



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) № 157907

(51) Int. Cl.⁴ D 21 H 3/38, 3/78

(21) Patentsøknad nr. **800900**

(22) Inngivelsesdag 28.03.80

(24) Løpedag 28.03.80

(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver **ALLIED COLLOIDS LIMITED**,
Low Moor, Bradford,
West Yorkshire, BD12 0JZ,
England.

(83)

(86) Internasjonal søknad nr. -

(86) Internasjonal inngivelsesdag -

(85) Videreføringsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra 29.09.80

(44) Utlegningsdag 29.02.88

(72) Oppfinner **JOHN GRAHAM LANGLEY**,
Baildon, Shipley, West Yorkshire,
EDWARD LITCHFIELD,
Greenmount, Bury, Lancashire,
England.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 28.03.79, GB, nr. 7910828.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMGANGSMÅTE VED HVILKEN AVISPAPIR ELLER BØLGESJIKTSPAPIR
FREMSTILLES FRA EN VANDIG SUSPENSJON AV CELLULOSEFIBRE.**

(57) Sammendrag

Drenerings- og retensjonsegenskapene hos en vandig cellulose-suspensjon som er hovedsakelig fri for fyllstoff, og som anvendes for fremstilling av papir eller kartong, forbedres ved tilsetning av en vannoppløselig, høymolekylær, hovedsakelig ikke-ionisk polymer og en leire av bentonitt-typen.

(56) Anførte publikasjoner BRD (DE) off.skrift nr. 2262906,
Britisk (GB) patent nr. 883973,
USA (US) patent nr. 3052595.

Mange kvaliteter av papir inneholder betydelige mengder av uorganiske fyllstoffer, såsom kaolinitt, kalsiumkarbonat og titandioksyd. For eksempel kan papir av god kvalitet, ofte betegnet som finpapir, fremstilles av høygradig bleket kjemisk masse og kan inneholde 5-35%, beregnet på vekten av tørt papir, av uorganisk fyllstoff. Ved fremstilling av slike papirkvaliteter er det vanlig å anvende retensjonshjelpemidler og dreneringshjelpemidler. Omkostningene med disse blir mer enn oppveiet av den forbedrede retensjon av fyllstoff i papirarket og av nedsettelsen av fyllstoff i bakvannet og det etterfølgende tap i avløpsstrømmen, spesielt i betraktning av økende priser på råmaterialer og påtrykk fra miljøvernlovgivning med sikte på å begrense det som går til avløp.

En rekke forskjellige retensjons- og dreneringshjelpemidler er kjent, såsom polyakrylamider (PAM), polyetyleniminer (PEI), polyamider og polyaminer.

I US patent nr. 3 052 595 beskrives spesielt bruk av polyakrylamider sammen med fyllstoff, og det angis at fordelaktige resultater oppnås når bentonitt utgjør 1-20 vekt% av mineralfyllstoffet. I britisk patent nr. 1 265 496 er det beskrevet hvordan polyakrylamider anvendes for å holde tilbake uorganisk fyllstoff og cellulose-finstoffer, men at kritiske betingelser må iakttas for oppnåelse av gode resultater, og spesielle modifiserte akrylamider er beskrevet.

Retensjon- og dreneringshjelpemidler anvendes vanligvis i mengder på 100-500 g/tonn tørr polymer beregnet på vekten av tørt papir. Med disse mengder kan kostnadsmessige fordeler lett påvises ved produksjon av fylt papir eller finpapir.

Det foregår imidlertid i meget stor målestokk produksjon av papir som i det vesentlige er ufylt, f.eks. avispapir og bølgesjiktspapir, eksempelvis ved fremstilling av kartong. Det ufylte papir er i det vesentlige uten fyllstoff, idet det vanligvis inneholder mindre enn 5% fyllstoff, beregnet på vekten av tørt papir, og ofte tilsiktes ingen tilsetning av fyllstoff til den massen av hvilken papiret eller kartongen fremstilles. Vanligvis kommer massen for avis-papir og bølgesjiktspapir fra Canada eller Skandinavia og er fremstilt av fibre av relativt mindre god kvalitet.

