



**SUOMI—FINLAND**

**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLÄGGNINGSSKRIFT 71799**

**C (45) Patentti myönnetty  
Patent meddelat 69 02 1987**

(51) Kv.Ik./Int.Cl.<sup>4</sup> D 21 H 3/38 // D 21 D 3/00,  
D 21 H 3/68

|                                                                                             |          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| (21) Patentihakemus — Patentansökning                                                       | 842418   |
| (22) Hakemispäivä — Ansökningsdag                                                           | 14.06.84 |
| (23) Alkupäivä — Giltighetsdag                                                              | 14.06.84 |
| (41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig                                                   | 16.12.84 |
| (44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. —<br>Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad | 31.10.86 |
| (86) Kv. hakemus — Int. ansökan                                                             |          |
| (32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet                                          | 15.06.83 |

USA(US) 504561 Toteennäytetty-Styrkt

(71) American Cyanamid Company, Wayne, New Jersey, USA(US)

(72) Edward Strazdins, Fairfield, Connecticut, USA(US)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Paperin valmistus käyttäen 2-akryyliamido-2-metyylipropaanisulfonihapon kopolymeerejä lisäämään veden suotautumismnopeutta massaseoksista, jotka sisältävät runsaasti mekaanista/kuumahierremassaa - Framställning av papper medelst användning av kopolymerer av 2-akryyliamido-2-metylpropansulfonsyra för ökande av urvattningshastigheten hos massablandningar som innehåller rikligt med mekanisk/termomekanisk trämassa

(57) Tiivistelmä

Menetelmä lisätä vedenpoiston nopeutta valmistettaessa paperia massaseoksesta, jonka massa sisältää ainakin 40 paino-% mekaanista puumassaa, kuumahierremassaa tai näiden seosta, lisäämällä siihen alumiinisulfaattia, esim. alunaa, ja veteen liukenevaa kopolymeeriä, joka sisältää noin 2 - 30 mooli-% toistuvia yksiköitä, jotka on johdettu 2-akryyliamido-2-metyylipropaanisulfonihaposta, noin 0 - 25 mooli-% toistuvia yksiköitä, jotka on johdettu akryylihaposta, ja noin 45 - 98 mooli-% toistuvia yksiköitä, jotka on johdettu akryyliamidista, pitäen massaseoksen pH:n välillä noin 3,5 - 6,5.

(57) Sammandrag

Förfarande för ökning av urvattningshastigheten vid framställningen av papper från en sats, vars massabeståndsdel omfattar åtminstone 40 vikt% mekanisk trämassa, termomekanisk trämassa eller blandningar därav, genom tillsättning av ett aluminiumsalt, t.ex. alun, och en vattenlöslig sampolymer, vilken innehåller ca 2 - 30 mol% återkommande enheter, vilka deriverats från 2-akrylamido-2-metylpropansulfonsyra, ca. 0 - 25 mol% återkommande enheter, vilka deriverats från akrylsyra, och ca. 45 - 98 mol% återkommande enheter, vilka deriverats från akrylamid, medan satsens pH hålls i området ca. 3,5 - 6,5.

Paperin valmistus käyttäen 2-akryyliamido-2-metyylipro-  
paanisulfonihapon kopolymeerejä lisäämäänsä veden suotautumisnopeutta massaseoksista, jotka sisältävät runsaasti mekaanista/kuumahierremassaa

5

Tämä keksintö kohdistuu yleisesti menetelmään li-  
sätä massaseoksen suotautuvuusnopeutta valmistettaessa  
paperia, ja erityisesti sellaiseen menetelmään, jossa  
massaseos sisältää suuren pitoisuuden mekaanista ja/tai  
kuumahierremassaa.

10

Paperinvalmistuksen yleisessä käytännössä vesi-  
pitoinen massasuspensio, tai "furnish", joka sisältää  
selluloosakuituja, jotka on saatu aikaan puusulpun jau-  
hatuksesta, johdetaan hydraulisesti ja mekaanisesti vii-  
raverkolle tai sihdille, joka on liikkeessä, jolloin sel-  
luloosakuiduista saadaan aikaan märkä raina. Märästä kui-  
turainasta poistetaan vesi suodattimella suotauttamalla  
neste, jonka jälkeen märkää rainaa voidaan käsitellä  
edelleen, kuivata, kalanteroida ja haluttaessa suorittaa  
 muita toimenpiteitä.

15

20

Yleisessä käytännössä massaseos, joka siirtyy vii-  
ralle (märän rainan muodostuslaitteet), sisältää lukuisia  
lisäaineita. Näitä lisäaineita voivat olla prosessin apu-  
aineet, jotka parantavat operointia paperinvalmistusko-  
neissa, samoin kuin kemikaaleja, jotka parantavat lopul-  
lisen paperituotteen ominaisuuksia. Sopivia prosessin apu-  
aineita ovat retention apuaineet pidättämään täytelisiä-  
aineita muodostuvassa rainassa ja pienentämään hienon pa-  
perimassan häviötä vedenpoistovaiheen aikana, ja suotau-  
tuvuusapuaineita parantamaan vedenpoiston nopeutta massa-  
seoksesta viiralaiteistossa. Muita lisäaineita voivat  
olla muotoutumisen apuaineet, flokkulantit, vaahdonesto-  
aineet märkä- ja kuivalujuutta parantavat aineet, pihkan  
säätelyaineet, slimisidit, kreppausaineet ja vastaavat,  
kuten alan asiantuntijat hyvin tuntevat.

30

35

Funktionaalisia lisäaineita ovat täyteaineet, kuten mainittiin, liima-aineet, lujuutta lisäävät aineet ja muut vastaavat. Täyteaineisiin kuuluu optiset kirkastajat, opasiteettia lisäävät aineet ja pigmentit. Liima-

5 aineita käytetään tekemään paperituote kestäväksi nesteiden, kuten musteen, veden jne. kostuttavaa vaikutusta vastaan, ja hartseja ja vahoja käytetään tyyppillisesti tähän tarkoitukseen.

