



(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

80311

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

- C (49) Patentti myönnetty - Patent beviljats
Patent beviljat 10 05 1990
(51) Kv.1k.5 - Int.ci.5
D 21H 17/29 // C 08L 3/00
- | | |
|---|---------------------|
| (21) Patenttihakemus - Patentansökning | 844221 |
| (22) Hakemispäivä - Ansökningsdag | 26.10.84 |
| (24) Alkuperäisyys - Löpdag | 26.10.84 |
| (41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig | 28.04.85 |
| (44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. -
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad | 31.01.90 |
| (32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet | 27.10.83 FR 8317186 |

(71) Hakija - Sökande

1. Roquette Frères, Lestrem, France, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Huchette, Michel, 63, rue du Maréchal Joffre, Merville, France, (FR)
2. Fleche, Guy, 49, rue Georges Charlet, "Le Sart", Merville, France, (FR)
3. Gosset, Serge, 393 Chemin du Paradis, Lestrem, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: Forssén & Salomaa Oy

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Kationinen lisäaine paperivalmistetta varten
Katjoniskt tillsätsämne för pappersfabrikat

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

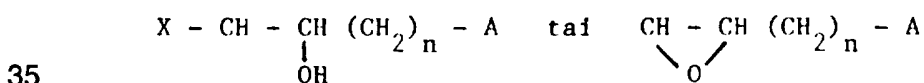
FI A 811116 (D 21 H 3/28), FI C 67864 (D 21 H 3/28), FI C 71379 (D 21 H 3/20),
DE B 1161220 (89 k 5 / C 13 L), SE C 193264 (55 c 2), US A 3770472 (C 08 b 27/22)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

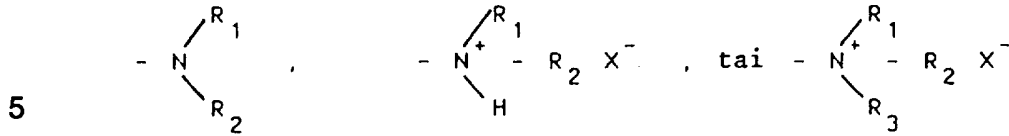
Paperinvalmistusmassan kationinen lisäaine, joka koostuu vähintään yhdestä kationisesta viljaperäisestä tärkkelyksestä ja vähintään yhdestä, juurimukuloista peräisin olevasta kationisesta tärkkelyksestä.

Katjoniskt tillsätsämne för pappersframställningsmassa, vilket består av minst en katjonisk stärkelse med sädersprung och minst en katjonisk stärkelse med rotknölsursprung.

- 1 Kationinen lisäaine paperivalmistetta varten
Katjoniskt fyllsatsämne för pappersfabrikat
- 5 Keksintö kohdistuu paperinvalmistusmassan uuteen kationiseen lisäaineeseen. Keksintö kohdistuu samoin tämän lisäaineen valmistusmenetelmään, niihin paperin valmistusmenetelmiin, joissa tätä lisäainetta käytetään sekä näin aikaansaatuun paperiin.
- 10 Kationisten tärkkelysten hyväksikäyttö paperinvalmistuksessa on tunnettu jo kauan. Näiden tärkkelysten käytöllä voidaan pääasiassa lisätä kuitujen ja panosten lisäainepysymää, parantaa kuivumisominaisuuksia ja parantaa paperin fysikaalisia ominaisuuksia.
- 15 Nämä kationiset tärkkelykset valmistetaan antamalla tärkkelysmolekyylin reagoida selllaisten reagenssien kanssa, joilla reagensseilla saadaan aikaan positiivinen varaus. Kemiallinen sidos voi olla joko eetteri- tai esterityyppiä, mutta tavallisesti eetterisidosta pidetään parempana, koska sen stabiilisuus on parempi.
- 20 Suurin osa nykyään kaupallisista kationisista tärkkelyksistä on valmistettu sellaisten reaktiivisten aineiden avulla, jotka sisältävät tyyppeä. Käytettävän reaktiivisen aineen perustana voi olla primäärinen, sekundäärinen tai tertiäärinen amiini tai kvartäärinen ammoniumsuola.
- 25 Kuitenkaan primääriset ja sekundääriset amiinit eivät tarjoa paljoakaan mielenkiintoa paperiteollisuuden sovellutuksiin, joten pääasiassa käytetään tertiäärisiä amiineja ja kvartäärisiä ammoniumsuloja.
- Tärkkelyksen kationimuotoon saattamisessa käytettävät tyypilliset reaktiiviset aineet ovat halohydrinejä tai epoksideja, jotka vastaavat seuraavia kaavoja:
- 30



1 joissa A tarkoittaa ryhmiä



joissa X tarkoittaa halogeeniatomia, joissa R_1 ja R_2 tarkoittavat, toinen toisistaan riippumatta, suoraketjuista tai haaroittunutta alkyyliradikaalia C_1-C_4 tai ne ovat liittyneet syklisteksi rakenteeksi, joissa R_3 tarkoittaa suoraketjuista tai haaroittunutta alkyyliradikaalia C_1-C_4 , ja joissa n tarkoittaa lukua 1-3.

15 Kationiset tärkkelykset voivat myös joskus olla "amfoteerisessä" muodossa, jolloin tärkkelykseen on liitetty anionisia substituentteja, arveltaessa tällaisen amfoteerisen muodon vähentävän pH-herkkyttä.

Käytetyimmät anioniset ryhmät ovat fosfaattiryhmien tai fosfonaattiryhmien muodossa.

20

Reaktio tärkkelyksen kationimuotoon saattamiseksi voidaan suorittaa joko vesifaasissa, jolloin tärkkelys on raemuodossa tai hyytelömäisessä muodossa, tai reaktio voidaan suorittaa kuivafaasissa. Tavallisesti reaktio suoritetaan vesifaasissa alkaalisten aineiden läsnäollessa ja tärkkelyksen ollessa raemuodossa. Tämän menetelmän mukaisesti saatu kationinen tärkkelys alistetaan tämän jälkeen polttovaiheeseen - tavallisesti jatkuvatoimisessa, paineistetussa polttouunissa, jossa annostus, poltto ja laimennus tapahtuvat - ennen tärkkelyksen johtamista paperikoneeseen.

