



FI0000911708

**(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT****91170****3 (45) Patentti myönnetty
Patent published 20 03 1991****(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5****D 21C 5/02****S U O M I - F I N L A N D****(FI)****Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

(21) Patentihakemus - Patentansökning	881184
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	14.03.88
(24) Alkupäivä - Löpdag	14.03.88
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	17.01.89
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.02.94
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
16.07.87 DE 3723502 P	

(71) Hakija - Sökande**1. Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Henkelstrasse 67, Postfach 1100,
4000 Düsseldorf 1, BRD, (DE)****(72) Keksijä - Uppfinnare****1. Hornfeck, Klaus, August-Burberg-Strasse 34, 4020 Mettmann, BRD, (DE)
2. von Rybinski, Wolfgang, Leinenweberweg 12, 4000 Düsseldorf 13, BRD, (DE)****(74) Asiamies - Ombud: Leitzinger Oy****(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning****Menetelmä täyteaineiden flotatoimiseksi jättepaperista
Förfarande för flotation av fyllmedel ur returpapper****(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer****US A 2347147 (lyhennelmä, 209-167)****(57) Tiivistelmä - Sammandrag**

Kuvauksen kohteena on menetelmä, jolla erotetaan täyteaineet ja paperikuidut flotatoimalla. Menetelmälle on tunnusomaista, että painoväriin flotatoiminnan jälkeen vesipi-toisiin paperiainesuspensioidiin

1. lisätään kolmiarvoisten metalli-ionien vesiliukoisia suoloja siten, että pH-arvot säätävät välille 4,5 ja 9, ja

2. flotatoidaan sen jälkeen, kun on lisätty paperiaineskiloa kohti 0,1 - 8 g anionista tensidiä.

Uppfinningen avser ett förfarande för separering av fyllmedel och pappersfibrer genom flotation. Kännetecknande för förfarandet är, att efter flotation av tryckfärgen de vattenhaltiga pappersmaterial-suspensionerna

1) tillföres vattenlösliga salter av trevärdiga metalljoner så, att pH-värden regleras mellan 4,5 och 9, och

2) flotteras efter tillsats av 0,1 - 8 g anjonaktiv tensid per kg pappersmaterial.

Menetelmä täyteaineiden flotatoimiseksi jätepaperista. -
Förfarande för flotation av fyllmedel ur returpapper.

Keksinnön kohteena on menetelmä, jolla täyteaineet ja paperikuidut erotetaan flotatoimalla, sekä kolmiarvoisten metalli-ionien vesiliukoisten suolojen käyttö parantamaan täyteaineiden ja paperikuitujen erottumista flotatoimalla.

Lähes kaikkiin paperilaatuihin lisätään täyteaineita parantamaan niiden painettavuutta, tiheyttä ja opasiteettia ja antamaan tasaisemman läpinäkyvyyden ja suuremman valkoisuuden. Käytettyjä täyteaineita ovat mineraalituotteet tai kemiallisesti saostetut tuotteet, esimerkiksi alumiinisilikaatit, kuten kaoliini tai plihappopitoiset savimaat, kalsiumkarbonaatit, kuten liitu tai kalkki, talkki, kalsiumsulfaatti ja/tai bariumsulfaatti (Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 17, 577 ff. (1979)). Paperimassan täyteainepitoisuus riippuu paperin käyttötarkoituksesta ollen useimmissa tapauksissa välillä 7 ja 25 paino-%. Jotta voitaisiin valmistaa laatuominaisuuksiltaan standardisoitua paperia, on ehdottoman välttämätöntä, että paperinvalmistukseen käytettyjen raaka- ja apuaineiden laatu pysyy tasaisena.

Paino- ja silkkipapereiden valmistamiseen käytetään suuria määriä painettua jätepaperia. Suuren paperin valkoisuuden saavuttamiseksi on painetuista jätepapereista poistettava painovärit. Tämä tapahtuu siistausmenetelmien avulla, joissa on oleellisesti kaksi vaihetta:

1. Painovärihiukkasten poistaminen kuidusta sulpunkokoojassa lisäämällä sopivia kemikaaleja ja
2. Irrotettujen painovärihiukkasten erottaminen kuitususpensiosta.

