir fra en oppslemning av cellulosefibre og eventuelle fyllstoffer. Det vises i denne forbindelse til de foreliggende kravene.

Polysilikatmikrogelene ifølge oppfinnelsen utviser svært høy stabilitet og kan med letthet tillages og sendes med vesentlig høyere silikakonsentrasjoner sammenlignet med tidligere kjente polysilikatmikrogeler. Høykonsentrasjons polysilikatmikrogeler ifølge oppfinnelsen kan tillages under kontrollerte betingelser i et anlegg ment for slik produksjon og sendes som et konsentrert produkt til papirfabrikken på en økonomisk fordelaktig måte. Således vil det

ikke være behov for å installere produksjonsenheter eller generatorer for tillaging av polysilikatmikrogeldrenering og retensjonshjelpemidler i et stort antall papirfabrikker, hvilket representerer vesentlige tekniske og økonomiske
5 fordeler.

Om ønskelig kan den høykonsentrerte polysilikatmikrogelen ifølge oppfinnelsen fortynnes med vann eller en vandig syreløsning før anvendelse, f.eks. som et drenerings- og retensjonshjelpemiddel i papirfremstillingen, for å lette
10 doseringen av det silikabaserte materialet til den tynne fibermassen. I denne sammenhengen kan den høykonsentrerte polysilikatmikrogelen ifølge oppfinnelsen ansees som en forløper for lavkonsentrasjons polysilikatmikrogeler, hvilke kan dannes ved tilsats av vann og eventuelt forsu-
15 res. For denne anvendelsen kan en lagringstank for høykonsentrasjons polysilikatmikrogeler installeres på det stedet der det er ment anvendt, hvilket er mer økonomisk lønnsomt enn å installere en komplett polysilikatmikrogel-produk-
sjonsenhet eller -generator. Lavkonsentrasjons polysili-
20 katmikrogeler kan også dannes *in situ* i den vandige fasen i hvilket det høykonsentrerte silikabaserte produktet inkorporeres som et høyfunksjonelt tilsetningsstoff, f.eks. ved å tilsette det høykonsentrerte produktet til en cellulose-derivatfibersuspensjon som skal dreneres ved papirfrem-
25 stilling, eller til avløpsvann som skal renses. Denne anvendelsen av høykonsentrerte polysilikatmikrogeler ifølge oppfinnelsen som en forløper for *in situ* dannelselse av lavkonsentrasjons polysilikatmikrogeler representerer et vesentlig fremskritt innen faget.

30 Alkalimetallsilikatet som anvendes ved tillaging av polysilikatmikrogelene ifølge oppfinnelsen kan være ethvert vannløselig silikatsalt så som natrium- eller kaliumsili-
kat, eller natrium eller kalium vannglass. Disse er til-
gjengelig med varierende molarforhold mellom SiO_2 og Na_2O
35 eller K_2O , og det molare forhold er vanligvis mellom 1,5:1 til 4,5:1, og oftest fra ca. 2,5:1 til 3,9:1. Alkalimetall-

silikatet er fortrinnsvis et natriumsilikat. Vandige løsninger av alkalimetallsilikat er alkaliske og har vanligvis en pH på ca. 13 eller over 13. Alkalimetallsilikatløsningen har vanligvis en silikakonsentrasjon i området fra 5 til 35 vekt-%, med fordel over 10 vekt-%, og fortrinnsvis innenfor området av 15 til 30 vekt-%.

Det silikabaserte materialet som skal blandes med alkalimetallsilikatløsningen ifølge oppfinnelsen, kan velges fra et stort utvalg av silisiumholdige materialer, inkluderende fordelt silikaer så som f.eks. silikabaserte soler, røkt silika, silikageler, utfelte silikaer, forsurede løsninger av alkalimetallsilikater, og suspensjoner av silika-inneholdende leirer av blekjordstype. Den vandige fasen av et silikabasert materiale kan ha en pH som ligger i området fra 1 til 11. I ett foretrukket aspekt ved denne oppfinnelsen er pH-en i det vandige silikabaserte materialet innenfor området fra 1,5 til 4. I et annet foretrukket aspekt ved denne oppfinnelsen er pH-en i det vandige silikabaserte materialet innenfor området fra 4 til 11,0, vanligvis fra 4,5, hensiktsmessig fra 6,5, og mest foretrukket fra 7 og opp til 11,0, fortrinnsvis opp til 10,6.

I én foretrukket utforming av denne oppfinnelsen er det silikabaserte materialet som blandes med alkalimetallsilikatløsningen, en silikabasert sol, hensiktsmessig en alkali-stabilisert silikasol. Soler av denne typen er kjent i faget og omfatter vanligvis en vandig fase og partikler basert på silika, dvs. SiO_2 . Det foretrekkes at partiklene er kolloidale, dvs. i det kolloidale området av partikkelstørrelse. Partikler av denne typen inkluderer kolloidal silika, kolloidal aluminium-modifisert silika og kolloidal aluminiumsilikat. De silikabaserte solene kan ha en pH som definert over, og den er vanligvis minst 4. Passende soler med silikabaserte partikler inkluderer de som presenteres i US patent nr. 4388150, 4961825, 4980025, 5368833, 5447604 og 5603805.