Perustuen tehokkuuteen ja prosessoinnin helppou-

10 teen on toivottavaa lisätä suotautumisen apuaineita massaseokseen ennen märän rainan muodostumisvaihetta, jolloin saavutetaan suurempi kapasiteetti tai prosessointinopeus paperinvalmistusprosessissa systeemeissä, joissa veden poisto tai nesteen suotautuminen on nopeutta rajoittava vaihe prosessissa.

15

Vaikkakin on toivottavaa maksimoida suotautumismopeuksia paperinvalmistussysteemeissä, lisäaineet, joita tähän saakka on käytetty tässä tarkoituksessa, antavat vähäisen aktiivisuuden nousun käytettäessä sanomalehtipaperimassoissa, jotka yleensä tehdään voimakkaasti happamissa ja suuren leikkausvoiman olosuhteissa. Näihin

20 kuuluu tavanomaiset suotautumisen apuaineet, jotka sisältävät anionisina substituentteina  $\text{-COOH}$  -ryhmä, samoin kuin kopolymeeriset lisäaineet, jotka sisältävät  $\text{-SO}_3\text{H}$

25 -ryhmiä.

Tässä "sanomalehtimassalla" tarkoitetaan paperin ja kartongin, erityisesti sanomalehtipaperin, valmistukseen tarkoitettua massaseosta, pitäen sisällään raakapaperimassalaadut ja hienopaperilaadut, joka sisältää hienoa materiaalia ja täyteaineita ja joka on valmistettu happamissa olosuhteissa, ja joka massa sisältää ainakin

30 40 paino-% puumassaa, joko mekaanista puumassaa, kuuma-hierremassaa tai näiden seosta.

Niinpä on olemassa jatkuva tarve paremmista sanomalehtipaperimassoissa käytettävistä vedenpoiston apuaineista, joille on tunnusomaista stabiilisuus ja korkea aktiivisuus.

35

Siksi esillä olevan keksinnön tavoitteena on saada aikaan menetelmä, jolla lisätään vedenpoiston nopeutta sanomalehtipaperimassoissa alhaisen pH:n olosuhteissa, jotka ovat tyypillisiä tällaisille massoille.

5 Esillä oleva keksintö kohdistuu menetelmään lisätä vedenpoiston nopeutta valmistettaessa paperia massaseoksesta, joka sisältää joko mekaanista puumassaa, kuuma-hierremassaa tai näiden seoksia:

10 a) lisäämällä massaseokseen ennen vedenpoistoa (1) noin 0,5 - 5 paino-%, laskettuna massaseoksen selluloosakuitujen painosta, alumiinisuolaa, ja (2) noin 0,01 - 0,5 paino-%, laskettuna massaseoksen selluloosakuitujen painosta, veteen liukenevaa kopolymeeriä, joka sisältää noin 2 - 30 mooli-% toistuvia yksiköitä, jotka  
15 on johdettu 2-akryyliamido-2-metyylipropaanisulfonihaposta, noin 0 - 25 mooli-% toistuvia yksiköitä, jotka on johdettu akryylihaposta, ja noin 45 - 98 mooli-% toistuvia yksiköitä, jotka on johdettu akryyliamidista: ja

20 b) pitämällä massaseoksen pH vaiheen (a) aikana samoin kuin vedenpoiston aikana välillä noin 3,5 - 6,5.

Kuviossa 1 on diagrammi suotautumisen muutoksesta, eli muutos suotautuneen nesteen määrässä millilitroina massaseokselle, joka sisältää erilaisia suotautumisen apuaineita verrattuna massaseokseen, joka ei sisällä  
25 suotautumisen apuaineita, esitettynä massaseoksen pH:n funktiona, kun massaseokseen on lisätty 3 % alumiinisulfaattia (alunaa).

Kuviossa 2 on diagrammi suotautumisen muutokselle, ml, pH:n funktiona, kun alunaa on lisätty 1 %.

30 Kuviossa 3 on diagrammi suotautumisen muutokselle, ml, alumiinin lisäyksen funktiona pH:ssa 4,5.

Kuviossa 4 on diagrammi suotautumisen muutokselle, ml, pH:n funktiona, osoittaen parametrisesti erilaisten alunapitoisuuksien korotetun lämpötilan vaikutuksen.

35 Esillä olevan keksinnön yhteydessä on yllättäen ja odottamatta havaittu, että käyttämällä veteen liuke-

nevaa kopolymeeriä, joka sisältää noin 2 - 30 mooli-%  
toistuvia yksiköitä, jotka on johdettu 2-akryyli-amido-  
2-metyylipropaanisulfonihaposta (josta tästä lähtien  
käytetään nimitystä "AMPS"), noin 0 - 25 mooli-% tois-  
5 tuvia yksiköitä, jotka on johdettu akryylihaposta, ja  
noin 45 - 98 mooli-% toistuvia yksiköitä, jotka on joh-  
dettu akryyliamidista, yhdessä alumiinisuolan, esimer-  
kiksi alumiinisulfaatin (aluna), alumiinikloridin tai  
alumiininitraatin lisäyksen kanssa alhaisen pH:n olosuh-  
10 teissa, noin 3,5 - 6,5, voidaan merkittävästi lisätä ve-  
den poiston tehokkuutta massaseoksessa, joka sisältää  
ainakin 40 paino-% puumassaa, joka on joko mekaanista  
puumassaa, kuumahierremassaa tai näiden seosta.