Menetelmän toinen vaihe voidaan suorittaa flotatoimalla ja/tai pesemällä (Taschenlexikon der papierherstellung, s. 53 - 54, Verlag Dr. Martin Sändig oHG, Walluf (1973)). Siistaus suoritetaan tavallisesti alkalisissa pH-arvoissa alkalihydroksidin, alkalisilikaatin, hapettavasti vaikuttavien valkaisuaineiden, korkeampien rasvahappojen tai niiden liukoisten suolojen sekä ionittomien dispergointiaineiden läsnäollessa välillä 30 ja 50°C.

Tunnetuilla menetelmillä, joissa irronneet painovärihiukaset erotetaan kuitususpensiosta, on kuitenkin vakavia haittoja: Jätepaperien korkea täyteainemäärä poistuu flotatoimalla vain erittäin epätäydellisesti ja siten siistatun jätepaperin osuus paperinvalmistuksessa, erityisesti valmistettaessa sanomalehtipainopapereita, rajoittuu noin 50 paino-%:iin. Paperin pesu poistaa tosin painovärien lisäksi myös jätepaperien sisältämät täyteaineet, mutta tällöin haittana on kuitenkin erittäin suuri kuitutappio ja erittäin voimakas vesikuormitus.

Julkaisusta "Wochenblatt für Paperifabrikation" 17, 646 - 649 (1985) on tunnettua, että erilaiset tensidit, erityisesti kvaternääriset ammoniumyhdisteet, amfolyttiset tensidit ja alkyylibentseenisulfonaatit, kykenevät poistamaan jätepaperista enemmän täyteaineita kuin tavallisesti käytetyt rasvahappo/saippuat ja ionittomat tensidit.

Keksinnön tavoitteena oli kehittää menetelmä, jolla on mahdollista parantaa täyteainesaantoja jätepaperista.

Keksintö lähtee yllättävästä havainnosta, että täyteaineiden ja paperikuitujen erottumista flotatoimalla käytettäessä anionisia tensidejä voidaan merkittävästi parantaa lisäämällä kolmiarvoisten metalli-ionien suoloja.

Keksinnön kohteena on siten menetelmä täyteaineiden ja paperikuitujen erottamiseksi flotatoimalla, tunnettu

siitä, että painovärin flotatoinnin jälkeen vesipitoisiin paperiainesuspensioihin

1. lisätään kolmiarvoisten metalli-ionien vesiliukoisia suoloja siten, että pH-arvot säätyvät välille 4,5 ja 9, ja

2. flotatoidaan sinänsä tunnetulla tavalla sen jälkeen, kun on lisätty 0,1 - 8 g anionista tensidiä paperiainekiloa kohti.

Keksinnön kohteena on edelleen kolmiarvoisten metalli-ionien vesiliukoisten suolojen käyttö täyteaineiden ja paperikuitujen erottumisen parantamiseen flotatoimalla.

Käsitteellä "täyteaine" tarkoitetaan paperiteollisuudessa tavallisesti käytettyjä aineita, esimerkiksi alumiinisiликаattia, kuten kaoliinia tai piihappopitoisia savimaita, kalsiumkarbonaattia, kuten liitua tai kalkkia, talkkia, kalsiumsulfaattia ja/tai bariumsulfaattia.

Käsitteellä "paperikuitu" tarkoitetaan puuta hiomalla (puuhioke) tai puunpalasia kiekkojauhatuslaitteissa hajottamalla (hierre) syntyvää puuainesta ja/tai kemikaalien ja lämpötilan puuhakkeeseen kohdistuvasta vaikutuksesta muodostuvaa puolikemiallista selluloosaa ja selluloosaa.

Keksinnön mukaisen menetelmän pH-arvo on parhaiten välillä 6 ja 8. Tämä pH-arvo säädetään alkalisen painovärin flotatoinnin jälkeen lisäämällä kolmiarvoisten metalli-ionien vesiliukoisia suoloja. Tällöin käytetään parhaiten 0,05 - 1 g, erityisen suositellusti 0,2 - 0,5 g kolmiarvoisten metalli-ionien vesiliukoisia suoloja vesipitoisen paperiainesuspension litraa kohti. Keksinnön mukaiseen menetelmään sopivia kolmiarvoisten metalli-ionien vesiliukoisia suoloja ovat kolmiarvoisten metalli-ionien

vesiliukoiset sulfaatit, kloridit, asetaatit, hydroksidit, fosfaatit ja/tai polyfosfaatit, erityisesti kromi-(III)-sulfaatti, alumiinisulfaatti ja/tai rautasulfaatti. Erityisen hyvänä pidetään alumiinisulfaattia.