De silikabaserte partiklene som finnes i solen, kan ha en gjennomsnittlig partikkelstørrelse mindre enn ca. 100 nm og med fordel mindre en ca. 50 nm. I en foretrukket utforming av oppfinnelsen kan de silikabaserte solpartiklene ha en
5 gjennomsnittlig partikkelstørrelse på mindre enn ca. 30 nm og fortrinnsvis innenfor området fra ca. 1 til ca. 15 nm. Som i konvensjonell silikatkjemi, henspeiler størrelsen på den gjennomsnittlige størrelsen av de primære partiklene, hvilke kan være sammenpumpet eller ikke-sammenpumpet. De
10 silikabaserte partiklene som finnes i solen, bør fortrinnsvis ha et spesifikt overflateareal på minst 50 m²/g. Det spesifikke overflatearealet kan måles ved titrering med NaOH på kjent måte, f.eks. som beskrevet av Sears i "Analytical Chemistry" 28(1956):12, 1981-1983 og i US patent nr.
15 5176891. Det gitte arealet representerer således det gjennomsnittlige spesifikke overflatearealet til partiklene. Det spesifikke overflatearealet er hensiktsmessig innenfor området fra 50 til 1200 m²/g og fortrinnsvis fra 70 til 1000 m²/g.

20 I en annen foretrukket utforming av denne oppfinnelsen er det silikabaserte materialet som anvendes til blanding med alkalimetallsilikatløsningen, et forsuret alkalisk metallsilikat. Hensiktsmessige forsuredede alkalimetallsilikater inkluderer polykiseltsyre, polymerkiseltsyre, aktiv eller
25 aktivert silika, og polysilikater, eventuelt aluminerte. Den forsuredede alkalimetallsilikatløsningen kan tillages på kjent måte ved å gjøre en vandig løsning av alkalisk metallsilikat sur, hvilket alkalisk metallsilikat kan være ethvert vannløselig silikatsalt, så som natrium- eller
30 kaliumsilikat, eller natrium- eller kaliumvannglass, fortrinnsvis natriumsilikat. Velegnede alkalimetallsilikater er tilgjengelige med varierende molare forhold mellom SiO₂ og Na₂O eller K₂O, og forholdet er vanligvis innenfor området fra 1,5:1 til 4,5:1, oftest fra ca. 2,5:1 til
35 3,9:1. Den forsuredede alkalimetallsilikatløsningen kan ha en pH som definert over. Forsuringen kan utføres på mange måter, f.eks. ved anvendelse av sure ionebytterharpikser,

mineralsyrer, f.eks. svovelsyre, saltsyre eller fosforsyre, sure salter eller sure gasser, egnede ionebyttere eller mineralsyrer eller en kombinasjon derav, eventuelt i kombinasjon med et aluminiumsalt. Dersom høyere forhold mellom SiO_2 og Na_2O ønskes, foretrekkes anvendelsen av sure ionebyttere. Velegnede forsurede alkalimetallsilikater inkluderer de som beskrives i US patent nr. 4388150, 4954220, 5127994, 5279807, 5312595 og 5503820.

Passende forsurede alkalimetallsilikatløsninger kan også velges fra alkalimetallsilikater som både er gjort sure og aluminerte. Alumineringen kan utføres samtidig med eller etter forsuringen. Velegnede aluminerte og forsurede alkalimetallsilikater inkluderer aluminerte polysilikater eller polyaluminosilikater, f.eks. som beskrevet i US patent nr. 5176891, 5470435, 5482693, 5543014 og 5626921.

Forsurede og eventuelt aluminerte alkalimetallsilikater for anvendelse i fremgangsmåten av denne oppfinnelsen har med fordel et stort spesifikt overflateareal, hensiktsmessig over ca. $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$. Det spesifikke overflatearealet kan være innenfor området fra 1.000 til $1.700 \text{ m}^2/\text{g}$, fortrinnsvis fra 1.050 til $1.600 \text{ m}^2/\text{g}$. Det spesifikke overflatearealet kan måles som beskrevet over.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen omfatter å blande det alkaliske alkalimetallsilikatet med det silikabaserte materialet og den organiske syren. Blandingen kan gjennomføres ved en temperatur fra 0 til 300°C , hensiktsmessig fra 5 til 150°C , og fortrinnsvis fra ca. 10 til ca. 100°C . Fremgangsmåten kan utføres ved å tilsette det silikabaserte materialet til den vandige løsningen av alkalimetallsilikat under omrøring. Det silikabaserte materialet tilsettes fortrinnsvis langsomt til alkalimetallsilikatet under kraftig omrøring. Den vandige fasen av silikabasert materiale kan ha en silikakonsentrasjon innenfor området fra $0,1$ til 60 vekt%, avhengig av type materiale som anvendes. Ved anvendelse av silikabaserte soler, så som

alkali-stabiliserte soler, kan SiO_2 -innholdet være fra 5 til 60 vekt%, fortrinnsvis fra 10 til 50 vekt%. Ved anvendelse av forsurede alkalimetallsilikater som heri beskrevet, kan SiO_2 -innholdet være fra 0,1 til 10 vekt%,
 5 fortrinnsvis fra 0,5 til 6 vekt%. SiO_2 som finnes i polysilikatmikrogelene oppnådd, stammer således både fra alkalimetallsilikatet og det silikabaserte materialet. Blandingen kan utføres slik at fra 5 til 95 vekt%, og mer hensiktsmessig fra 15 til 85 vekt% av SiO_2 som finnes i
 10 polysilikatmikrogelen, avledes fra alkalimetallsilikatet, og 95 til 5 vekt%, og mer hensiktsmessig fra 85 til 15 vekt% av SiO_2 som finnes i polysilikatmikrogelen, avledes fra det silikabaserte materialet.