Esillä olevan keksinnön mukaisella menetelmällä  
15 saadaan aikaan erittäin nopea ja tehokas suotautuminen  
sanomalehtipaperimassoilla vahvasti happamissa olosuhteis-  
sa, joissa tavanomaiset anioniset tai kationiset polyme-  
erit eivät ole tehokkaita. Kuten on esitetty, tavanomaiset  
suotautumisen apuaineet, joissa on karboksyylihapporyh-  
20 miä (ja joissa on sulfonihapporyhmiä) ovat tehottomia täl-  
laisissa happamissa olosuhteissa ja kationisilla korkean  
molekyylipainon omaavilla polymeereillä ei saavuteta riit-  
tävän tehokkaita olosuhteita. Vaikkakin AMPS-polymeerejä  
ja -kopolymeerejä on aikaisemmin esitetty käytettäväksi  
25 suotautumisen apuaineina, esimerkiksi saksalaisessa  
hekemusjulkaisussa 2 248 752, yhdessä alunan kanssa alhai-  
sessa pH:ssa käsiteltäessä lehtipuusta/havupuusta valmis-  
tettuja kraftmassoja, ei ole mitään mainintaa siitä, että  
tällaisia lisäaineita voitaisiin käyttää sanomalehtipape-  
30 rityyppisissä massaseoksissa, kuten esillä olevassa kek-  
sinnössä on tehty, koska kokemus on osoittanut, että  
veden poistossa käytettävät apuaineet, jotka toimivat  
hyvin valkaistuissa massaseoksissa, eivät ole tehokkaita  
hioketta sisältävissä massoissa. Huomioon ottaen se tosi-  
35 asia, että useimmat lisäaineet, jotka ovat tyydyttäviä

lisäämään suotautumista neutraaleissa tai alkaalisissa massoissa ja kraftmassoissa, toimivat erittäin huonosti voimakkaasti happamissa sanomalehtipaperityyppisissä massaseoksissa, on todella yllättävää, että esillä olevaa  
5 menetelmää käyttämällä onnistutaan saamaan aikaan ylivoimaisia suotautumistuloksia.

AMPS-kopolymeeri, jota käytetään esillä olevassa keksinnössä, sisältää noin 2 - 30 mooli-% toistuvia yksiköitä, jotka on johdettu AMPS:sta, noin 0 - 25 mooli-%  
10 toistuvia yksiköitä, jotka on johdettu akryylihaposta, ja noin 45 - 98 mooli-% toistuvia yksiköitä, jotka on johdettu akryyliamidista. Tässä AMPS viittaa 2-akryyli-amido-2-metyylipropaanisulfonihappoon samoin kuin sen mihin tahansa sopivaan suolaan.

15 Sopivia AMPS-kopolymeerejä ovat sellaiset, jotka sisältävät esimerkiksi noin 2 - 20 mooli-% toistuvia yksiköitä, jotka on johdettu AMPS:sta ja noin 80 - 98 mooli-% toistuvia yksiköitä, jotka on johdettu akryyliamidista. Tässä käytettynä "akryyliamidilla" tarkoitetaan laajasti  
20 akryyliamidia sellaisenaan samoin kuin akryyliamidin johdannaisia, esim. substituoituja akryyliamideja. Tällaisia kopolymeerivalmisteita voidaan erittäin edullisesti käyttää massaseoksissa, joissa alumiinisuolaa, esim. alumiinisulfaattia, alumiininitraattia tai alumiinikloridia,  
25 lisätään massaseokseen noin 2 - 4 paino-% laskettuna massa-seoksen selluloosakuitujen painosta. Tällaisella alumiinisuolan määrällä massaseoksen pH pidetään edullisesti kopolymerin lisäyksen ja massaseoksesta tapahtuvan vedenpoiston aikana välillä noin 4,1 - 6,5.

30 Alumiinisuolaa käytetään esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä polyvalenttisten metalli-ionien lähteenä lisäämään AMPS-kopolymerin tehokkuutta, ja annos, joka alumiinisuolaa tarvitaan missä tahansa systeemissä, voidaan helposti määrittää ilman tarpeettomia  
35 kokeita yksinkertaisilla testeillä, kuten Canadian Standard Freeness- (CSP) tai Britt-täristyssuotautumismääri-

tyksillä massalla, jota on tarkoitus käsitellä. Edullisin alumiinisuola on alumiinisulfaatti (aluna).

Systeemeissä, joissa yllä kuvattua AMPS/akryyliamidikopolymeeriä käytetään samalla, kun massaseokseen lisätään alumiinisuolaa, määrä, joka on noin 0,5 - 2 paino-% perustuen massaseoksen selluloosakuitujen painoon, on riittävä, on toivottavaa, että massaseoksen pH pidetään välillä noin 4,8 - 6,5, jolloin saavutetaan suotautumisapuaaineiden optimaalinen toiminta.

Erityisen edullisia käytettäessä esillä olevaa keksintöä ovat AMPS-kopolymeerit, joissa on noin 2 - 30 mooli-% toistuvia yksiköitä, jotka on johdettu AMPS:sta, noin 5 - 25 mooli-% toistuvia yksiköitä, jotka on johdettu akryylihaposta, ja noin 45 - 93 mooli-% toistuvia yksiköitä, jotka on johdettu akryyliamidista. Tällaisen terpolymeerisysteemin, kuten myöhemmin yksityiskohtaisemmin kuvataan, on havaittu saavan aikaan erityisen hyvän suhtautumisen nousun, kun massaseoksen lämpötila pidetään terpolymeerin/alumiinisuolan lisäyksen ja vedenpoiston aikana välillä noin 20 - 60°C. Erittäin edullisesti lisääntyneen vaikutuksen on havaittu olevan erityisen suuri kohotetuissa lämpötiloissa välillä noin 40 - 60°C.

Yllä oleva terpolymeerivalmiste on erityisen tehokas, kun massaseoksen pH pidetään terpolymeerin/alumiinisuolan lisäyksen ja vedenpoiston aikana välillä noin 4 - 6,5.