Seuraava flotatointi suoritetaan käyttämällä keräysaineena 0,1 - 8 g, parhaiten 1 - 4 g anionista tensidiä paperi-aineskiloa kohti.

Anionisiksi tensideiksi sopivat erityisesti C_{8-24} -alkyyli-sulfaatit, jotka on valmistettu saattamalla C_{8-24} -alkoholit, esimerkiksi lauryylialkoholi tai talirasva-alkoholi, reagoimaan oleumin, amidosulfonihapon, kloorisulfonihapon tai rikkitrioksidin kanssa, C_{8-24} -alkyylietterisulfaatit, jotka on valmistettu saattamalla C_{8-24} -alkoholit reagoimaan 1 - 100 moolin kanssa etyleenioksidia (EO) ja sen jälkeen sulfatoimalla oleumilla, amidosulfonihapolla, kloorisulfonihapolla tai rikkitrioksidilla, esimerkiksi lauryylialkoholi + 30 EO-sulfaatti, C_{3-24} -alkyylifenolieetterisulfaatit, jotka on valmistettu saattamalla mono-, di- tai trialkyylifenoli reagoimaan 1 - 100 moolin kanssa etyleenioksidia ja sen jälkeen sulfatoimalla oleumin, amidosulfonihapon, kloorisulfonihapon tai rikkitrioksidin kanssa, esimerkiksi nonyylifenoli + 4 EO-sulfaatti, C_{8-24} -alkyyli- ja/tai C_{3-24} -alkyylifenolieetterisulfaatit, jotka on valmistettu saattamalla C_{8-24} -alkoholit ja/tai mono-, di- tai trialkyylifenolit reagoimaan 1 - 100 moolin kanssa etyleenioksidia ja sen jälkeen saattamalla reagoimaan polyfosforihappojen tai fosforihappoanhydridin kanssa, esimerkiksi lauryylialkoholi + 10 EO-fosfaatti, C_{8-24} -alkyyli- tai C_{3-24} -alkyylifenolipolyglykolieetterialkoholaattien meripihkahappopuoliesterit, jotka on valmistettu saattamalla C_{8-24} -alkyyli- tai C_{3-24} -alkyylifenolipolyglykolieetterialkoholaatti reagoimaan maleiinihappoanhydridin kanssa ja sen jälkeen sulfatoimalla natriumvetysulfiitilla, esimerkiksi nonyylifenoli + 10 EO-sulfosukkinaatti, C_{8-24} -

alkanolien tai C_{8-24} -alkyyliamiinien sulfomeripihkahappo-puoliesterit, esimerkiksi lauryylisulfosukkinaatti tai taliamiinisulfosukkinamaatti, C_{4-18} -alkoholien sulfomeripihkahappoesterit, jotka on valmistettu sulfitoimalla vastaavat maleiinihappodiesterit jollakin patenttijulkaisussa EP-PS 87 711 kuvatulla menetelmällä, C_{8-24} -alkyylibentseeni-sulfonaatit, jotka on valmistettu sulfonoimalla C_{8-24} -alkyylibentseenit väkevällä rikihapolla, oleumilla tai rikkitrioksidilla, esimerkiksi n-dodekyylibentseenisulfonaatti, sulfokarboksyylihappoalkyyliesterit ja/tai sulfokarboksyylihapot, joissa on 8 - 24 hiiliatomia karboksyylihappo-osassa, kuten esimerkiksi patenttijulkaisuissa US 4 529 762 tai DE-OS 35 13 046 kuvatut tuotteet, C_{3-8} -alkyylinaftaliinisulfonaatit, jotka on valmistettu saatamalla C_{3-8} -alkoholit reagoimaan naftaliinin kanssa väkevän rikkihapon tai oleumin läsnäollessa, sekundääriset alkaani-sulfonaatit, jotka on valmistettu sulfonoimalla tai sulfoksidomalla parafiinihiilivedyt, ja/tai sulfatoidut ja/tai sulfonoidut triglyseridit, esimerkiksi sulfatoitu risiiniöljy. Anionisia tensidejä käytetään vesiliukoisina alkali- ja/tai ammoniumsuoloina, erityisesti niiden natrium- ja/tai ammoniumsuoloina. Nimitys "alkyyli" tarkoittaa suoraketjuisia ja/tai haaraketjuisia, tyydytettyjä ja/tai tyydyttämättömiä alkyyli-ryhmiä, jotka ovat alkuperältään luonnonmukaisia ja/tai synteettisiä.