30

Kationimuotoon saattaminen ja sen esittäminen pätee kaikenlaisista lähteistä, kuten maissista, vahapintaaisesta maissista, riisistä, vehnästä, perunasta, maniokista, peräisin olevalle tärkkelykselle. Käyttäytymisen enemmän tai vähemmän herkkiä eroavaisuuksia, erityisesti selluloomassan ja käytettyjen vesipitoisten olosuhteiden suhteen on voitu todeta, mutta tavallisesti parhaimpiin tuloksiin päästään kationisella perunajauholla, kationisilla viljasta peräisin olevilla tärkkelyksillä saavutettaessa tavallisesti hieman heikommat tulokset.

35

- 1 Tämän hakemuksen esittäneen yhtiön suorittamissa tutkimuksissa voitiin todeta saavutetun vieläkin paremmat tulokset, erityisesti mitä tulee lisäainepysymään.
- 5 Tutkimuksissa todettiin todellakin, yllättävällä ja odottamattomalla tavalla, että vähintään yhdestä viljaperäisestä tärkkelyksestä ja yhdestä juurimukuloista peräisin olevasta tärkkelyksestä muodostuvan seoksen lisäaineominaisuudet paperinvalmistuksessa olivat paremmat kuin viljaperäisen kationisen tärkkelyksen tai juurimukuloista peräisin ole-
- 10 van kationisen tärkkelyksen vastaavan määrän ominaisuudet yksittäin käytettynä.

Tästä seuraa, että tämän keksinnön mukainen paperinvalmistusmassan uusi kationinen lisäaine on tunnettu siitä, että se käsittää vähintään yhdestä

15 viljaperäisestä kationisesta tärkkelyksestä ja vähintään yhdestä juurimukuloista peräisin olevasta kationisesta tärkkelyksestä muodostuvan seoksen.

Tämän hakemuksen esittänyt yhtiö on todennut, että viljaperäisten kationisten tärkkelysten ja juurimukuloista peräisin olevien kationisten tärkkelysten välillä ilmenevä synergia saadaan aikaan, kun seoksessa olevan viljaperäisen kationisen tärkkelyksen pitoisuus on 2-98 painoprosenttia, mieluiten 5-95 painoprosenttia ja edelleen kaikkein mieluiten 10-90 painoprosenttia. Näiden raja-arvojen sisäpuolella viljaperäistä kationista

25 tärkkelystä ja juurimukuloista peräisin olevaa kationista tärkkelystä sisältävän seoksen ominaisuudet, jotka ovat esimerkiksi mitattavissa dynaamisen lisäainepysymän testin "BRITT-JAR" avulla (jota käsitellään jäljempänä), ovat paremmat, kuin ne ominaisuudet, jotka olisivat odotettavissa lisäämällä yksinkertaisesti viljaperäisten kationisten tärkkelysten ja juurimukuloista peräisin oleiven kationisten tärkkelysten

30 erilliset ominaisuudet yhteen.

Keksinnön mukaisen kationisen lisäaineen viljaperäisten tärkkelysten optimaalinen pitoisuus, eli pitoisuus, jolla saavutetaan parhaimmat

35 tulokset, on määritetty esitettyjen raja-arvojen puitteisiin erityisesti käytetyn selluloosamassan, käytettyjen vesipitoisten olosuhteiden (ioninen ympäristö) tai kunkin paperikoneen ominaisuuksien suhteen.

1 Keksinnön mukaisen, paperinvalmistusmassan uuden kationisen lisäaineen valmistamiseksi vähintään yhden viljaperäisen tärkkelyksen ja vähintään yhden juurimukuloista peräisin olevan tärkkelyksen muodostama seos saatetaan kationimuotoon.

5

Kuitenkin toisaalta juurimukuloista peräisin olevat tärkkelykset ja toisaalta viljaperäiset tärkkelykset saatetaan mieluummin toisistaan erillään kationimuotoon, ja jotka tämän jälkeen yhdistetään joko kuiva-sekoituksella tai lietefaasina tai sekoittamalla keskenään vesipitoisia konsentroituja tai laimeita liimoja, jotka on valmistettu näistä kationisista tärkkelyksistä lähtien.

Lopuksi keksinnön mukainen menetelmä paperin valmistamiseksi on puolestaan tunnettu siitä, että paperin valmistukseen tarkoitettuun selluloosamassaan lisätään keksinnön mukaista kationista lisäainetta 0,1-4 % oleva osuus, tämän prosenttisen osuuden ollessa ilmoitettu kuivan lisäaineen ja paperinleikkauskoneen tuottaman paperin välisenä suhteena, jolloin kationinen lisäaine on lisätty vesipitoisena laimeana liimana, pitoisuuden ollessa pienempi kuin 2 % ja mieluiten pienempi kuin 1 %.

20

Keksintö kohdistuu edelleen muihinkin ominaisuuksiin, jotka esiintyvät mieluiten samanaikaisesti, ja joita käsitellään yksityiskohtaisemmin jäljempänä.

25 Keksintö on joka tapauksessa hyvin ymmärrettävissä seuraavan täydellisen kuvauksen ja esimerkkien avulla.

Aiottaessa siis valmistaa keksinnön mukaista massan kationista lisäainetta menetellään seuraavasti tai muulla vastaavalla tavalla.

30

Valmistetaan seos vähintään yhdestä viljaperäisestä tärkkelyksestä, joka on mieluummin valittu vehnän tai maissin tärkkelyksestä, ja vähintään yhdestä juurimukuloista peräisin olevasta tärkkelyksestä, mieluiten perunajauhosta, ja kationointireaktion annetaan vaikuttaa seokseen.

35

Kuitenkin toisaalta juurimukuloista peräisin olevan tärkkelyksen ja toisaalta viljaperäisen tärkkelyksen kationimuotoon saattaminen suori-

1 tetaan mieluummin erikseen, jonka jälkeen näin saadun kahden kationisen
tärkkelystyypin seos toteutetaan joko kuivasekoituksella, tai liete-
faasina, tai sekoittamalla keskenään vesipitoisia konsentroituja tai
laimeita liimoja, jotka on valmistettu näistä kationisista tärkkelyk-
5 sistä lähtien.

Seoksessa läsnäolevan juurimukuloista peräisin olevan tärkkelyksen
osuus valitaan siten, että se on 2-98 painoprosenttia, mieluummin 5-95 %
ja edelleen kaikkein mieluiten 10-90 % toivotun synergistisen vaiku-
10 tuksen aikaansaamiseksi, mutta kuten edellä on mainittu, tämä osuus on
edelleen optimoitavissa näiden rajojen puitteissa erityisesti käytetyn
selluloosamassan, käytettyjen vesipitoisten olosuhteiden sekä sen pape-
rikoneen ominaisuuksien suhteen, jolla koneella keksinnön sovellutus
toteutetaan, mikä ilmenee myös esimerkeistä.