Om ønskelig kan andre forbindelser inkorporeres i blandingen oppnådd ved fremgangsmåten. Ytterligere velegnede forbindelser inkluderer ulike salter, så som f.eks. aluminiumsalter og andre metallsalter. Disse ekstra forbindelsene kan ha positiv effekt på lagringsstabilitet og/eller på dreneringen og/eller retensjonsfunksjonen til
 20 mikrogelene. Velegnede aluminiumsalter inkluderer alum, aluminater, aluminiumklorid, aluminiumnitrat og polyaluminiumforbindelser, så som polyaluminiumklorider, polyaluminiumsulfater, polyaluminiumforbindelser inneholdende både klorid- og sulfationer, polyaluminium-
 25 silikatsulfater og blandinger derav. Polyaluminiumforbindelsene kan også inneholde andre anioner, f.eks. anioner fra fosforsyre, organiske syrer så som sitronsyre og oksalsyre. Foretrukne aluminiumsalter inkluderer aluminater, f.eks. natrium- eller kaliumaluminat,
 30 fortrinnsvis natriumaluminat. Aluminiumsalter kan inkorporeres inn i polysilikatmikrogelene i en mengde korresponderende til et $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -molarforhold innen området fra 1500:1 til 5:1 og hensiktsmessig fra 750:1 til 6:1. Vel-
 35 egnede metallsalter utenom saltene basert på aluminium inkluderer de basert på alkalimetaller og jordalkalimetaller, så som f.eks. Li, K, Mg og Ca. Egnede anioner kan velges fra hydroksid, borat, nitrat, klorid, formiat,

acetat, osv. Disse tilleggsforbindelsene inkorporeres vanligvis i mengder slik at forholdet mellom natrium og slike tilsatsmetaller til stede i metallsaltet er høyere enn 1, fortrinnsvis høyere enn 5.

- 5 Velegnede syrer inkluderer organiske syrer, fortrinnsvis disyrer, så som dikarboksyl- og disulfonsyrer, f.eks. oksal-, malon-, rav-, glutar-, og adipinsyre, og organiske polysyrer, så som polymerinneholdende karboksylsyre- og sulfonsyregrupper, så som polyakrylsyre. Tilleggssyren
- 10 inkorporeres hensiktsmessig i polysilikatmikrogelene i en mengde tilstrekkelig til å gi en positiv effekt på stabilitet, hensiktsmessig opp til 10 vekt%. Selv om en tilfeldig rekkefølge av blanding eller tilsats kan anvendes, foretrekkes det vanligvis at disse tilleggs-
- 15 forbindelsene inkorporeres i blandingen av alkalimetall-silikat og silikabasert materiale. En videre foretrukket blanderekkefølge er å tilsette syren til den forsuredede løsningen av alkalimetallsilikat før blanding med alkalimetall-silikatløsningen.
- 20 Den resulterende vandige løsningen, eller dispersjon, av polysilikatmikrogel, eller mikropartikulært silikabasert materiale, eventuelt aluminert, har normalt et SiO_2 -innhold på minst 5 vekt%. SiO_2 -innholdet kan avhenge av flere faktorer, så som f.eks. startmaterialet som anvendes og deres
- 25 SiO_2 -innhold, inkorporering av aluminiumsalter osv. SiO_2 -innholdet er hensiktsmessig minst 10 vekt%, fortrinnsvis minst 15 vekt%, og mest fortrinnsvis minst 17,5 vekt%. Den øvre grensen er vanligvis ca. 50 vekt%, passende ca. 35 vekt%, og i de fleste tilfeller ca. 30 vekt%. Om
- 30 ønskelig kan den vandige polysilikatmikrogelen etter til-laging utsettes for ytterligere behandling som ionebytting og/eller konsentrering. Dette kan være fordelaktig for å gi produkter med en forbedret lagringsstabilitet og/eller høyere konsentrasjon. Konsentrering kan utføres ved kjente
- 35 fremgangsmåter, f.eks. ved membranprosesser eller fordampning av vann.

Den oppnådde polysilikatmikrogelen kan ha et molart forhold mellom SiO_2 og Na_2O innenfor området fra 3:1, passende fra 4:1, og fortrinnsvis fra 5:1; opp til 50:1, passende til 30:1 og fortrinnsvis til 20:1. Dette forholdet kan avhenge
5 av flere faktorer, så som f.eks. type startmateriale, type forsuring av startmaterialer, tilleggsmetallsalter osv. Det samme gjelder for molarforholdet mellom SiO_2 og M_2O , hvor M er alkalimetall, f.eks. Li, Na, K og blandinger derav. Polysilikatmikrogelen kan ha et molart forhold mellom SiO_2
10 og M_2O innenfor området fra 2:1, passende fra 2,2:1 og fortrinnsvis fra 3:1, opp til 50:1, passende til 30:1, og fortrinnsvis til 20:1. Polysilikatmikrogelen er fortrinnsvis anionisk av natur. Den oppnådde vandige polysilikatmikrogelen, eller silikabaserte mikropartikulære materialet har
15 vanligvis en pH under 14, passende under 13, og fortrinnsvis under 12. pH er vanligvis over 6, og passende over 9.