Paperinvalmistussysteemeissä, joissa käytetään edullista alumiinisuolaa, alumiinisulfaattia (alunaa), jolloin käytettävän alunan määrä optimaalisen suotautumisen lisäyksen aikaansaamiseksi terpolymeerillä vaihtelee välillä noin 2 - 4 paino-% laskettuna massaseoksen selluloosakuitujen painosta, massaseoksen pH pidetään edullisesti koko terpolymeerin/alunan lisäyksen ja vedenpoistovaiheiden aikana välillä noin 4,5 - 6,3. Milloin alhaisemmat alunamäärät ovat tehokkaimpia, esim. määrä,

joka vaihtelee välillä 0,5 - 2 paino-% alunaa laskettuna massaseoksen selluloosakuitujen painosta, massaseoksen pH pidetään edullisesti terpolymeerin/alunan lisäyksen ja vedenpoistovaiheiden aikana välillä noin 4,5 - 5,6.

5 Nämä suhteet voivat vaihdella jonkin verran erilaisille massaseoksille, lämpötilaolosuhteille ja lisäksi sen mukaan, onko paperinvalmistussysteemissä kierrätystä vai ei. Käytännössä optimaaliset pH-olosuhteet voidaan tarkasti määrittää todellisilla tehdaskokeilla ilman liial-

10 lista kokeilua.

Kuten on osoitettu, esillä olevan keksinnön mukainen menetelmä on käyttökelpoinen sovellettaessa sanomalehtipaperityyppeihin massaseoksiin, joiden massa koostuu mekaanisesta puumassasta ja/tai kuumahierremassasta. Eri-

15 tyisen käyttökelpoiseksi keksinnön mukaisen menetelmän soveltaminen on osoittautunut mekaanisissa hiokemassoissa.

Edullisesti AMPS-kopolymerin tai -terpolymerin molekyyliainepaino vaihtelee noin kahden miljoonan ja noin kahdenkymmenen miljoonan välillä. Eriytyisen edullisten

20 kopolymerien Standard Brookfield-viskositeetti, mitattuna 0,20-%:sta liuoksesta 25°C:ssa 0,33 M NaCl:ssa numero yhden tapin pyöriessä 60 rpm, on 2 - 10 senttipoisea.

Vaikka esillä olevassa keksinnössä käytetään edullisesti alunaa polyvalenttisten metallikationien

25 lähteenä käsiteltäessä massaseosta AMPS:a sisältävällä kopolymerilla, on mahdollista käyttää muitakin kationisen metallin (alumiini) lähteitä, jotka metallit kykenevät sitomaan sulfonihapporyhmiä tai karboksyylihapporyhmiä vaihtoehtona alunakoostumukselle. Muita alumiinisuo-

30 loja, jotka ovat mahdollisesti käyttökelpoisia yhdessä AMPS-kopolymerin kanssa alhaisessa pH:ssa ovat alumiinikloridi ja alumiininitraatti.

Kuten on esitetty, massaväliaineen lämmittäminen ja saman kohotetun lämpötilan ylläpitäminen AMPS-kopoly-

35 merin/alunan lisäyksen ja vedenpoiston aikana, edelleen

parantaa vedenpoistoa massasta, oletettavasti koska enemmän tarpeellista kationista alumiinikompleksia muodostuu, kun alumiinihydroksidiryhmät olaation kautta muodostavat  $Al^+-O-Al^+$ -tyyppisen konfiguraation, joka muodostuu alhaisessa pH:ssa ja jota suosii massan korkeampi lämpötila.

Valmistettaessa sanomalehtipaperia on erityisen tärkeää parantaa suotautumista eli veden poistoa ja minimoida pihkan saostumisesta syntyviä ongelmia. Molempia ongelmia voidaan suuresti lievittää käyttämällä sopivaa suotautumisen apuainetta, joka flokkuloi hiokkeen hienon materiaalin samoin kuin pitää pihkapartikkelit kuiduissa voimakkaasti happamissa olosuhteissa, jotka ovat tyypillisiä sanomalehtipaperimassoille.

Tyypillisesti sanomalehtipaperimassa sisältää noin 25 % pitkäkuituista kemiallista massaa, kuten sulfiittitai valkaistua kraftmassaa, ja noin 75 paino-% korkeasaantoista mekaanista massaa, kuten hioketta (GW) tai hiokkeen ja kuumahierremassan (TMP) seosta. Valmistettaessa arkki (märkä raina) suurinopeuksisella kaupallisella paperikoneella suurin osa hienoista kuiduista, jotka koostuvat pääosin GW- tai TMP-massojen hienoista fraktioista, kulkeutuvat paperikoneen viiran läpi, ja tyypillisesti retentio ensimmäisessä läpimenossa on alhainen, noin 50 - 60 %. Niinpä tällaiset hienot kuidut palautetaan takaisin prosessisysteemin määrän rainan muodostamisosaan kierrättämällä alustavettä. Tällaisella keinolla suurin osa alkuperäisen massan hienoista kuiduista lopulta saadaan pidettyä arkissa useiden kierrätysten jälkeen.

Suurinopeuksiset paperikoneet ovat yleensä hyvin herkkiä mille tahansa muutokselle suotautumisnopeudessa, ja on hyvin oleellista saada aikaan hienojen kuitujen ja pihkapartikkeleiden flokkulaatio pitkiin kuituihin, koska tällainen flokkulaatio minimoi pihkan saostumisesta aiheutuvia ongelmia ja lisää veden poistumisen nopeutta. Suotautumisen apuaineet, jotka toimivat riittävästi hienopa-

perilaaduissa, eivät yleensä saa aikaan havaittavissa olevia  
hyödyllisiä tuloksia sanomalehtipaperityyppisissä massa-  
seoksissa. Tällainen tehottomuus voi johtua korkeasaantois-  
ten massojen huomattavan suuresta pinta-alasta (syynä nii-  
5 den sisältämät hienot kuidut) ja polymeeristen lisäaineiden  
huomattavasti vähentyneestä (estyneestä) sitoutumiskyvystä  
mekaanisten massojen paljon ligniiniä sisältäviin kuituihin.