15 Reaktio kationinmuotoon saattamiseksi voidaan toteuttaa sinänsä tunne-
tulla tavalla kationisten reagoivien aineiden avulla, joita aineita on
esitetty muun muassa julkaisussa "Starch Chemistry and Technology -
osa II - luku XVI - R.L. WHISTLER ja E.F. PASCHALL - Academic Press
20 (1967)". Reaktio voidaan toteuttaa vesifaasissa, jolloin tärkkelys
on raemaisessa tai hyytelömäisessä muodossa, tai kuivafaasissa, lämpö-
tilaosuhteiden, reaktioajan ja katalyytin ollessa alan asiantuntijalle hyvin tunnetut.

25 Reaktio kationinmuotoon saattamiseksi toteutetaan kuitenkin mieluummin
vesifaasissa, tärkkelyksen ollessa raemaisessa muodossa, alkaalisissa
olosuhteissa ja sellaisilla tyypipitoisilla reagensseilla, jotka perus-
tuvat tertiäärisiin amiineihin tai kvartenäärisiin ammoniumsuoloihin.
Näistä reaktiivisista aineista käytetään mieluiten 2-dialkyyliaminokloori-
30 rietaanin hydroklorideja, kuten 2-dietyyliaminokloorietaanin hydroklori-
dia tai glysidyyli-trimetyyliammoniumin halogenideja ja niiden halo-
hydriineja, kuten N-(3-kloori-2-hydroksipropyli)-trimetyyliammoniumin
kloridia, ja tätä viimeksi mainittua reagenssia käytetään mieluiten.

35 Käytettävän reagenssin määrä valitaan tämän jälkeen siten, että tulok-
sena oleviin kationisiin tärkkelyksiin kiinnittyneen typen määrä on
enemmän kuin 0,10 % ja mieluummin enemmän kuin 0,15 %, käytännössä ylä-

1 rajan ollessa 1 %:n tienoilla; edellä mainitut prosenttiset osuudet on esitetty kuivaan tärkkelykseen perustuen.

Kationiset tärkkelykset, ja erityisesti viljaperäiset tärkkelykset voidaan myös saattaa amfoteeriseen muotoon, ja tämä parantaa erityisesti
5 niiden ominaisuuksia happamissa olosuhteissa.

Lopuksi mitä tulee keksinnön mukaisen kationisen lisäaineliiman valmistukseen, niin tämä voidaan toteuttaa sinänsä tunnetulla tavalla jatkuvan tai epäjatkuvan polton avulla, esimerkiksi jatkuvatoimisessa polttuunissa sellaisen paineen alaisuudessa, jolla paineella saadaan aikaan
10 annostuksen, polton ja laimennoksen toiminnot.

Keksintö on paremmin ymmärrettävissä seuraavien esimerkkien avulla.

15

Menetelmä kationisten tuotteiden ominaisuuksien arvioimiseksi

Erilaisten käytettyjen kationisten tärkkelysten sekä keksinnön mukaisen kationisten lisäaineiden ominaisuuksien arvioimiseksi käytettiin
20 menetelmää, jota kutsutaan nimellä "DYNAMIC RETENTION JAR", joka toteutetaan nimellä "BRITT-JAR" tunnettua laitetta käyttäen.

Paperimassa on ulottuvuuksiltaan erilaisten selluloosakuitujen vesisuspensio, jossa kuidut on usein sekoitettu muiden partikkelien, kuten
25 pigmenttipanosten joukkoon. Samoin vesi saattaa sisältää muita liuennaita aineita, jotka ovat joko luonnostaan läsnä tai jotka on lisätty muuntamaan massan koostumusta.

Valmisteen kolloidaaliset ominaisuudet tai hydrodynaaminen stabiilisuus
30 vaikuttavat merkittäväällä tavalla paperinvalmistukseen, esimerkiksi selluloosahiutaleiden ja panoksen lisäainepysymään arkin valmistuksesta lähtien sekä veden poistumisnopeuteen arkista. Samoin näillä ominaisuuksilla on vaikutusta kuitujen jakaantumisen tasaisuuteen ja hiutaleiden jakaantumiseen arkissa. Paperikoneessa paperiarkin muodostuminen tapahtuu tietyissä sekoitusolosuhteissa, joissa syntyy voimakasta mekaanista
35 edestakaista liikettä, jolla on taipumusta siirtää hienoja partikkeleita levyn läpi, levyn alla olevaan veteen. Tästä seuraa, että nykyään labo-

- 1 ratoriossa käytettävien paperinvalmistusmenetelmien avulla, sekoituksen ollessa heikkoa tai sen puuttuessa tarkoitettusti, ei voida ennakoida menetelmän käyttäytymistä teollisessa paperikoneessa.
- 5 Dynaamisella laitteella BRITT-JAR paperimassaa voidaan tutkia laboratoriomitassa, sekoitusolosuhteiden ollessa säädeltävissä ja muunneltavissa, jolloin nämä olosuhteet vastaavat paremmin teollisuuden olosuhteita.
- 10 Tämän laitteen kuvaus ja toimintaperiaatteet on löydettävissä seuraavista julkaisuista:
- TAPPI, lokakuu 1973, vuosikerta 56, N^o 10, sivut 46 - 50,
 - TAPPI, helmikuu 1976, vuosikerta 59, N^o 2, sivut 67 - 70,
 - 15 - TAPPI, heinäkuu 1977, vuosikerta 60, N^o 7, sivut 110 - 112,
 - TAPPI, marraskuu 1978, vuosikerta 61, N^o 11, sivut 108 - 110.

ESIMERKKI 1

- 20 Ensimmäistä koesarjaa varten teollisesta paperikoneesta otettiin massaa, joka tyypiltään oli niinkutsuttua happaman ympäristön massaa, jonka ominaisuudet olivat seuraavat:

- kuitumaisten aineiden pitoisuus massassa	
25 (saatu suodattamalla)	8,02 g/kg
- happopitoisuus	120 ppm
- suspension vastus	952 ohmia
- liukoiset aineet	1,1 g/l
- tuhka	1,75 g/l.

30

Happopitoisuus mitattiin yksinkertaisella titrauksella N/10 natriumhydroksidiliuosta käyttäen, fenolftaleiinin toimiessa värillisenä indikaattorina.