Jätepapereihin, jotka on flotatoitu lisäämättä kolmiarvoisten metalli-ionien vesiliukoisia suoloja, verrattuna on keksinnön mukaisella menetelmällä saaduille jätepapereille tunnusomaista selvästi vähäisempi täyteainemäärä. Keksinnön mukaisella menetelmällä on nyt mahdollista nostaa siistatun jätepaperin osuus paperinvalmistuksessa yli 50 paino-%.

Painoväriin flotatoinnin jälkeen lisätään vesipitoisiin paperien suspensioihin keksinnön mukaisesti parhaiten 0,05 - 1 g, erityisen suositellusti 0,2 - 0,5 g kolmiarvoisten metalli-ionien vesiliukoisia suoloja suspensiolittraa kohti

20 - 60°C:ssa siten, että pH-arvo säätyy välille 4,5 ja 9, parhaiten välille 6 ja 8, ja flotatoidaan välillä 20 ja noin 95°C, parhaiten välillä 45 ja 60°C sen jälkeen, kun keräysaineena on lisätty 0,1 - 8 g, parhaiten 1 - 4 g anionista tensidiä paperiaineskiloa kohti.

Esimerkit

Flotaatiot suoritettiin tilavuudeltaan noin 9 litran Denver-laboratorioflotatointikennossa käyttämällä vesipitoisia paperiainesuspensioita, joissa sulpun sakeus oli noin 1 paino-% vesilitraa kohti.

Esimerkit 1 - 3

Jätepaperiseos, joka muodostui 100 paino-%:sta autotypia-painopaperia, käsiteltiin 5 paino-%:n sulppusakeudella laboriopulpperissa liuoksella, jonka koostumus oli:

2 paino-% natriumvesilasia, 38 - 40°C:ssa
 1 paino-% natriumhydroksidia (100-prosenttinen)
 0,7 paino-% vetyperoksidia, 100-prosenttinen
 0,4 paino-% rasvahappoa (Olinor 4010)
 95,9 paino-% vettä

45°C:ssa, pidettiin 90 minuuttia 45°C:ssa ja laimennettiin 1 paino-% sulppusakeuteen ja flotatoitiin 45°C:ssa Denver-laboratorioflotatointikennossa.

Esimerkissä 1 määritettiin paperin täyteainepitoisuus välittömästi painoväriin flotatoinnin jälkeen. Esimerkissä 2 suoritettiin painoväriin flotatoinnin jälkeen toinen flotatointi 45°C:ssa, kun mukana oli 0,3 g natrium-C₁₂₋₁₈-alkyylibentseenisulfonaattia 100 g paperia kohti. Esimerkissä 3 lisättiin vesipitoiseen paperiainesuspen-

sioon painoväarin flotatoinnin jälkeen 0,3 g alumiinisulfaattia suspensiolittraa kohti siten, että pH säätyi arvoon 6. Tämän jälkeen flotatoitiin 45°C:ssa, kun mukana oli 0,3 g natrium-C₁₂₋₁₈-alkyylibentseenisulfonaattia 100 paperigrammaa kohti.

Tulokset on koottu taulukkoon 1.

Taulukko 1:

Kaoliini/paperikuitujen flotatointi: 100-prosenttinen autotyytiapainopaperi; keräysaineena natrium-C₁₂₋₁₈-alkyylibentseenisulfonaatti

Esi- merkki	Alumiinisul- faatti g/sus- pensio-1	Keräysaine g/100 g paperia	Paperin täyteaine- pitoisuus, paino-%
25 lähtöpaperissa			
1	-	-	19 painoväarin flotaation jälkeen
2	-	0,3	12,4
3	0,3	0,3	7,1

Esimerkit 4 - 6

Käytettiin esimerkeissä 1 - 3 kuvattuja menetelmiä, mutta 100-prosenttisen autotyytiapainopaperin asemesta käytettiin jätepaperiseosta, joka muodostui 60 paino-%:sta kuvitettua paperia ja 40 paino-%:sta päivälehtiä.