Toinen syy, joka ehkäisee hyvän suotautumisen ja  
hienojen materiaalien retention saavuttamista sanomalehti-  
10 paperityyppisillä massaseoksilla, on suurinopeuksisten pa-  
perikoneiden, joita tavanomaisesti käytetään sanomalehti-  
paperin valmistuksessa, suuri hydrodynaaminen leikkausvoima.

Kaiken kaikkiaan ei ole ollut mahdollista siirtää  
polymeeristen suotautumis/retention apuaineiden hienopaperi-  
15 massoissa havaittavia toimintaominaisuuksia (katso edellä  
mainittu saksalainen hakemusjulkaisu 2 248 752, josta on  
yllä keskusteltu) massoihin, jotka sisältävät suuria määriä  
korkeasaantoisia massoja. Niinpä esillä oleva keksintö edus-  
taa huomattavaa etua alalla tarjoamalla massaseoksen käsit-  
20 telyn (massaseoksen lisäaineen), joka saa aikaan huomattava,  
yllättävän ja täysin odottamattoman lisäyksen vedenpoiston  
nopeudessa massaseoksissa, jotka sisältävät huomattavan  
määrän mekaanista puumassaa ja/tai kuumahierremassaa.

Seuraavat täsmälliset esimerkit valaisevat esillä  
25 olevalle keksinnölle ominaisia piirteitä. Nämä esimerkit on  
tarkoitettu vain valaisemaan, ei rajoittamaan esillä olevan  
keksinnön piiriä, paitsi mitä on esitetty jäljempänä liit-  
teenä olevissa patenttivaatimuksissa. Kaikissa esimerkeissä  
seuraavassa osat ja prosentit on laskettu painosta ellei  
30 toisin ole esitetty.

#### Esimerkki 1

Laboratoriomittakaavainen suotautumisen testimene-  
telmä kehitettiin käytettäväksi seuraavissa esimerkeissä.  
On tyypillisesti hyvin vaikeaa saada tarkkoja mittaustulok-  
35 sia suotautumisen muutoksista paljon hioketta sisältäville  
massoille johtuen tällaisten massojen hitaasta suotautumis-

ominaisuudesta. Kuten on esitetty, tyypillinen kaupallinen sanomalehtipaperimassa sisältää noin 75 paino-% hio-  
ketta ja 25 paino-% kemiallisia pitkäkuituisia massoja. Mittauksissa, jotka suoritettiin seuraavissa esimerkeis-  
5 sä, massaseos sisälsi 50 paino-%: 50 paino-% kumpaakin kuitukomponenttia, toisin sanoen hioketta ja kemiallista pitkäkuituista massaa. Massaseoksen pitkäkuituinen osa sisälsi yhtä suuret osat valkaistua lehtipuu- ja havupuu-  
massaa, jotka on jauhettu arvoon 450 CSF. Tämän koemassan  
10 hiokeosa oli tyypillinen jauhattu hioke, valmistanut sanomalehtipaperin tuottaja Bowaters Paper Company, Calhoun, Tennessee, pH:ssa 4,7 ja sisältäen noin 1,0 paino-% alunaa laskettuna kuitujen painosta, aluna on lisätty hiokkeen valmistuksen yhteydessä vähentämään pihkan saos-  
15 tumista tulevassa paperinvalmistusoperaatiossa.

Kussakin jäljempänä kuvatussa testissä kemiallisen pitkäkuituisen massan ja hiokeomassan 50:50 paino-%:inen seos laimennettiin kuitupitoisuuteen 0,5 % ja käsiteltiin  
lisäannoksella alunaa esillä olevan keksinnön mukaisen  
20 menetelmän toteuttamiseksi, ja massaseoksen pH säädettiin lisäämällä laimeaa natriumhydroksidia massaseokseen.

Edellä kuvatulla tavalla valmistettuun massaseokseen lisättiin 0,1 % liuos tiettyä polymeeriä kopolymeeriiä suotautumisen apuaineena annoksena 0,025 % todellista  
25 polymeeriä laskettuna koko kuitumäärän painosta. Tämä massaseos sitten sekoitettiin siirtämällä sitä yhdestä säiliöstä toiseen kuusi kertaa. 500 millilitran määrä käsitelystä massaseoksesta siirrettiin suotautumisputkeen, jossa oli paperikoneen viiraa pohjassa. Massaseoksen an-  
30 nettiin suotautua viisitoista sekuntia ja suodos, joka tänä aikana otettiin talteen, mitattiin kvantitatiivisesti. Suuri nousu suodoksen määrässä ajon aikana verrattuna vertailuna käytettyyn massaseokseen, joka ei sisältynyt suotautumisen apuainetta, on osoitus merkittävästi parantuneesta veden vapautumisesta tai suotautumisesta muodos-  
35 tuneesta rainasta.

Jokaisessa kokeessa seuraavissa esimerkeissä tehtiin sokea koe, jossa massaseos ei sisältänyt muita lisäaineita kuin alunaa. Nousu tai lasku kerätyn suodoksen määrässä, verrattuna sokeaan kokeeseen, on osoitus  
5 vastaavasti noususta tai laskusta massaseoksen suotautumisen nopeudessa.

Arvioitaessa esillä olevan keksinnön mukaisen menetelmän soveltuvuutta sanomalehtipaperin valmistukseen tyyppillisistä kationisista ja tyyppillisistä anionisista  
10 polyakryyliä sisältävistä retention/suotautumisen apuaineista tehtiin erillisiä testejä vertailun vuoksi. Näiden tavanomaisten kationisten ja anionisten polyakryyliamidista koostuvien lisäaineiden molekyylipainot vaihtelivat välillä 4 - 15 miljoonaa.