- 35 Kokeessa tutkittiin toisaalta kationista perunajauhoa, jossa kiinnittyneen typen osuus kuiva-aineesta oli 0,23 % ja toisaalta kationista vehnä-
tärkkelystä, jossa kiinnittyneen typen osuus kuiva-aineesta oli 0,20 %,

1 jolloin nämä tuotteet oli valmistettu erillisillä kationointireaktioilla vesifaasissa, raemaisessa muodossa, alkaalisissa olosuhteissa ja tärkkelyksen reagoiessa N-(3-kloori-2-hydroksipropyli)-trimetyyliammoniumin kloridin (jota jäljempänä kutsutaan CHTA:ksi) kanssa.

5

Kokeessa tarkasteltiin myös kahta keksinnön mukaista kationista lisäainetta, jotka oli valmistettu kuivasekoituksella seuraavista:

- 50 % kationista perunajauhoa ja 50 % kationista vehnätärkkelystä,
- 10 - 25 % kationista perunajauhoa ja 75 % kationista vehnätärkkelystä.

Kumpikin näistä tuotteista saatettiin liukoiseen muotoon jatkuvatoimisessa polttouunissa, seuraavissa olosuhteissa:

- 15 - liete, jossa oli 10 % kaupallista materiaalia,
- lämpötila: 120°C, paineessa, joka oli riittävä nestemäisessä faasissa tapahtuvalle poltolle,
- polttoaika: 30 sekuntia,
- välittömästi seuraava laimentaminen pitoisuuteen 2 % kuiva-ainetta,
- 20 refraktometrillä mitattuna, kylmää vettä käyttäen, jolloin tuloksena olevan tuotteen lämpötilaksi saatiin 40°C.

Tuote johdettiin keskipakopumpun läpi, jonka avulla paperikoneessa esiintyvät jakaantumisolosuhteet saatiin toistettua, jonka jälkeen

- 25 BROOKFIELD-viskositeetit mitattiin sekoituspuikkoa no. 2 käyttäen, ja nämä tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa 1:

30

35

1

TAULUKKO I

		40°C		25°C	
		20 kierr./ min	100 kierr./ min	20 kierr./ min	100 kierr./ min
10	Kationinen perunajauho	30 cp	44 cp	36 cp	52 cp
	Kationinen vehnätärkkelys	80 cp	50 cp	70 cp	66 cp
15	Seos 50-50	48 cp	52 cp	60 cp	64 cp
	Seos 25-75	60 cp	50 cp	66 cp	66 cp

BRITT-JAR-kokeet toteutettiin 0,25 %:sta, massa kuiva-ainepitoisuuden suhteen, kuivaa kationista tuotetta.

20

BRITT-JAR-laitteessa käytetty sekoitin asennettiin kolmeen, kierrosnopeudeltaan erilaiseen nopeuteen: 500 kierrosta minuutissa, 750 kierrosta minuutissa ja 1000 kierrosta minuutissa.

25

Hienojen partikkeleiden pysymä mitattiin näissä erilaisissa olosuhteissa (ilmoitettu prosentteina alkuperäisten hiutaleiden määrän suhteen, joka esitettyssä tapauksessa oli 19,6 %), ja tulokset on koottu yhteen seuraavaan taulukkoon II.

30

35

1

TAULUKKO II

		Pysymä BRITT-JAR-laitteessa		
5		500 kierr./min	750 kierr./min	1000 kierr./min
10	Kationinen perunajauho	39,7	24,4	19,8
	Kationinen vehnätärkkelys	32,8	21,5	16,7
	Seos 50-50	35,9	24,2	18
	Seos 25-75	40,9	24,3	19,7

15

Tähän taulukkoon koottuja tuloksia havainnollistaa kuva 1, jossa pysymän vaihtelu (prosentteina) esitetään seoksen kationisen vehnätärkkelyksen pitoisuuden suhteen nopeuksille 500 kierrosta minuutissa (käyrä C_1), 750 kierrosta minuutissa (käyrä C_2) ja 1000 kierrosta minuutissa (käyrä C_3), käytettyjen numeroarvojen ollessa taulukon II arvoja.

20

Seos, joka koostui 25 %:sta kationista perunajauhoa ja 75 %:sta vehnätärkkelystä tuntui olevan erityisen mielenkiintoinen ja siinä ilmenee tarkastelun kohteena ollut synergia.

25

ESIMERKKI 2

Tässä esimerkissä käytettiin toista teollista massaa, joka tyypiltään oli samoin "happaman ympäristön massaa".

30

Sen eri ominaisuudet olivat:

35	- liuikoiset aineet	1,20 g/l
	- tuhka	1,95 g/l
	- vastus	832 ohmia
	- pH	4,2

- 1 - happopitoisuus 105 ppm
 - hiutaleiden osuus (ilman väliainetta) 21,2 %
 - kuitumaisten aineiden pitoisuus 8,51 g/kg

5 Kokeissa käytettiin:

- kationista perunajauhoa, jossa kiinnittyneen typen osuus kuiva-aineesta oli 0,25 %
- kationista maissitärkkelystä, jossa kiinnittyneen typen osuus

10 kuiva-aineesta oli 0,23 %,

jolloin nämä kaksi tärkkelystä oli valmistettu erillisillä kationointi-reaktioilla, vesifaasissa, tärkkelyksen ollessa raemaisessa muodossa, DHTA:n avulla.

15

Tämän jälkeen valmistettiin seuraavat kationiset lisäaineet sekoittamalla keskenään näitä kahta kationista tärkkelystä:

- | | |
|----|--|
| | - 90 % kationista perunajauhoa + 10 % kationista maissitärkkelystä |
| 20 | - 75 % " + 25 % " |
| | - 50 % " + 50 % " |
| | - 25 % " + 75 % " |
| | - 10 % " + 90 % " |

25 Näistä eri saaduista tuotteista valmistettiin liete, jossa oli 10 % kaupallista ainetta, ja niitä käsiteltiin jatkuvatoimisessa polttolaitteessa 30 sekunnin ajan 120°C:n lämpötilassa.

30 Tuotteiden poistuessa uunista ne joutuivat laimennusvaiheeseen, jossa kylmää vettä käyttäen saadun liiman kuiva-ainepitoisuudet asetettiin 2 %, refraktometrillä mitattuna, lämpötilan ollessa noin 40°C.

35 Tämän jälkeen näin saatu kolloidaalinen liuos johdetaan keskipakopumpun läpi siten, että paperikoneen jakaantumisolosuhteet saadaan toistettua, eli liimaan tuotetaan mekaaninen edestakainen liike.

- 1 BROOKFIELD-viskositeetit (sekoituspuikko no. 2), näiden käsittelyjen jälkeen, on esitetty taulukossa III.