Med slike masser ville det fremdeles være ønskelig å minimere tap av bestanddelene i massen, dvs. å forbedre retensjonen av massebestanddelene i papiret, men det er ikke så lett å vise at det oppnås økonomiske fordeler ved anvendelse av de kjente retensjons- og drenerings-hjelpemidler for dette formål, da massene har et høyt kationisk behov. Det kationiske behov er den mengde av kationisk polymer som må tilsettes for oppnåelse av en betydelig økning i fiberretensjonen og forbedring i dreneringen på formningsviren. Det kationiske behov er ofte over 0,1%, slik at forbedringene bare er betydelige med polymerveker på over 1000 g tørr polymer pr. tonn papir-tørrvekt, og slike mengder gjør behandlingen uøkonomisk.

De fibre som anvendes i Canada og Skandinavia ved fremstilling av avisepapir og bølgesjiktspapir (fluting) er fibre av relativt dårlig kvalitet og består overveiende av den mekaniske type og innbefatter slipemasse, termomekanisk masse, avfarvede sekundære fibre, halvkjemiske masser og halvblekede kjemiske kraftmasser, normalt produsert in situ i et integrert masse- og papirfremstillingssystem. Cellulosefibrene blir således sjelden helt separert fra de restprosessvæsker som inneholder betydelige mengder av både organiske og uorganiske forurensninger som stammer fra selv masse-tilvirkningsprosessen, og de harpikser som naturlig foreligger i treet.

Disse forurensninger er tilstede i oppløsning og i kolloidal suspensjon og kan innbefatte slike stoffer som lignosulfonater, kolofoniumsyrer, hemicelluloser og huminsyrer, og medfører en stor negativ ladning på cellulosefibrene når disse er dispergert i vann, slik det er vanlig ved fremstilling av papir. Konsentrasjonen av de ovenfor nevnte forurensninger økes dessuten under papirfremstillingen på grunn av papirfabrikkenes økende tendens til å "lukke" ("close-up") papirmaskinens bakvannsystemer og resirkulere så meget bakvann som mulig.

Det foreligger således et behov for fiber-retensjonsdrenering-hjelpemidler som tradisjonelle hjelpemidler ikke kan oppfylle, og det har derfor foregått en utstrakt forskning med sikte på å utvikle nye hjelpemidler, men hittil med bare begrensede resultater.

I tysk patent nr. 2 262 906 blir det foreslått å forbedre avvanningen av celluloseoppslemninger ved tilsetning av bentonitt og en lavmolekylær kationisk polymer som tjener som polyelektrolytt. Resultatene er ikke tilfredsstillende, og patentskriftet gir ingen løsning på problemet med kostnadsnedsettende forbedringer i fiberretensjonen og dreneringen av hovedsakelig fyllstoffri masse av relativt dårlig kvalitet.

Den foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte ved hvilken avisepapir eller bølgesjiktspapir fremstilles fra en vandig suspensjon av cellulosefibre som er hovedsakelig fri for fyllstoff og som er dannet ut fra en masse som har et kationisk behov på minst 0,1 %, og ved hvilken suspensjonens drenerings- og retensjonsegenskaper forbedres ved at det i suspensjonen anvendes en vannoppløselig polymer og en leire av bentonitt-typen, karakterisert ved at det anvendes en polymer som er hovedsakelig ikke-ionisk og inneholder høyst 10 mol% kationiske grupper og høyst 10 mol% anioniske grupper og har molekylvekt over 100 000, og ved at leiren tilsettes massen og polymeren deretter tilsettes massen inneholdende leiren.

Suspensjonen kan fremstilles av masse ved vanlig teknikk, og papiret eller kartongen kan fremstilles av den vandige suspensjon ved vanlig teknikk.

Med mindre annet er angitt, er alle prosentangivelser i det foreliggende gitt som tørrvekt av tilsatt materiale beregnet på tørrvekten av suspensjonen eller det ferdige papir.