Høykonsentrasjons polysilikatmikrogelen ifølge oppfinnelsen kan fortynnes eller blandes med vandige løsninger eller suspensjoner før bruk eller ved bruk. På denne måten kan
20 lavkonsentrasjons polysilikatmikrogeler dannes, og høykonsentrasjons polysilikatmikrogelen ifølge oppfinnelsen kan således anvendes som en forløper for lavkonsentrasjons polysilikatmikrogeler. I en foretrukket utforming blandes høykonsentrasjons polysilikatmikrogelen med en vandig løsning eller suspensjon ved en pH lavere enn den til høykonsentrasjons mikrogelen hvorved høykonsentrasjons mikrogelen
25 undergår en pH-endring. Velegnede vandige løsninger og suspensjoner inkluderer de som inneholder syrer, cellulose-derivatsfibere og eventuelt fyllstoff, og sure aluminiumsalter.
30

Polysilikatmikrogelen oppnådd ved prosessen beskrives som et silikabasert mikropartikulært materiale omfattende meget små partikler, fortrinnsvis 1-2 nm i diameter, hvilke er bundet sammen i kjeder eller nettverk og danner tredimensjonale strukturer. De vandige polysilikatmikrogelene kan
35 også inneholde større partikler, avhengig av bl.a. start-

materialene anvendt ved tillagingen av mikrogelene. Det spesifikke overflatearealet til de silikabaserte mikropartiklene, mikrogelen, er passende minst 1.000 m²/g og vanligvis opp til ca. 1.700 m²/g. Fremgangsmåter ved måling av det spesifikke overflatematerialet er beskrevet over.

Polysilikatmikrogelene ifølge denne oppfinnelsen er vel-egnet ved anvendelse som flokkuleringsmiddel, f.eks. ved fremstilling av fibermasse og papir og innenfor anvendelsesområdet vannrensing, både ved rensing av ulike typer avløpsvann og rensing spesifikt av bakvann fra fibermasse og papirindustrien. Polysilikatmikrogelene kan anvendes som flokkuleringsmidler i kombinasjon med organiske polymerer hvilke kan velges fra anioniske, amfotære, ikke-ioniske og kationiske polymerer og blandinger derav. Anvendelsen av slike polymerer som flokkuleringsmidler er velkjent innen faget. Polymerene kan avledes fra naturlige eller syntetiske kilder, og de kan være lineære eller forgrenede. Eksempler på vanligvis velegnede polymerer inkluderer anioniske, amfotære og kationiske stivelser, anioniske, amfotære og kationiske guar gummiarter, og anioniske, amfotære og kationiske akrylamidbaserte polymerer, såvel som kationiske poly(diallyldimetylammoniumklorid), kationiske polyetyleniminer, kationiske polyaminer, polyamidaminer og vinylamidbaserte polymerer, melaminformaldehyd- og ureaformaldehydharpikser. Polysilikatmikrogelen anvendes hensiktsmessig i kombinasjon med minst én kationisk eller amfotær polymer, fortrinnsvis kationisk polymer. Kationisk stivelse og kationisk polyakrylamid er særlig foretrukne polymerer, og de kan anvendes enkeltvis, sammen med hverandre eller sammen med andre polymerer, f.eks. andre kationiske polymerer eller anionisk polyakrylamid. Selv om en tilfeldig tilsetningsrekkefølge kan anvendes, foretrekkes det at polymeren eller polymerene tilsettes fibermasse, masse eller vann før polysilikatmikrogelene.

Det foretrukne anvendelsesområde av polysilikatmikrogelene, i kombinasjon med polymer som beskrevet over, er ved for-

bedring av drenering og/eller retensjon ved fremstilling av papir, dvs. anvendelse som drenerings- og/eller retensjons-
hjelpestoffer i papirfremstilling. Foreliggende oppfinnel-
sen vedrører videre en fremgangsmåte ved fremstilling av
5 papir fra en suspensjon av cellulosederivatfibere, og even-
tuelt fyllstoffer, hvilke omfatter å tilsette til suspen-
sjonen minst én kationisk eller amfotær organisk polymer og
polysilikatmikrogel som beskrevet heri, for å danne og dre-
nere suspensjonen på en vire. Oppfinnelsen vedrører således
10 en fremgangsmåte som ytterligere defineres i kravene.

Ved anvendelse av polysilikatmikrogelene i kombinasjon med
organiske polymer(er) som nevnt over, foretrekkes det vid-
ere å anvende minst én anionisk avfallsfanger (ATC). ATC-er
er kjent innen faget som nøytraliserende forbindelser for
15 skadelige anioniske substanser som finnes i massen. På
denne måten kan ATC-er fremheve virkningen av andre tilset-
ningsstoffer som anvendes i prosessen. I samsvar med dette,
inkluderer ytterligere velegnede kombinasjoner av polymerer
som kan nyttes sammen med polysilikatmikrogelene ifølge
20 oppfinnelsen ATC i kombinasjon med høymolekylvekts poly-
mer(er), f.eks. kationisk stivelse og/eller kationisk poly-
akrylamid, anionisk polyakrylamid såvel som kationisk sti-
velse og/eller kationisk polyakrylamid i kombinasjon med
anionisk polyakrylamid. Velegnede ATC-er inkluderer katio-
25 niske polyelektrolytter, især lavmolekylvekts høyladnings
kationiske organiske polymerer. så som polyaminer, poly-
etyleniminer, homo- og kopolymerer basert på diallyldime-
tylammoniumklorid, (met)akrylamider og (met)akrylater. ACT-
er tilsettes vanligvis til massen før andre polymer(er).
30 Alternativt kan ATC-polymeren tilsettes samtidig med at de
andre polymer(er), enten separat eller i samblanding,
f.eks. som beskrevet i europeisk patentsøknad nr. 752496.
Blandinger som omfatter ATC-polymer og høymolekylvekts
kationisk polymer er særlig foretrukne.