TAULUKKO III

5

	40 %		25 %		
10	20 kierr./ min	100 kierr./ min	20 kierr./ min	100 kierr./ min	
	F	30 cp	48 cp	40 cp	60 cp
	AM	76 cp	60 cp	110 cp	76 cp
15	90 F 10 AM	32 cp	52 cp	50 cp	62 cp
	75 F 25 AM	30 cp	48 cp	44 cp	58 cp
20	50 F 50 AM	34 cp	48 cp	50 cp	58 cp
	25 F 75 AM	38 cp	44 cp	46 cp	76 cp
	10 F 90 AM	56 cp	56 cp	80 cp	68 cp

25

F: kationista perunajauhoa

AM: kationista maissitärkkelystä.

- 30 Näitä eri tuotteita on lisätty laimennetun liiman muodossa siten, että kuivan tuotteen osuus on 0,25 % massan kuiva-aineen suhteen.

Hienojen partikkeleiden pysymä dynaamisessa BRITT-JAR-laitteessa mitattiin kolmella eri sekoitusnopeudella: 500,750 ja 1000 kierrosta minuutissa.

35

Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa IV.

1

TAULUKKO IV

		BRITT-JAR-pysymä		
		500 kierr./min	750 kierr./min	1000 kierr./min
5				
10	Kationinen peruna- jauho	48	34,2	24,4
	Kationinen maissi- tärkkelys	46,4	34,8	29,1
	90 F 10 AM	49,2	35,8	30,4
15	75 F 25 AM	48,8	39,3	33,9
	50 F 50 AM	49	36,6	34,8
	25 F 75 AM	50,4	36,9	34,1
20	10 F 90 AM	46,5	32,3	30,1
	Massa ilman pysymäainetta	38,8	27,1	20,3

25

Tässä taulukossa esitetyt tulokset havainnollistaa kuva 2, jossa käyrät C_4 , C_5 ja C_6 , vastaavasti, esittävät pysymän vaihtelua (prosentteina) kationisen maissitärkkelyksen pitoisuuden suhteen nopeuksilla 500, 750 ja 1000 kierrosta minuutissa.

30

Synergia on erityisen selvä nopeudella 1000 kierrosta minuutissa, mutta sitä esiintyy myös nopeuksilla 500 ja 750 kierrosta minuutissa.

35

Täten voidaan todeta, että hienojen partikkeleiden pysymää voidaan parantaa erittäin merkittävästi keksinnön mukaisia kationisia lisäaineita käyttämällä.

1 ESIMERKKI 3

Niin kutsutut neutraalin ympäristön massat, eli jotka sisältävät pääasiassa kalsiumkarbonaattia, ovat saavuttaneet melko merkittävän aseman

5 paperiteollisuudessa.

Lukuisat ovat ne tapaukset, joissa kationista tärkkelyspitoista ainetta on käytetty massassa, joka on ollut ilman alumiinisulfaattia, pH:n ollessa arvojen 7 ja 8,5 välissä.

10

Tästä syystä myös tämän tyyppistä massaa on tutkittu käytettyinä yhdessä niiden tuotteiden kanssa, joita tuotteita on käytetty esimerkeissä 1 ja 2.

15 Liimojen valmistaminen toteutettiin, kuten aikaisemminkin, 30 sekunnissa 120°C:n lämpötilassa lietteestä, joka sisälsi 10 % kaupallista materiaalia, mitä seurasi välitön laimentaminen siten, että liiman kuiva-ainepitoisuudeksi tuli 2 %, lämpötilan ollessa 40°C. Näin saadut liimat johdettiin keskipakopumpun läpi ennen niiden lisäämistä massaan.

20

BROOKFIELD-viskositeettien arvot (sekoituspuikko no. 2) on esitetty taulukossa V.

25

30

35

1

TAULUKKO V

5	40°C		25°C		
	20 kierr./ min	100 kierr./ min	20 kierr./ min	100 kierr./ min	
10	Kationinen peruna- jauho	26 cp	44 cp	35 cp	52 cp
	Kationinen maissi- tärkkelys	160 cp	84 cp	180 cp	96 cp
15	90 F 10 AM	30 cp	44 cp	40 cp	52 cp
	75 F 25 AM	40 cp	52 cp	50 cp	60 cp
	50 F 50 AM	34 cp	48 cp	54 cp	58 cp
20	25 F 75 AM	52 cp	56 cp	60 cp	60 cp
	10 F 90 AM	90 cp	60 cp	120 cp	80 cp

25 Massalla itsellään oli seuraavat ominaisuudet:

- liukoiset aineet	0,82 g/l
- vastus	2640 ohmia
- pH	7
- tuhka	1,82
30 - kuitumaisten aineiden pitoisuus	8,24 g/kg
- hienojen partikkeleiden osuus	27,2 %

35 Erilaisia kationisia tuotteita on lisätty siten, että niiden kuiva-
aineen pitoisuus on ollut 0,25 % massan kuiva-aineesta.

Saadut tulokset on koottu taulukkoon VI sekä kuvaan 3.

1

TAULUKKO VI

		BRITT-JAR-pysymä (%)		
		500 kierr./min	750 kierr./min	1000 kierr./min
5				
10	Kationinen perunajauho	46,7	21,9	15,5
	Kationinen maissitärkkelys	46,2	21,8	15,6
15	90 F 10 AM	51,7	25,3	17,7
	75 F 25 AM	48,5	25,2	15,1
	50 F 50 AM	45,1	24,5	14,3
20	25 F 75 AM	46,9	25,3	17,8
	10 F 90 AM	44,2	24,1	19
	Pelkkä massa	29	14,5	3,4

25 Tässä taulukossa esitettyjä tuloksia havainnollistaa kuva 3, jossa käyrät C_7 , C_8 ja C_9 esittävät, vastaavasti, pysymän vaihtelua (prosentteina) kationisen maissitärkkelyksen pitoisuuden suhteen nopeuksilla 500, 750 ja 1000 kierrosta minuutissa.

30 Taulukon VI ja kuvan 3 tarkastelu osoittaa, että synergiaa esiintyy myös neutraaleissa olosuhteissa. Edullisimmat prosenttiset osuudet vaihtelevat pyörimisnopeuden suhteen. Nopeuden ollessa 500 kierrosta minuutissa parhaimmat tulokset saavutetaan lisäaineella, joka koostuu 90 %:sta kationista perunajauhoa ja 10 %:sta kationista maissitärkkelystä.

35

Nopeuden ollessa 750 kierrosta minuutissa käyrä on vaakasuora arvojen 90-10 ja 25-75 välillä.