15 Esimerkki II

Kuviossa 1 on diagrammi suotautumisen muutoksesta, eli muutoksesta suotautuneen nesteen määrässä, millilitroina (ml), massaseokselle, joka sisältää erilaisia suotautumisen apuaineita verrattuna massaseokseen, joka  
20 ei sisällä lisäaineita (sokea), massaseoksen pH:n funktiona, kun massaseokseen on lisätty 3 % alunaa. Kuviossa I käyrä A on suotautumiskäyrä yllä kuvatulle massaseokselle, joka sisältää suotautumisen apuaineena kopolymeriä, joka sisältää 15 paino-% AMPS:a ja 85 paino-% akryyliamidia (AM). Käyrä B on suotautumiskäyrä massa-  
25 seokselle, joka sisältää 5 paino-% AMPS:a, 10 paino-% akryylihappoa (AA) ja 85 paino-% AM:a. Käyrä C edustaa sellaista massaseostoa, jotka sisältävät edellä mainittuja tavanomaisia anionisia polyakryyliamidista koostuvia suotautumisen/retention apuaineita, suotautumiskäyt-  
30 täytymistä, ja käyrä D on toimintakäyrä massaseokselle, joka sisältää tavanomaisia kationisia polyakryyliamidista koostuvia suotautumisen/reaktion apuaineita, kuten yllä on kuvattu.

35 Kuten kuviosta I nähdään, vaikuttaa pH dramaattisesti kaikkien testattujen massaseosten käyttäytymiseen,

erityisesti voimakkaasti anionisiin AMPS-kopolymeereihin (käyrät A ja B) anioniseen polyakryyliamidimassaseokseen (käyrä C). 15/85 AMPS/MA -kopolymeerillä (käyrä A) saavutetaan paras suotautuminen, kun pH vaihtelee välillä 4,3 - 5,7, kaikilla testatuista massaseoksista, kun taas anioninen (karboksyyliiryhmiä sisältävä) polyakryyliamidi on suhteellisen tehoton tällä pH-alueella. Kationisella polyakryyliamidilla (käyrä D) on kohtalainen teho tällä pH-alueella. Tällainen pH-alue ja aluna-annos (3 paino-%) on yleensä tyypillinen useiden sanomalehtipaperitehtaiden prosessiolosuhteille. Molempien käyrän A mukaisten AMPS-kopolymeerien ja käyrän B mukaisen AMPS-terpolymeerin yhteydessä lisätty aluna pitää osittain neutralisoida, eli kationisen alunapolymeerin muodossa. Koska liiallinen flokkulaatio voi olla ei-toivottavaa aiotussa käytössä, paras koostumus, käyrän A edustaman kopolymeerityypin ja käyrän B edustaman terpolymeerityypin välillä, voidaan määrittää todellisella tehdaskokeella, kuten edellä esitettiin. Kaiksesta huolimatta, kuten voidaan diagrammista selvästi nähdä, kummankin tyyppinen AMPS:a sisältävä polymeeri on tehokkaampi kuin kationinen polyakryyliamidi (käyrä D), jota tähän asti on käytetty tavanomaisena suotautumisen/retention apuaineena.

Käyrän C mukainen anioninen polyakryyliamidi on huomattavan aktiivinen vain korkeissa pH-arvoissa, joissa polymeeri enemmän rakenteellisesti laajentunut. Korkeat pH-olosuhteet eivät kuitenkaan ole sopivia sanomalehtipaperin valmistuksessa, koska pihkan saostumisongelmat ovat yhteydessä tähän. Toisaalta, jos pH lasketaan äärimmäisen alhaiselle tasolle, esimerkiksi alle 4,0, AMPS:a sisältävästä polymeeristä tulee merkittävästi tehottomampi, oletettavasti johtuen siitä, että läsnä ei ole riittävästi kationista polymeeristä alunaa, joka oletettavasti tarjoaa aktiivisia sitoutumiskohtia tällaisille polymeereille.

### Esimerkki III

Kuviossa II on diagrammi suotautumisen muutokselle, ml, pH:n funktiona, kun massaseokseen on lisätty yksi paino-% alunaa. Eri käyrät vastaavat samaa massakoostumusta ja suotautumisen apuaineita kuin vastaavat käyrät kuviossa I.

Kuten kuviosta nähdään, AMPS:a sisältävät kopolymeerit tulevat erittäin tehokkaiksi, kun massaseoksen pH nostetaan pisteeseen (noin 5 - 5,5), jossa muodostuu riittävästi kationista polymeeristä alunaa. Havaittu siirtymä optimi-pH:ssa verrattuna esimerkin II tuloksiin johtuu luultavasti alhaisemmasta aluna-annoksesta verrattuna esimerkkiin II, mikä laskee aktiivisen kationisen alunan tehokasta konsentraatiota. Tulokset kuviossa II osoittavat, että optimaalisen toiminnan pH on funktio käytettävissä olevasta kationisesta alunasta (kationisia polymeerisiä Al-ioneja) massaseoksessa.

### Esimerkki IV

Kuviossa III on diagrammi suotautumisen muutoksesta, ml, alunan lisäyksen funktiona pH:ssa 4,5. Käyrä A viittaa massaseokseen, joka sisältää suotautumisen apuaineena 15-paino-%/85 paino-% AMPS/AM-kopolymeeriä; käyrä B viittaa massaseokseen, joka sisältää 5:15:80 paino-% AMPS/AA/AMD-terpolymeeriä; ja käyrä C viittaa massaseokseen, joka sisältää suotautumisen apuaineena anionista polyakryyliamidia, jossa on 30 % vapaita karboksyyli-ryhmiä.

Tässä kokeessa aluna-annosta vaihdeltiin 0,5 paino-%:ista 2,0 paino-%:iin laskettuna massaseoksessa olevien kuitujen painosta, ja pH säädettiin 4,5:een. Saadut tulokset ovat yhdenmukaisia esimerkissä III saatujen tulosten kanssa, osoittaen, että alhaisilla alunapitoisuuksilla (esim. 0,5 - 1,0 paino-%) polymeeri tosiasiallisesti hidastaa suotautumista. Tässä massaseossysteemissä 1,5 - 2,0 paino-%:n minimi näyttää olevan oleellinen AMPS:a sisältävien polymeerien riittäväksi aktivoimiseksi. Karboksyyli-

ryhmän sisältävään anioniseen polyakryyliamidiin massa-seoksen alunapitoisuuksien muutokset eivät vaikuta.