35 Mengden polysilikatmikrogel tilsatt massen, eller suspen-
sjon av cellulosederivatfibere, kan variere innenfor et

stort område, avhengig av bl.a. type masse, type polysilikatmikrogel anvendt. Mengden er vanligvis minst 0,01 kg/tonn og ofte minst 0,05 kg/tonn, beregnet som SiO_2 og basert på tør masse, dvs. cellulosederivatfibere og eventuelt fyllstoffer. Den øvre grensen kan være 8 kg/tonn og passende er 5 kg/tonn. Vanligvis er polysilikatmikrogel-doseringen innenfor området fra 0,1 til 2 kg/tonn.

Doseringen av organisk polymer til massen kan varieres over et stort område, avhengig av bl.a. type polymer eller polymerer som anvendes og hvorvidt andre effekter er ønskelige, f.eks. våt og tørr papirstyrke. Vanligvis anvendes minst 0,005 kg polymer pr. tonn tørre fibre og eventuelle fyllstoffer. For syntetiske kationiske polymerer, så som f.eks. kationisk polyakrylamid, anvendes vanligvis mengder på minst 0,005 kg/tonn beregnet som tørt basert på tørre fibre og eventuelle fyllstoffer, passende fra 0,01 til 3 og fortrinnsvis fra 0,03 til 2 kg/tonn. For kationiske polymerer basert på karbohydrater, så som kationisk stivelse og kationisk guar gummi, anvendes vanligvis mengder på minst 0,05 kg/tonn, beregnet som tørt basert på tørre fibre og eventuelle fyllstoffer. For disse polymerene er mengdene passende fra 0,1 til 30 kg/tonn og fortrinnsvis fra 1 til 15 kg/tonn.

I en foretrukket utforming av oppfinnelsen anvendes polysilikatmikrogelene som drenerings- og/eller retensjons-hjelpestoffer i kombinasjon med minst én organisk polymer, som beskrevet over, og minst én aluminiumsforbindelse. Aluminiumsforbindelser kan anvendes for ytterligere å forbedre drenerings- og/eller retensjonsfunksjonen på massetilsetningsstoffer omfattende polysilikatmikrogeler og aluminerte polysilikatmikrogeler. Velegnede aluminiumsalter inkluderer alum, aluminater, aluminiumklorid, aluminiumnitrat og polyaluminiumforbindelser, så som polyaluminiumklorider, polyaluminiumsulfater, polyaluminiumforbindelser inneholdende både klorid- og sulfationer, polyaluminiumsilikatsulfater, og blandinger derav. Polyaluminiumforbindelsene kan også

inneholde andre anioner, f.eks. anioner fra fosforsyre, organiske syrer så som sitronsyre og oksalsyre. Foretrukne aluminiumsalter inkluderer natriumaluminat, alum og polyaluminiumforbindelser. Aluminiumforbindelsene kan tilsettes
5 før, simultant med eller etter tilsats av polysilikatmikrogelen. I mange tilfeller er det ofte passende å tilsette aluminiumsforbindelsen til massen tidlig i prosessen, f.eks. før de andre tilsetningsstoffene. Alternativt, eller i tillegg, kan aluminiumsforbindelsene tilsettes samtidig
10 med polysilikatmikrogelen på altoverveiende samme punkt, enten separat eller i samblanding med det, f.eks. som beskrevet i europeisk patentsøknad nr. 748897. Tilsetning av polysilikatmikrogeler og aluminiumforbindelser samtidig til massen representerer en foretrukket utforming av oppfinnelsen.
15

Mengden av aluminiumsforbindelse tilsatt suspensjonen kan avhenge av type aluminiumsforbindelse som anvendes og hvorvidt andre effekter er ønskelige. Innen faget er det f.eks. velkjent å nytte aluminiumsforbindelser som fyllingsmidler
20 for harpiksbaserte størrelser. Mengden aluminiumforbindelse som tilsettes massen, bør passende være minst 0,001 kg/tonn, beregnet som Al_2O_3 og basert på tørre fibre og eventuelle fyllstoffer. Mengden er hensiktsmessig innenfor området fra 0,01 til 5 kg/tonn og fortrinnsvis fra 0,05 til
25 1 kg/tonn.

Papirfremstillingsprosessen ifølge oppfinnelsen kan anvendes ved fremstilling av cellulosederivatprodukter i ark eller vevet form, så som f.eks. fibermasseark og papir. Det foretrekkes at fremgangsmåten anvendes ved fremstillingen
30 av papir. Med betegnelsen "papir" heri menes selvsagt ikke bare papir og fremstilling derav, men også andre ark eller vevlignende produkter, så som f.eks. papp og kartong og fremstillingen derav. Papirfremstillingsprosessen ifølge oppfinnelsen kan anvendes ved fremstillingen av ark eller
35 vevlignende produkter fra ulike typer suspensjoner inneholdende cellulosederivatfibre, og suspensjonen, eller massen,

bør hensiktsmessig inneholde minst 50 vekt% av slike fibre basert på tørt materiale. Suspensjonen kan baseres på fibre fra kjemisk fibermasse, så som sulfat- og sulfittfiber- masse, termomekanisk fibermasse, kjemisk-termisk-mekanisk
 5 fibermasse, raffinørfibermasse eller treslipfibermasse fra både hardved og tørrved, og kan også anvendes i suspensjoner basert på resirkulerte fibre. Suspensjonen kan også inneholde mineralfyllstoffer av konvensjonelle typer, så som f.eks. kaolin, titandioksid, gips, talkum og både na-
 10 turlige og syntetiske kalsiumkarbonater. Suspensjonen kan ha en pH innenfor et område fra ca. 3 til ca. 10. pH-en er hensiktsmessig over 3,5 og fortrinnsvis innenfor området fra 4 til 9. Massen kan selvfølgelig også inneholde papir- fremstillingstilsetningsstoffer av konvensjonelle typer, så
 15 som våtstyrkeforbindelser, massestørrelser basert på harpiks, ketendimerer eller alkenylravanhydrider, og tilsvarende.