- 1 Nopeuden ollessa 1000 kierrosta minuutissa optimi sijaitsee pisteen 10 % perunajauhoa - 90 % maissitärkkelystä vaiheilla.

ESIMERKKI 4

- 5 Tässä esimerkissä verrataan juurimukuloista peräisin olevien tärkkelysten ja viljaperäisten tärkkelysten erillistä kationimuotoon saattamista näiden kahden tärkkelystyypin muodostaman seoksen kationointiin.
- 10 Käytetty kationointireagenssi on sama kuin edellä olevissa esimerkeissä ja reaktio suoritetaan samoin vesifaasissa, alkaalisissa olosuhteissa, tärkkelyspitoisten tuotteiden ollessa raemaisessa muodossa.

- Erillisessä kationoinnissa saatiin sellaista kationista perunajauhoa,
15 jossa kiinnittyneen typen osuus oli 0,25 % kuiva-aineesta, ja sellaista kationista maissitärkkelystä, jossa kiinnittyneen typen osuus oli 0,22 % kuiva-aineesta.

- Tämän jälkeen nämä kaksi kationista tärkkelystä sekoitettiin keskenään
20 sekoitussuhteen ollessa 25 paino-osaa kationista perunajauhoa ja 75 paino-osaa kationista maissitärkkelystä. Näin saadun kationisen lisäaineen typen osuus oli 0,23 %.

- Samanaikaisesti suoritettiin sellaisen seoksen kationointi, jossa seok-
25 sessä oli 25 paino-osaa perunajauhoa ja 75 paino-osaa maissitärkkelystä. Saatu kiinnittyneen typen osuus kuiva-aineesta on 0,22 %.

- Tämän jälkeen näin valmistettujen kahden kationisen lisäaineen suoritus-
kykyä verrattiin toisiinsa.

- 30 Tätä varten liimojen valmistaminen suoritettiin kuten edellä olevissa esimerkeissäkin: liete, jossa oli 10 % kaupallista materiaalia, poltto 120°C:ssa 30 sekunnin ajan, välittömästi seurannut laimentaminen kuiva-ainepitoisuuteen 2 % ja johtaminen keskipakopumpun läpi.

- 35 Tämän käsittelyn jälkeen BROOKFIELD-viskosimetrillä (sekoituspuikko no. 2) mitatut viskositeetit on koottu taulukkoon VII.

1

TAULUKKO VII

5	40°C		25°C		
	20 kierr./ min	100 kierr./ min	20 kierr./ min	100 kierr./ min	
10	25 F - 75 AM erillinen katio- nointi	42	50	100	52
	25 F - 75 AM kationointi seoksena	48	52	100	64

15

Tämän jälkeen saadut liimat lisättiin kuitususpensioon, joka oli saatu teollisesta paperikoneesta. Tämä massa oli tyypiltään niinkutsuttua neutraalin ympäristön massaa, jossa oli käytetty kalsiumkarbonaattia, mutta joka ei sisältänyt alumiinisulfaattia.

20

Sillä oli seuraavat ominaisuudet:

	- liukoiset aineet	0,67 g/l
	- vastus	2730 ohmia
25	- pH	7,3
	- tuhka	2,15 g/l
	- kuitumaisten aineiden pitoisuus	8,27 g/l
	- hienojen partikkeleiden osuus	28,8 %

30

Lisätyt määrät vastasivat 0,25 % kuivaa kationista tärkkelystuotetta massan kuiva-aineesta.

BRITT-JAR-laitetta sovellettiin tämän jälkeen kuten edellä olevissa esimerkeissäkin.

35

Tulokset on esitetty taulukossa VIII.

1

TAULUKKO VIII

5	BRITT-JAR-pysymä (%)			
	500 kierr./min	750 kierr./min	1000 kierr./min	
10	25 F - 75 AM erillinen kationointi	49,3	28,1	19
	25 F - 75 AM kationointi seoksena	49,6	27,3	21,4
15	Pelkkä massa	16,2	6,1	1

Tässä tapauksessa ja erityisesti käytetyllä selluloosamassalla havaitaan erittäin vähän eroavaisuutta erillisellä kationoinnilla valmistetun kationisen lisäaineen ja seoksena kationoidun kationisen lisäaineen suorituskyvyssä.

20

Näiden lisäaineiden suorituskyvyt ovat kuitenkin huomattavasti paremmat kuin pelkän kationisen perunajauhon suorituskyky, jolla perunajauholla prosenttisiksi pysymiksi saatiin, vastaavasti, 42,7 %, 26,6 % ja 14,6 % nopeuksilla 500,750 ja 1000 kierrosta minuutissa.

25

ESIMERKKI 5

Kationiset tuotteet ovat samat kuin esimerkissä 4. Massa on paperiteollisuudesta saatua massaa, jolla on seuraavat ominaisuudet:

30

- liukoiset aineet	1,10 g/l
- vastus	910 ohmia
- pH	7
- tuhka	2,40 g/l
35 - kuitumaisten aineiden pitoisuus	8,17 g/l
- hienojen partikkeleiden osuus	23,8 %

- 1 Lisäyksen määrä on 0,25 % kuivaa kationista tuotetta massan kuiva-
aineen suhteen.

Pysymäkokeiden tulokset on esitetty taulukossa IX.

5

TAULUKKO IX

10	BRITT-JAR-pysymä (%)			
	500 kierr./min	750 kierr./min	1000 kierr./min	
15	25 F - 75 AM erillinen katio- nointi	47,6	21,7	18,5
	25 F - 75 AM kationointi seoksena	48,7	18,3	10,8
20	Pelkkä massa	29	12,4	7,6

Päin vastoin kuin edellisessä esimerkissä, tässä tapauksessa voidaan todeta erillisellä kationoinnilla valmistetun lisäaineen suorituskyvyn olevan paremman, erityisesti nopeudella 1000 kierrosta minuutissa.

- 25 Itsestään selvää on, ja mikä ilmenee jo toisaalta edellä esitetystä, keksintö ei rajoitu millään tavalla lähemmän tarkastelun kohteena olleisiin sovellutuksiin ja toteutuksiin; päin vastoin keksintö käsittää kaikki muunnokset.