#### Esimerkki V

5 Kuviossa IV on diagrammi suotautumisen muutokselle, ml, pH:n funktiona osoittaen parametrisesti erilaisten alunamäärien ja kohotetun lämpötilan vaikutuksen. Lämpötilan vaikutus suotautumisnopeuteen määrittämään, vaikuttaisiko lämpö alunakemiaan suosimalla oksoloitujen (polymeristen) alumiinilajien muodostumista kohotetuissa lämpötiloissa.

10 Parametrinen alunan konsentraatio ja lämpötilaolosuhteet on esitetty luonnoksessa. Suotautumisapuaaine, jota käytettiin kaikissa tapauksissa, oli 5/15/80 paino-% AMPS/AA/AM-terpolymeeri.

15 Kussakin ajossa massaseoksen lämpötila säädetiin tiettyyn lämpötilaan kuumentamalla massaa sisältävää ruostumattomasta teräksestä valmistettua astiaa höyryhauhteella. Kun parametriset lämpötilaolosuhteet oli saavutettu, massaseosta käsiteltiin alunalla ja neutralisoitiin  
20 sopivalla määrällä natriumhydroksidilla ja annettiin tasapainoittua viiden minuutin ajan.

## Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä lisätä vedenpoiston nopeutta valmistettaessa paperia massaseoksesta, jonka massa sisältää  
5 ainakin 40 paino-% puumassaa, kuumahierremassaa tai näiden seosta, t u n n e t t u siitä, että

a) lisätään kyseiseen massaseokseen ennen vedenpoistoa (1) noin 0,5 - 5 paino-%, laskettuna massaseoksen selluloosakuitujen painosta, alumiinisuolaa, ja (2) noin  
10 0,01 - 0,5 paino-%, laskettuna massaseoksen selluloosakuitujen painosta, veteen liukenevaa kopolymeeriä, joka sisältää noin 2 - 30 mooli-% toistuvia yksiköitä, jotka on johdettu 2-akryyliamido-2-metyylipropaanisulfonihaposta, noin 0 - 25 mooli-% toistuvia yksiköitä, jotka on johdettu  
15 akryylihaposta ja noin 45 - 98 mooli-% toistuvia yksiköitä, jotka on johdettu akryyliamidista; ja

b) pidetään kyseisen massaseoksen pH vaiheen (a) samoin kuin vedenpoiston aikana välillä 3,5 - 6,5.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,  
20 t u n n e t t u siitä, että kopolymeeri sisältää noin 2 - 20 mooli-% toistuvia yksiköitä, jotka on johdettu 2-akryyliamido-2-metyylipropaanisulfonihaposta ja noin 80 - 98 mooli-% toistuvia yksiköitä, jotka on johdettu akryyliamidista.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä,  
25 t u n n e t t u siitä, että alumiinisuolaa lisätään massaseokseen noin 2 - 4 paino-%, laskettuna massaseoksen selluloosakuitujen määrästä.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä,  
30 t u n n e t t u siitä, että massaseoksen pH pidetään vaiheen (a) ja vedenpoiston aikana välillä noin 4,1 - 6,5.

5. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä,  
t u n n e t t u siitä, että massaseokseen lisätään alumiinisuolaa noin 0,5 - 2 paino-%, laskettuna massaseoksen  
35 selluloosakuitujen painosta.

6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä,  
t u n n e t t u siitä, että massaseoksen pH pidetään vai-  
heen (a) ja vedenpoiston aikana välillä noin 4,8 - 6,5.

5 7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,  
t u n n e t t u siitä, että kopolymeeri sisältää noin  
2 - 30 mooli-% toistuvia yksiköitä, jotka on johdettu 2-  
akryyliamido-2-metyylipropanisulfonihaposta, noin 5 - 25  
mooli-% toistuvia yksiköitä, jotka on johdettu akryyliha-  
10 posta ja noin 45 - 93 mooli-% toistuvia yksiköitä, jotka  
on johdettu akryyliamidista.

8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä,  
t u n n e t t u siitä, että massaseoksen pH pidetään vai-  
heen (a) ja vedenpoiston aikana välillä noin 4 - 6,5.

15 9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,  
t u n n e t t u siitä, että edelleen pidetään massaseok-  
sen lämpötila vaiheen (a) ja vedenpoiston aikana välillä  
noin 20 - 60°C.

20 10. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä,  
t u n n e t t u siitä, että edelleen pidetään massaseok-  
sen lämpötila vaiheen (a) ja vedenpoiston aikana välillä  
noin 40 - 60°C.

## Patentkrav:

1. Förfarande för ökning av urvattningshastig-  
heten vid framställning av papper från en sats, vari  
5 massabeståndsdelen omfattar åtminstone 40 vikt% trämassa  
som valts bland mekanisk trämassa, termomekanisk trämassa  
och blandningar därav, k ä n n e t e c k n a t därav,  
att man

a) i satsen, före urvattningen av densamma, till-  
10 sätter (1) ca. 0,5 - 5 vikt%, baserat på vikten av cellu-  
losafibrer i satsen, av ett aluminiumsalt, och (2) ca.  
0,01 - 0,5 vikt%, baserat på vikten av cellulosafibrer  
i satsen, av en vattenlöslig sampolymer, vilken innehåller  
ca. 2 - 30 mol% återkommande enheter, vilka deriverats  
15 från 2-akrylamido-2-metylpropansulfonsyra, ca. 0 - 25  
mol% återkommande enheter, vilka deriverats från akryl-  
syra, och ca. 45 - 98 mol% återkommande enheter, vilka  
deriverats från akrylamid; och

b) håller satsens pH under steget (a) och under  
20 hela urvattningen i området ca. 3,5 - 6,5.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -  
t e c k n a t därav, att sampolymeren innehåller ca.  
2 - 20 mol% återkommande enheter, vilka deriverats från  
2-akrylamido-2-metylpropansulfonsyra och ca. 80 - 98 mol%  
25 återkommande enheter, vilka deriverats från akrylamid.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e -  
t e c k n a t därav, att tillsatsen av aluminiumsaltet  
i satsen uppgår till en mängd av ca. 2 - 4 vikt%, baserat  
på vikten av cellulosafibrer i satsen.