Suspensjonen og det resulterende papir eller kartong er i det vesentlige uten fyllstoff, og den samlede mengde fyllstoff, innbefattende tilsatt leire av bentonitt-typen, er fortrinnsvis mindre enn 5 vekt%. Det er i alminnelighet foretrukket at det ikke anvendes andre uorganiske fyllstoffer enn leire av bentonitt-typen i suspensjonen, men hvis et slikt fyllstoff anvendes, er mengden derav vanligvis under 3 % og fortrinnsvis under 2 %, aller helst under 1,5 %. Hvis det anvendes et annet fyllstoff enn bentonitt, er mengden av ytterligere fyllstoff ofte mindre enn det dobbelte av bentonittmengden og er fortrinnsvis mindre enn mengden av bentonitt.

157907

4

Hvis ytterligere fyllstoff anvendes i suspensjonen, er det vanligvis et konvensjonelt, på forhånd tørket fyllstoff, såsom et av de materialer som er opplistet i US patent nr. 3 052 595.

Den mengde bentonitt som anvendes i massen, er fortrinnsvis mellom 0,02 og 2 vekt% tørr leire av bentonitt-typen, basert på tørrvekten av papir eller masse, og aller helst mellom 0,1 og 1 %.

Leiren av bentonitt-typen som anvendes i henhold til oppfinnelsen, kan være en av de vanlige, i handelen tilgjengelige bentonitter (kjent som montmorillonitt-leirer), såsom "Wyoming-bentonitt" og "Fuller-jord", og den kan eventuelt være kjemisk modifisert, f.eks. ved alkalibehandling for om-dannelse av kalsiumbentonitt til i det vesentlige alkali-bentonitt (f.eks. natrium-, kalium- eller ammonium-bentonitt). Bentonitter som har den egenskap at de sveller i vann, foretrekkes.

De polymerer som anvendes i henhold til oppfinnelsen, må være høymolekylære, dvs. at de må ha en molekylvekt høyere enn 100 000 og er slik at de gir en brodannende effekt. Molekylvekten er normalt over 500 000, vanligvis ca. 1 million eller høyere.

Polymerene må være hovedsakelig ikke-ioniske, og de kan således være fullstendig ikke-ioniske eller de kan ha små mengder av anioniske eller kationiske enheter. Som nevnt kan polymeren inneholde opp til 10 mol% av anioniske enheter og opp til 10 mol% kationiske enheter. Hvis kationiske enheter er tilstede, er mengden i alminnelighet mindre enn 5 mol%, men fortrinnsvis er polymeren fri for kationiske enheter (grupper).

Foretrukne polymerer er polyakrylamider inneholdende opp til 10 mol% anioniske enheter, i alminnelighet akrylsyre-enheter. Således inneholder foretrukne polymerer 1-8 mol% akrylsyre, resten akrylamid, mest foretrukket 97 mol% akrylamid, 3 % akrylsyre, ofte som natriumakrylat.

Andre komonomerer som kan inkluderes, spesielt i polyakrylamider, innbefatter dialkylaminoalkylakrylater og metakrylater kvaternert med for eksempel dimetylsulfat eller alkylhalogenider, for eksempel kvaternert dimetylaminoetylakrylat eller -metakrylat, metakrylsyre, natriummetakrylat, diallyldimetylammoniumklorid. Metakrylamid kan anvendes som hovedmonomeren istedenfor akrylamid eller en del av dette. De foretrukne kopolymerer av akrylamid og akrylsyre (eller natriumakrylat) kan fremstilles ved hydrolyse av homopolymeren enten under eller etter den opprinnelige syntese av denne.

Andre egnede ikke-ioniske polymerer til bruk i henhold til oppfinnelsen innbefatter polyetylenoksyd.