Oppfinnelsen illustreres ytterligere ved de følgende eksempler. Andeler og prosenter beskriver henholdsvis vekt-
 20 andeler og vektprosenter, med mindre annet er oppgitt.

Eksempel 1

Polysilikatmikrogeler ifølge oppfinnelsen ble tillaget ved langsomt å tilsette en silikabasert sol til natrium vann- glass, heretter natriumsilikat) med et SiO_2 -innhold på ca.
 25 28 vekt% og et molart forhold mellom SiO_2 og N_2O på ca. 3,3 ved 50°C under intens omrøring. I noen tester ble vann og/eller et ytterligere alkalimetallsalt, enten kaliumborat (KBO_2 (aq); 57% aktivt) og/eller litiumhydroksid (LiOH (aq); 97% $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), introdusert inn i den oppnådde blandingen.
 30 De silikabaserte solene som ble anvendt, var følgende:

A: En sol av kolloidalt silika av typen beskrevet i US patent nr. 4388150. Solen ble alkali-stabilisert til et molart forhold mellom SiO_2 og Na_2O på ca. 40, hadde en pH på ca. 8-9 og et SiO_2 -innhold på ca. 15 vekt%, og

inneholdt silikapartikler med et spesifikt overflateareal på ca. 500 m²/g.

B: En sol av kolloidalt silika med et SiO₂-innhold på 40 vekt% og som inneholdt silikapartikler med et spesifikt overflateareal på 220 m²/g. Denne solen er kommersielt tilgjengelig under varemerkenavnet Bindzil™ 40/220, fra Eka Chemicals.

C: En sol av aluminiummodifisert kiselsyre av den typen beskrevet i US patent nr. 4961825 og 4980025. Solen hadde en pH på ca. 8-9 og et SiO₂-innhold på ca. 15 vekt% og inneholdt silikapartikler med et spesifikt overflateareal på ca. 500 m²/g.

Tabell 1 under viser mengdene av startmaterialene anvendt i prosessen, og de molare forholdene mellom SiO₂:Na₂O og SiO₂:M₂O (SiO₂:Na₂O/SiO₂:M₂O), der M er alkalimetall (Na+K+Li) og innholdet av SiO₂ i vekt% (SiO₂ (%)), av den oppnådde vandige polysilikatmikrogelen.

TABELL 1

Produkt nr.	Na-silikat-mengde (g)	SiO ₂ sol type/-mengde (g)	KBO ₂ (aq) mengde (g)	LiOH (aq) mengde (g)	SiO ₂ :Na ₂ O/SiO ₂ :M ₂ O	SiO ₂ (%)
1	300	A/319	18,8	11,7	5,0/3,4	19,5
2	300	A/319	—	11,7	5,0/3,8	19,5
3	500	A/150	—	—	3,8/3,8	24,1
4	500	B/180	30,4	18,9	5,0/3,4	23,0
5	500	B/180	—	18,9	5,0/3,8	23,0
6	400	B/231	—	18,4	6,0/4,3	23,0
7	300	C/325	—	11,7	5,0/3,8	19,4
8	300	C/325	—	17,2	5,0/3,4	16,1
9	300	C/325	—	11,7	5,0/3,8	19,0
10	500	C/153	—	—	3,8/3,8	19,6

Eksempel 2

Stabiliteten til polysilikatmikrogeler ifølge eksempel 1 ble evaluert ved å måle viskositeten 1, 3, 5 eller 10 dager etter tilegning. Viskositetsmålingene ble utført ved 20°C med et Brookfield viskosimeter modell RTV, spindel 61, 60 rpm. Resultatene er vist i tabell II.

TABELL II

Produkt nr.	SiO ₂ (%)	Viskositet (cP) ved 20°C			
		1 dag	3 dager	5 dager	10 dager
1	19,5	—	14	14	13
2	19,5	—	11	11	11
3	24,1	—	55	58	61
4	23,0	29	—	52	—
5	23,0	19	—	28	—
6	23,0	27	—	34	—
7	19,4	11	—	6	—
8	16,1	6	—	6	—
9	19,0	7	—	7	—
10	19,6	12	—	12	—

Eksempel 3

I de følgende testene ble drenerings- og retensjonsfunksjon til polysilikatmikrogelene ifølge eksempel 1 testet. Drenering ble evaluert ved anvendelse av en dynamisk dreneringsanalysator (DDA), tilgjengelig fra Akribi, Sverige, hvilken måler tiden det tar for drenering av en sats masse gjennom en vire idet en plugg blir fjernet og vakuum påføres den siden av viren motstående siden på hvilken masse forefinnes. Retensjon ble evaluert ved anvendelse av et nefelometer ved å måle turbiditeten til filtratet, bakvannet, oppnådd ved drenering av massen.