30

35

1 Patenttivaatimukset

1. Paperikoneen märeille päälle tarkoitettu kationinen tärkkelyslisäaine paperin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että se käsittää seoksen, joka muodostuu noin 2-98 p-%:sta seoksesta, vähintään yhdestä kationisesta viljaperäisestä tärkkelyksestä ja noin 98-2 p-%:sta seoksesta, vähintään yhdestä kationisesta, juurimukuloista peräisin olevasta tärkkelyksestä, jolloin seos sisältää enemmän kuin noin 0,1 p-% kiinnitettyä tyyppiä, joka luku perustuu tärkkelysseoksen kuiva-aineeseen.
- 10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lisäaine, t u n n e t t u siitä, että seoksessa olevan viljaperäisen tärkkelyksen osuus on noin 5-95 p-%.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen lisäaine, t u n n e t t u siitä, 15 että seoksessa olevan viljaperäisen tärkkelyksen osuus on noin 10-90 p-%.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen lisäaine, t u n n e t t u siitä, 20 että seoksessa olevan viljaperäisen tärkkelyksen osuus on noin 25-75 p-%.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen lisäaine, t u n n e t t u siitä, että seoksessa olevan viljaperäisen tärkkelyksen osuus on noin 50 p-%.
- 25 6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lisäaine, t u n n e t t u siitä, että viljaperäinen tärkkelys valitaan vehnän tai maissin tärkkelysten joukosta.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lisäaine, t u n n e t t u siitä, että 30 juurimukuloista peräisin oleva tärkkelys on perunajauhoa.
8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lisäaine, t u n n e t t u siitä, että tärkkelykset on saatettu kationimuotoon yhdisteellä, joka valitaan ryhmästä tertiääriset amiinit ja kvartääriset ammoniumsuolet.
- 35 9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lisäaine, t u n n e t t u siitä,

1 että siinä olevan kiinnittyneen typen osuus on suurempi kuin noin
0,2 %.

10. Paperinvalmistusprosessi, t u n n e t t u siitä, että kationinen
5 tärkkelyslisäaine sekoitetaan märkään seokseen, joka sisältää massaa,
jossa kationinen tärkkelyslisäaine on patenttivaatimuksen 1 mukainen
lisäaine; jolloin mainittu lisäaine on läsnä noin 0,1-4 %:n suuruisessa
määrässä perustuen lisäaineen kuivapainoon paperin kuivapainoon
nähdén.

10

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että lisäaine lisätään laimean vesiliuoksen muodossa.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
15 että liuos sisältää vähemmän kuin noin 2 p-% lisäainetta.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että liuos sisältää vähemmän kuin noin 1 p-% lisäainetta.

20

25

30

35

1 Patentkrav

1. Katjoniskt stärkelse-tillsatsämne för framställning av papper avsett för den våta ändan av en pappersmaskin, k ä n n e t e c k n a t därav, att det innefattar en blandning som består av en ca 2-98 v-%:ig blandning av minst en katjonisk stärkelse av sädursprung och av en ca 98-2 vikt-%:ig blandning av minst en katjonisk stärkelse av rotknölsursprung, varvid blandningen innehåller mera än ca 0,1 vikt-% bundet kväve, vilket tal baserar sig på stärkelseblandningens torrämnehalt.

10

2. Katjoniskt tillsatsämne enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att andelen stärkelse av sädursprung i blandningen är ca 5-95 v-%.

15 3. Katjoniskt tillsatsämne enligt patentkrav 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att andelen stärkelse av sädursprung i blandningen är ca 10-90 v-%.

20 4. Katjoniskt tillsatsämne enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att andelen stärkelse av sädursprung i blandningen är ca 25-75 v-%.

25 5. Katjoniskt tillsatsämne enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att andelen stärkelse av sädursprung i blandningen är ca 50 v-%.

6. Katjoniskt tillsatsämne enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att stärkelsen av sädursprung väljs ur en grupp av vete- eller majs-stärkelser.

30

7. Tillsatsämne enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att stärkelsen av rotknölsursprung är potatismjöl.

35 8. Katjoniskt tillsatsämne enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att stärkelseorna bringats i katjonform medelst en förening som väljs ur en grupp av tertiära aminer eller kvaternära ammoniumsalter.

1 9. Tillsatsämne enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav,
att andelen däri bundet kväve är ca 0,2 %.

10. Pappersframställningsprocess, k ä n n e t e c k n a d därav, att
5 det katjoniska stärkelsetillsatsämnet blandas i en våt blandning som
innehåller massa, där det katjoniska stärkelsetillsatsämnet är ett till-
satsämne enligt patentkrav 1; varvid nämnda tillsatsämne är närvarande i
en mängd på ca 0,1-4 % räknat på tillsatsämnets torrsvikt i förhållande
till papperets torrsvikt.

10

11. Förfarande enligt patentkrav 10, k ä n n e t e c k n a t därav,
att tillsatsämnet tillsätts i form av en utspädd vattenlösning.

12. Förfarande enligt patentkrav 11, k ä n n e t e c k n a t därav,
15 att lösningen innehåller mindre än ca 2 vikt-% tillsatsämne.

13. Förfarande enligt patentkrav 12, k ä n n e t e c k n a t därav,
att lösningen innehåller mindre än ca 1 vikt-% tillsatsämne.