Det er godt mulig, ved rutinemessige forsøk, å utvelge foretrukne kombinasjoner av polymerer og bentonitt-kvaliteter. Det er overraskende blitt funnet at det er godt mulig å oppnå meget gode resultater med hensyn til retensjon og drenering ved anvendelse av polymer-bentonitt-kombinasjoner, mens bentonitt alene i den samme masse eller polymeren alene i den samme masse gir dårligere resultater enn med massen alene. Det foreligger således en overraskende synergisk virkning mellom bentonitten og polymeren.

Mengden av polymer som tilsettes er i alminnelighet minst 50, men vanligvis under 1 000 g tørr polymer pr. tonn tørt papir (dvs. 0,005-0,1%). I alminnelighet er den fra 0,01 til 0,05%.

Polymeren kan tilføres som en sann oppløsning i vann, som et fast produkt eller som en dispersjon i en bærerolje, men bør i ethvert tilfelle oppløses i vann og tilsettes som en fortynnet vandig oppløsning til massesuspensjonen under papirfremstillingen.

Polymeroppløsningen blir ideelt tilsatt etter det siste punkt hvor høy skjærkraft anvendes før arkdannelsen og i regelen etter sentrifugalsilen og like før innløpskassen, for å sikre god blanding, og for å unngå for store skjærkrefter som kan skade retensjons/drenerings-effekten.

Bentonitten kan tilsettes til suspensjonen enten som en på forhånd hydratisert vandig oppslemning direkte til tykt utgangsmateriale eller som et faststoff til kokeren (hydropulper) eller til det resirkulerende bakvann forutsatt at den er godt dispergert under tilsetningen for å muliggjøre

157907

6

tilfredsstillende hydratisering og realisere bentonittens karakteristiske svulleegenskaper.

Tradisjonelle additiver såsom aluminiumsulfat blir fortrinnsvis sløyfet, og fortrinnsvis er de vesentligste, og ofte de eneste, additiver som tilsettes massen i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, den beskrevne polymer og bentonitt, og suspensjonen blir således fortrinnsvis dannet av praktisk talt utelukkende cellulosemasse, vann, polymeren, leiren av bentonitt-typen og, eventuelt, ytterligere fyllstoff i de ovenfor angitte mengder.

Oppfinnelsen kommer til anvendelse ved fremstilling av bølgesjiktspapir, f.eks. ved fremstilling av kartong, og særlig ved fremstilling av avisepapir. Den er av spesiell verdi ved fremstilling av papir eller kartong fra urene masser, særlig masser med et kationisk behov (som definert ovenfor) på minst 0,1 % og ofte over 1 %.

Vi har også funnet at oppfinnelsen gir en overraskende og vesentlig forbedring når det gjelder papirmaskinens drift, og dette gjør det mulig å anvende større mengder av mindre verdifulle fibre uten å øke risikoen for maskinstans.

Foruten å gi forbedret retensjon og drenering resulterer fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen også i en betydelig reduksjon i det løsningsmiddel-ekstraherbare, besværlige, harpiksaktige bekinnhold i papirmaskinens bakvannsystem. Under forsøksarbeider i en papirfabrikk ble det observert en reduksjon i det ekstraherbare bekinnhold i bakvannet på 75 %.

De følgende eksempler vil illustrere oppfinnelsen. I disse står PAM for polyakrylamid, og alle polyakrylamider og polyetylenoksyder som anvendes har en molekylvekt mellom 10^6 og 10^7 . PAM 3 % SA står for en kopolymer av 97 mol% akrylamid med 3 mol% natriumakrylat. I de eksempler hvor bentonitt ble tilsatt, ble den tilsatt som en på forhånd hydratisert vandig oppslemning før polymer-tilsetningen. Aluminiumsulfat ble ikke tilsatt i noen av eksemplene; isteden bestod den vandige

suspensjon i samtlige eksempler hovedsakelig bare av vann, cellulosefibre (og medfølgende forurensninger fra massen) og, når behørig, den tilsatte polymer og/eller bentonitt.

Eksempel 1

En prøve av et tynt utgangsmateriale (thin stock) tatt fra en svensk avisfabrikk bestod av:

- 30% termomekanisk masse
- 25% kjemisk sulfatmasse
- 35% slipemasse
- 10% vrakpapir

Prøven inneholdt en høy konsentrasjon av forurensninger, såsom lignosulfater.