Testene ble utført ved anvendelse av alkalisk masse ved pH 8,0 og 0,25% konsistens cellulosederivatfibere (60% bleket

- bjørk/40% furusulfat) og 30% kritt til hvilken masse 0,3 g/l av $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ ble tilsatt. I testene ble polysilikatmikrogelene undersøkt i forbindelse med en kationisk polymer, Raisamyl 142, som er en konvensjonell medium høy kationisert stivelse med en substitusjonsgrad på 0,042, som
- 5 ble tilsatt massen i en mengde på 12 kg/tonn, beregnet som tørt ut fra tørr masse, og et aluminiumsalt, natriumaluminat, som ble tilsatt i en mengde på 0,2 kg/tonn, beregnet som Al_2O_3 og basert på tørr masse.
- 10 Massen ble omrørt med en hastighet på 1500 rpm i et beger med ledeplater i løpet av testen, og kjemiske tilsetninger til papirmassen ble utført som følger:
- i) tilsats av kationisk stivelse, etterfulgt av omrøring i 30 sekunder,
 - 15 ii) tilsats av polysilikatmikrogeler og aluminiumsalt samtidig men separat, etterfulgt av omrøring i 15 sekunder,
 - iii) drenering av papirmasse, samtidig som at dreneringstiden automatisk ble notert.
- 20 Tabell III viser resultatene oppnådd ved anvendelse av varierende dosering (kg/tonn, beregnet som SiO_2 og basert på tørr masse) av polysilikatmikrogeler. Uten tilsats av kjemikalier hadde massen en dreneringstid på 19,5 sek. og en turbiditet på 93 NTU.

TABELL III

Produkt nr.	Dreneringstid (sek) / turbiditet (NTU) ved SiO ₂ -dosering på				
	0,5 kg/tonn	0,8 kg/tonn	1,2 kg/tonn	1,7 kg/tonn	2,2 kg/tonn
1	15,0 / –	10,5 / 53	8,7 / 56	7,2 / 48	6,2 / 48
2	16,5 / –	12,3 / 73	9,9 / 61	9,1 / 62	8,9 / 60
3	15,2 / –	14,5 / –	12,8 / –	12,0 / –	12,0 / –
4	14,3 / –	10,9 / 69	8,0 / 55	6,5 / 52	6,2 / 48
6	14,6 / –	10,3 / 65	8,2 / 60	7,5 / 55	7,7 / 54
8	17,2 / –	15,0 / –	13,1 / –	11,5 / –	10,7 / –

Eksempel 4

Polysilikatmikrogeler ifølge oppfinnelsen ble tillaget ved
 5 å blande natrium vannglass (heretter natriumsilikat) med et
 SiO₂-innhold på ca. 23 vekt% og et molart forhold mellom
 SiO₂ og Na₂O på ca. 3,3 med en sur ionebytter-behandlet
 natriumsilikatløsning (sur SiO₂) med et SiO₂-innhold på ca.
 5-6 vekt% og en pH på ca. 2,5 ved romtemperatur for å oppnå
 10 en blanding med et molart forhold mellom SiO₂ og Na₂O på
 ca. 4, etterfulgt av langsom tilsats av natriumaluminat-
 løsning (NaAl (aq)) inneholdende ca. 2,5 vekt Al₂O₃ under
 intens omrøring, eller ved tilsats av en vandig løsning av
 et tilleggs alkalijordsalt, enten magnesiumacetat (M; 1,5%
 15 Mg(acetat)₂) eller kalsiumnitrat (C; 2,5% Ca(NO₃)₂).

Tabell IV viser mengdene (mengde (g)) av startmaterialet
 anvendt i prosessen, og pH og silika-innholdet i vekt% av
 de oppnådde polysilikatmikrogelene.

TABELL IV

Produkt nr.	Na silikat mengde (g)	Sur SiO ₂ mengde (g)	NaAl (aq) mengde (g)	Salt (aq) type / mengde (g)	pH	SiO ₂ (%)
11	320	237	34,3	–	11,3	18,8
12	140	250	–	M / 57	10,9	12,1
13	129	100	–	C / 21	11,5	13,9

Eksempel 5

Polysilikatmikrogelene ifølge eksempel 5 ble testet for drenerings- og retensjonsfunksjon, som i eksempel 3, ved anvendelse av en tilsvarende masse med pH 8,4 og den samme kationiske stivelsen, aluminiumsalt, doseringen og tilsetningsrekkefølge.

Tabell V viser resultatene oppnådd ved anvendelse av polysilikatmikrogeler i varierende mengder i kg/tonn, beregnet som SiO₂ og basert på tørr masse. Uten tilsats av kjemikalier hadde massen en dreneringstid på 21,2 sek. og en turbiditet på 104 NTU.

TABELL V

Produkt nr.	Dreneringstid (sek) / turbiditet (NTU) ved SiO ₂ -dosering på			
	0,5 kg / tonn	0,8 kg / tonn	1,2 kg / tonn	1,7 kg / tonn
11	15,2 / 84	12,0 / 74	11,6 / 66	7,9 / –
12	13,9 / 82	11,1 / 70	9,9 / 62	7,9 / –
13	15,7 / 81	11,1 / 72	9,7 / 64	7,0 / –

Eksempel 6

Aluminerte polysilikatmikrogeler ifølge oppfinnelsen ble tillaget ved å blande natriumvannglass med et SiO₂-innhold på ca. 23 vekt% og et molart forhold SiO₂:Na₂O på ca. 3,3, med en sur ionebytter-behandlet natriumsilikatløsning med et SiO₂-innhold på ca. 5-6 vekt% og pH på ca. 2,5 for å

oppnå en blanding med et molart forhold mellom SiO_2 og Na_2O på ca. 10:1, etterfulgt av tilsats av en tynn natriumaluminatløsning (NaAl (aq)) inneholdende ca. 2,5 vekt-% av Al_2O_3 under omrøring.

- 5 Tabell VI viser SiO_2 og Al_2O_3 inneholdende de produktene oppnådd så vel som deres stabilitet og molare forhold $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$. Stabiliteten ble visuelt evaluert ca. 1 uke etter tillagingen.