20

25

30

35

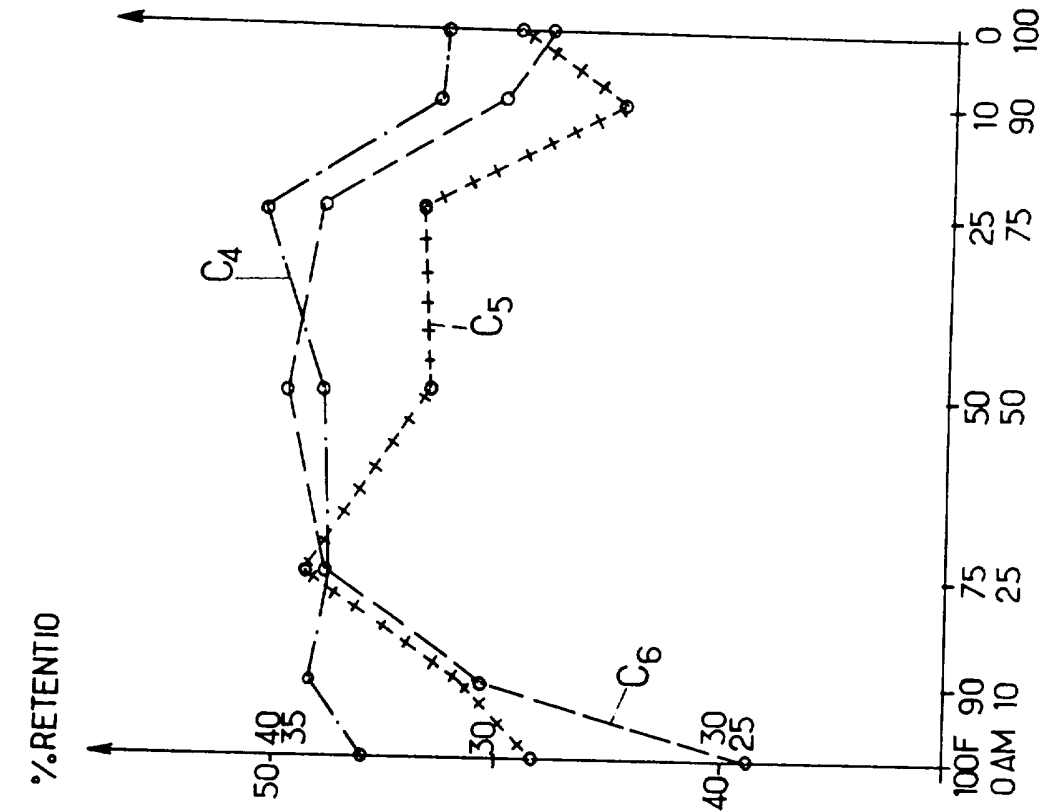


Fig.2.

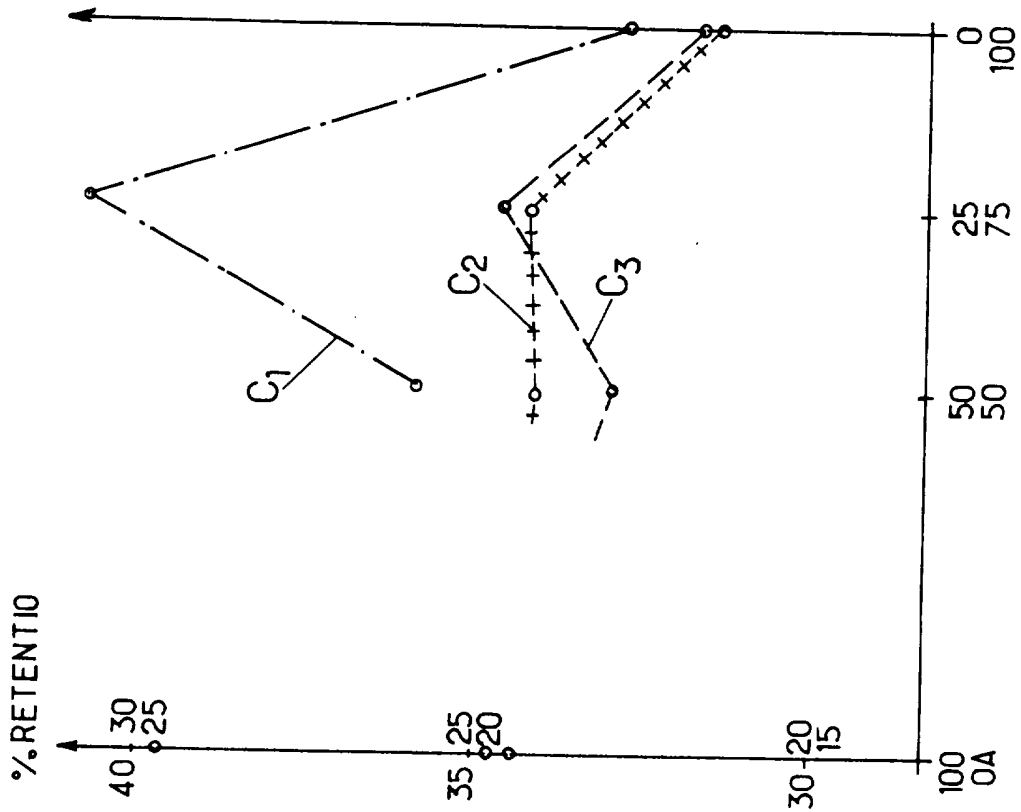


Fig.1.

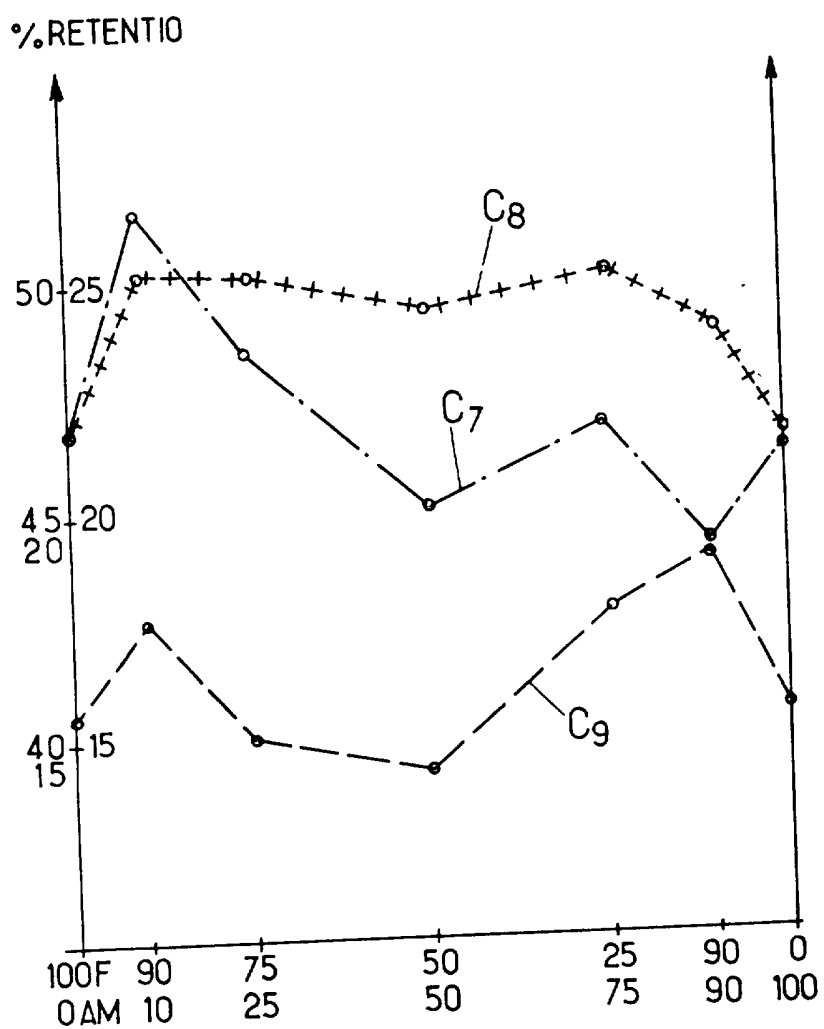


Fig.3.