Tulokset on koottu taulukkoon 2.

Taulukko 2:

Kaoliini/paperikuitujen flotatointi: Paperiseos, joka muodostui 60 paino-%:sta kuvitettua paperia ja 40 paino-%:sta päivälehtiä; keräysaineena natrium-C₁₂₋₁₈-alkyylibentseenisulfonaatti.

Esi- merkki	Alumiinisul- faatti g/sus- pensio-l	Keräysaine g/100 g paperia	Paperin täyteaine- pitoisuus, paino-%
18 lähtöpaperissa			
4	-	-	13 painoväarin flotaation jälkeen
5	-	0,3	11,5
6	0,3	0,3	6,0

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä täyteaineiden ja paperikuitujen erottamiseksi flotatoimalla, t u n n e t t u siitä, että painoväriin flotatoinnin jälkeen vesipitoisiin paperiainesuspensioihin
1. lisätään kolmiarvoisten metalli-ionien vesiliukoisia suoloja siten, että pH-arvot säätävät välille 4,5 ja 9, ja
2. flotatoidaan sinänsä tunnetulla tavalla sen jälkeen, kun on lisätty 0,1 - 8 g anionista tensidiä paperiaineskiloa kohti.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesipitoisten paperiainesuspensioiden pH-arvot säätävät välille 6 ja 8 kolmiarvoisten metalli-ionien vesiliukoisten suolojen lisäämisen jälkeen.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 tai kummankin mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesipitoisiin paperiainesuspensioihin lisätään 0,05 - 1 g, parhaiten 0,2 - 0,5 g kolmiarvoisten metalli-ionien vesiliukoisia suoloja suspensiolitraa kohti.
4. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kolmiarvoisten metalli-ionien vesiliukoisina suoloina käytetään kromi(III)-, alumiini- ja/tai rautasulfaattia, parhaiten alumiinisulfaattia.
5. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että paperiaineskiloa kohti käytetään 1 - 4 g anionista tensidiä.
6. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että anionisena

tensidinä käytetään C_{8-24} -alkyyli-sulfaattien, C_{8-24} -alkyyli-etterisulfaattien, C_{8-24} -alkyyli-bentseenisulfonaattien ja/tai C_{8-24} -alkoholien sulfomeripihakahappopuoli-estereiden alkali- ja/tai ammoniumsuoloja.

7. Kolmiarvoisten metalli-ionien vesiliukoisten suolojen käyttö flotatoinnilla tapahtuvan täyteaineiden ja paperikuitujen erottamisen parantamiseen.

Patentkrav

1. Förfarande för separering av fyllmedel och pappersfiber genom flotation, k ä n n e t e c k n a t av, att efter flotation av tryckfärgen, den vattenhaltiga pappersmaterial-suspensionen

- 1) tillföres vattenlösliga salter av trevärdiga metalljoner så, att pH-värden regleras mellan 4,5 och 9, och
- 2) flotteras på ett i och för sig känt sätt, efter tillsats av 0,1 - 8 g anjonaktiv tensid per kg pappersmaterial.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av, att pH-värdens för de vattenhaltiga pappersmaterialsuspensionerna regleras mellan 6 och 8 efter tillsats av vattenlösliga salter av trevärdiga metalljoner.

3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2 eller bägge, k ä n n e t e c k n a t av, att de vattenlösliga pappersmaterialsuspensionerna tillföres 0,05 - 1 g, företrädesvis 0,2 - 0,5 g vattenlösliga salter av trevärdiga metalljoner per liter suspension.

4. Förfarande enligt ett eller flera av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t av, att som vattenlösliga salter av trevärdiga metalljoner användes krom (III)-, aluminium- och/eller järnsulfat, företrädesvis aluminiumsulfat.

5. Förfarande enligt ett eller flera av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a t av, att per kg pappersmaterial användes 1 - 4 g av anjonaktiv tensid.

6. Förfarande enligt ett eller flera av patentkraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a t av, att som anjonaktiv tensid användes alkali- och/eller ammoniumsalter av C₈₋₂₄ alkylsulfater, C₈₋₂₄ alkyletersulfater, C₈₋₂₄ alkylbenzensulfonater och/eller sulfobärnstenssyrahalvester.

7. Användning av vattenlösliga salter av trevärdiga metall-joner för att genom flotation förbättra separeringen av fyll-medel och pappersfibrer.