TABELL VI

Produkt nr.	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Stabilitet	$\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ (molart forhold)
14	10,7	0,4	OK	7,5
15	10,7	0,6	OK	6,2

10

Eksempel 7

- Polysilikatmikrogelene ifølge eksempel 6 ble testet for drenerings- og retensjonsfunksjon, som i eksempel 3, ved anvendelse av en tilsvarende masse med pH 8,4 og 0,27% konsistens, med unntak av at aluminiumsalt ikke ble tilsatt separat til massen. Den kationiske stivelsen og tilsetningsrekkefølgen som ble anvendt i eksempel 3, ble tilsvarende anvendt i denne testserien.
- 15

- Tabell VII viser de oppnådde resultatene ved tilsats av polysilikatmikrogelene i varierende mengde i kg/tonn, beregnet som SiO_2 og basert på tørr masse. Uten tilsats av kjemikalier hadde massen en dreneringstid på 21,5 sek. og en turbiditet på 97 NTU.
- 20

TABELL VII

Produkt nr.	Dreneringstid (sek) / turbiditet (NTU) ved SiO ₂ -dosering på				
	0,3 kg / tonn	0,6 kg / tonn	1,0 kg / tonn	1,5 kg / tonn	2,0 kg / tonn
14	16,5 / 81	12,0 / 83	9,0 / 56	8,0 / 47	7,5 / –
15	16,0 / 72	12,2 / –	9,0 / 54	7,5 / 49	7,5 / 44

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av en vandig polysilikatmikrogel,
5 k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter å blande (i) en vandig oppløsning av alkalimetallsilikat med (ii) en vandig fase av silikabasert materiale med en pH på 11 eller mindre, og (iii) en ytterligere forbindelse som er en organisk syre.
- 10 2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at (i) den vandige oppløsning av alkalimetallsilikat har en pH over 13.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at (ii) den vandige
15 fase av silikabasert materiale med en pH på 11 eller mindre er en surgjort vandig oppløsning av alkalimetallsilikat.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, 2 eller 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at (ii) den vandige fase
20 av silikabasert materiale har en pH i området 1,5 - 4.
5. Fremgangsmåte ifølge krav 1, 2 eller 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at (ii) den vandige fase av silikabasert materiale har en pH i området 7 - 11.
6. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av de foregående
25 krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at (ii) den vandige fase av silikabasert materiale er en silikabasert sol.
7. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av de foregående krav,
30 k a r a k t e r i s e r t v e d at (iii) den ytterligere forbindelse innarbeides i en blanding av (i), den vandige

oppløsning av alkalimetallsilikat og (ii) den vandige fase av silikabasert materiale.

8. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av krav 1 - 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at den organiske syre
5 settes til (ii) den vandige fase av silikabasert materiale som er en surgjort vandig oppløsning av alkali-
metallsilikat, før blanding med (i) den vandige oppløsning av alkalimetallsilikat.

9. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av de foregående
10 krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den organiske syre er en organisk polysyre.

10. Fremgangsmåte ifølge krav 9,
k a r a k t e r i s e r t v e d at polysyren er valgt
15 fra polymerer inneholdende karboksylsyre- og sulfonsyre-
grupper.

11. Fremgangsmåte ifølge krav 9 eller 10,
k a r a k t e r i s e r t v e d at polysyren er poly-
akrylsyre.

12. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av de foregående
20 krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den erholdte poly-
silikatmikrogel har et molforhold $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$, hvor M er
alkalimetall, i området 3:1 og 20:1.

13. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av de foregående
25 krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den erholdte vandige
polysilikatmikrogel har et SiO_2 -innhold på minst 5 vekt%.

14. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av de foregående
30 krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den erholdte vandige

polysilikatmikrogel har et SiO_2 -innhold på minst 17,5 vekt%.

15. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av de foregående krav,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d at den erholdte vandige polysilikatmikrogel omfatter silikabaserte partikler med en diameter i området 1 - 2 nm, og som er knyttet sammen i kjeder eller nettverk til å gi tredimensjonale strukturer.

16. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av de foregående
10 krav,

k a r a k t e r i s e r t v e d at polysilikatmikro-
gelen har et spesifikt overflateareal på minst 1000 m²/g.

17. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av de foregående krav,

15 k a r a k t e r i s e r t v e d at det silikabaserte materiale inneholder aluminium.

18. Vandig polysilikatmikrogel,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den er erholdt ved en fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av krav 1 - 17.

20 19. Anvendelse av en polysilikatmikrogel ifølge krav 18, som et flokkuleringsmiddel i kombinasjon med minst én kationisk eller amfotær polymer ved fremstilling av masse og papir og for vannrensning.

25 20. Anvendelse av en polysilikatmikrogel ifølge krav 19, hvor polysilikatmikrogelen anvendes som flokkuleringsmiddel for å forbedre avvanning og/eller retensjon ved papirfremstilling.

21. Anvendelse ifølge krav 19 eller 20, hvor polysilikat-
mikrogelen anvendes i kombinasjon med kationisk stivelse
30 og/eller kationisk akrylamidbasert polymer.

22. Fremgangsmåte ved fremstilling av papir fra en oppslemning av cellulosefibre og eventuelle fyllstoffer, som omfatter å tilsette til oppslemningen minst én kationisk eller amfotær organisk polymer og et silikabasert mikropartikulært materiale, og danne og avvanne oppslemningen på en wire,
karakterisert ved at det silikabaserte materiale er en polysilikatmikrogel ifølge krav 18.

23. Fremgangsmåte ifølge krav 22,
karakterisert ved at den ytterligere omfatter tilsetning av et aluminiumsalt til oppslemningen.