Dreneringsvirkningen av forskjellige konvensjonelle polymerer ble sammenlignet med bentonitt-polymer-systemer som anvendes i henhold til oppfinnelsen. Den nødvendige mengde av fortynnet polymeropløsning ble tilsatt til 1 liter utgangsmateriale i en målesylinder slik at den effektive polymerkonsentrasjon var 0,05% (dvs. 500 g/tonn av tørr polymer basert på tørrvekten av papir). Sylinderen ble snudd opp-ned tre ganger i blandeøyemed, og innholdet ble hullet over på en vanlig maskinvire. Den tid som gikk med for drenering av 250 ml bakvann ble notert. Jo kortere tiden er, desto mer effektiv er behandlingen. Resultatene er angitt i nedenstående tabell 1.

TABELL 1

Additiv	Dreneringshastighet s/250 ml
Ingen polymertilsetning	145 sek.
Polyamid	139 "
Polyetylenimin	134 "
Polyetylenoksyd	68 "
Polydimetyldiallyl-ammoniumklorid	139 "
Kationisk PAM	126 "
PAM-homopolymer	109 "
PAM 3% SA	91 "
PAM 10% SA	148 "
0,2% bentonitt + PAM 3% SA	36 "

157907

8

Eksempel 2

Under anvendelse av den samme prøve av utgangsmateriale som i eksempel 1 ovenfor ble retensjonsvirkningen av forskjellige konvensjonelle polymerer sammenlignet med bentonitt-polymer-systemet som anvendes ifølge oppfinnelsen. Den nødvendige mengde av fortynnet polymeropløsning ble tilsatt til 1 liter av utgangsmaterialet i en én-liters målesylinder slik at den effektive polymerkonsentrasjon ble 0,05% av tørr polymer basert på tørrvekten av papir. Sylinderen ble snudd opp-ned tre ganger i blandeøyemed, og innholdet ble deretter hellet over på en vanlig maskinvire. Det bakvann som passerte gjennom viren, ble oppsamlet og faststoffinnholdet bestemt. Jo lavere faststoffinnholdet er, desto mer effektiv er retensjonsmiddel-behandlingen. Resultatene er gitt i tabell 2.

TABELL 2

<u>Additiv</u>	<u>Faststoff i bakvann, ppm</u>
Ingen polymertilsetning	1080
Polyetylenimin	1130
Polyetylenoksyd	410
PAM, lav grad av kationisk substitusjon	910
PAM-homopolymer	650
PAM 3% SA	590
0,2% bentonitt + PAM 3% SA	266

Eksempel 3

Med en prøve av samme utgangsmateriale som i eksempler 1 og 2 ble virkningen på dreneringen av at man varierte mengden av bentonitt-tilsetningen under bibeholdelse av en konstant konsentrasjon av PAM 3% SA, undersøkt. Dreneringshastighetsmålingene ble utført på samme måte som i eksempel 1. Jo kortere dreneringstiden er, desto mer effektiv er behandlingen. Resultatene er gitt i tabell 3.

TABELL 3

Polymer, % av tørt papir	Bentonitt, % av tørt papir	Drenerings- hastighet s/250 ml
0	0	93 s
0,04	0	75 s
0,04	0,10	60 s
0,04	0,20	47 s
0,04	0,50	34 s
0,04	1,00	21 s
0,04	2,00	19 s

Eksempel 4

Med en prøve av det samme utgangsmateriale som i eksempel 3, ble virkningen på dreneringen av at man varierte tilsetningsmengden av polymeren (PAM 3% SA) under bibeholdelse av en konstant mengde av bentonitt-tilsetning, undersøkt. Dreneringshastighetsmålingene ble utført på samme måte som i eksempel 3. Jo kortere dreneringstid, desto mer effektiv behandling. Resultatene er vist i tabell 4.

TABELL 4

Polymer, % av tørt papir	Bentonitt, % av tørt papir	Drenerings- hastighet s/250 ml
0	0	93 s
0	0,5	77 s
0,01	0,5	65 s
0,02	0,5	54 s
0,04	0,5	34 s
0,06	0,5	17 s
0,08	0,5	11 s

Eksempel 5

En rekke forskjellige bentonitt-typer ble utprøvet ved en konstant tilsetningsmengde på 0,5%, beregnet på tørt papir, sammen med en konstant tilsetning på 0,04%, beregnet på tørt papir, av høymolekylær PAM 3% SA. Det ble anvendt en prøve av det samme utgangsmateriale som i eksempler 3 og 4, og virkningen av bentonitt/polymer-systemet ble igjen bestemt ved målinger av dreneringshastigheten. Jo kortere drenerings-tid, desto mer effektiv behandling. Resultatene er gitt i tabell 5.

TABELL 5

Bentonitt-type	Dreneringshastighet S/250 ml
Naturlig amerikansk natriummontmorillonitt	44 s
Natrium-utvekslet engelsk kalsiummontmorillonitt	25 s
Natrium-montmorillonitt av gresk opprinnelse	37 s

Eksempel 6

Prøver av utgangsmateriale ble tatt like etter sentrifugal-silene i en avisfabrikk, hvor bentonitt med forskjellige polymerer var blitt tilsatt, nemlig akrylamid-homopolymer, kopolymer med natriumakrylat (anionisk PAM) og kopolymer med dimetylaminoetylakrylat kvaternært med dimetylsulfat (kationisk PAM). Dreneringsundersøkelser ble utført ved hjelp av et Schopper-Reigler-apparat for måling av frihet. Med det bakre utløp stengt ble dreneringstiden for et konstant volum av vann fra 1 liter utgangsmateriale notert. Resultatene var som følger:

Additiver		Polymer, ionisk innhold (mol%)	Drenerings- tid (sek.)
Bentonitt	Polymer		
0,7%	0,04% PAM	0	32
0,7%	0,04% kationisk PAM	3	53
0,7%	0,04% kationisk PAM	9	69
0,7%	0,04% anionisk PAM	3	23
0	0	-	95

157907

12

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåte ved hvilken avispapir eller bølgesjiktspapir fremstilles fra en vandig suspensjon av cellulosefibre som er hovedsakelig fri for fyllstoff og som er dannet ut fra en masse som har et kationisk behov på minst 0,1 %, og ved hvilken suspensjonens drenerings- og retensjonsegenskaper forbedres ved at det i suspensjonen anvendes en vannoppløselig polymer og en leire av bentonitt-typen, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en polymer som er hovedsakelig ikke-ionisk og inneholder høyst 10 mol% kationiske grupper og høyst 10 mol% anioniske grupper og har molekylvekt over 100 000, og ved at leiren tilsettes massen og polymeren deretter tilsettes massen inneholdende leiren.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som polymer anvendes et hovedsakelig ikke-ionisk polyakrylamid inneholdende høyst 10 mol% anioniske grupper.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som polymer anvendes en kopolymer av akrylamid med 1-8 mol% akrylsyre-grupper.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som polymer anvendes en kopolymer av ca. 97 mol% akrylamid og ca. 3 mol% akrylsyre.
5. Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en bentonitt-leire-mengde på 0,02-2 % og en polymermengde på 0,005-0,1 %, beregnet som tørrvekt basert på tørrvekten av suspensjonen.
6. Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en samlet mengde fyllstoff mindre enn 5 vekt%.

7. Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at annet uorganisk fyllstoff enn bentonitten tilsettes suspensjonen i en mengde på 0-3 vekt%.

8. Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at den vandige suspensjon dannes av i det vesentlige bare masse, vann, polymeren, leiren av bentonitt-typen og eventuelt fyllstoff i en mengde som er slik at mengden av fyllstoff inklusive leire av bentonitt-typen er mindre enn 5 vekt% basert på tørrvekten av suspensjonen.