30 4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e -  
t e c k n a t därav, att satsens pH hålls under steget  
(a) och hela urvattningen i området ca. 4,1 - 6,5.

5. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e -  
t e c k n a t därav, att tillsatsen av aluminiumsaltet  
35 i satsen uppgår till ca. 0,5 - 2 vikt%, baserat på vikten  
av cellulosafibrer i satsen.

6. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e -  
t e c k n a t därav, att satsens pH under steget (a) och  
urvattningen hålls i området ca. 4,8 - 6,5.

5 t e c k n a t därav, att sampolymeren innehåller ca.  
2 - 30 mol% återkommande enheter, vilka deriverats från  
2-akrylamido-2-metylpropansulfonsyra, ca. 5 - 25 mol%  
återkommande enheter, vilka deriverats från akrylsyra,  
och ca. 45 - 93 mol% återkommande enheter, vilka deri-  
10 verats från akrylamid.

8. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e -  
t e c k n a t därav, att satsens pH under steget (a)  
och urvattningen hålls i området ca. 4 - 6,5.

15 9. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -  
t e c k n a t därav, att det ytterligare omfattar  
hållande av satsens temperatur under steget (a) och ur-  
vattningen i området ca. 20 - 60°C.

20 10. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e -  
t e c k n a t därav, att det ytterligare omfattar  
hållande av satsens temperatur under steget (a) och ur-  
vattningen i området ca. 40 - 60°C.

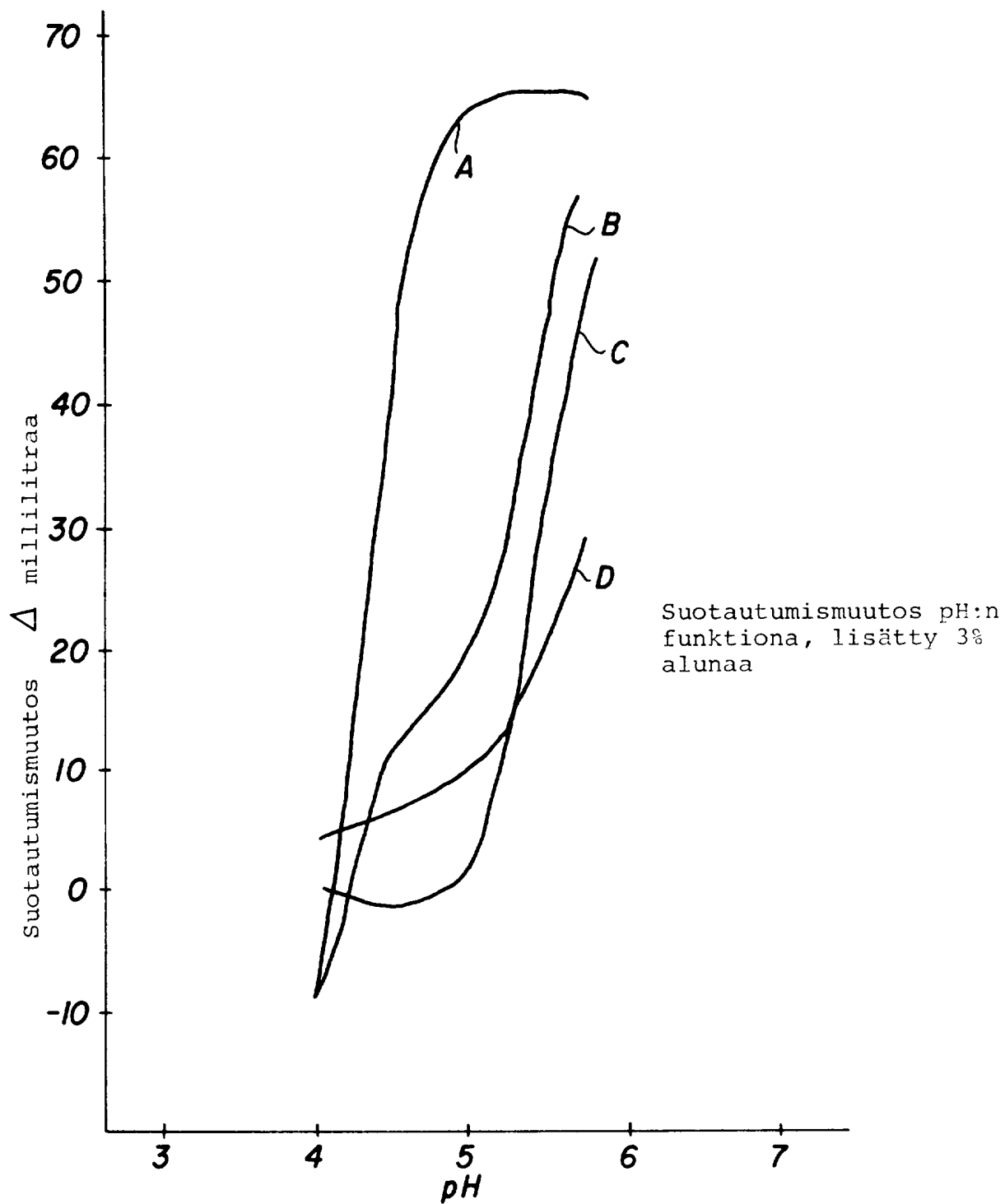
#### Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patent-  
ansökningar: 2073/73 (D 21 H 3/38), 761522 (D 21 H 3/38), 841053  
(D 21 H 3/38).

71799

KUVA 1

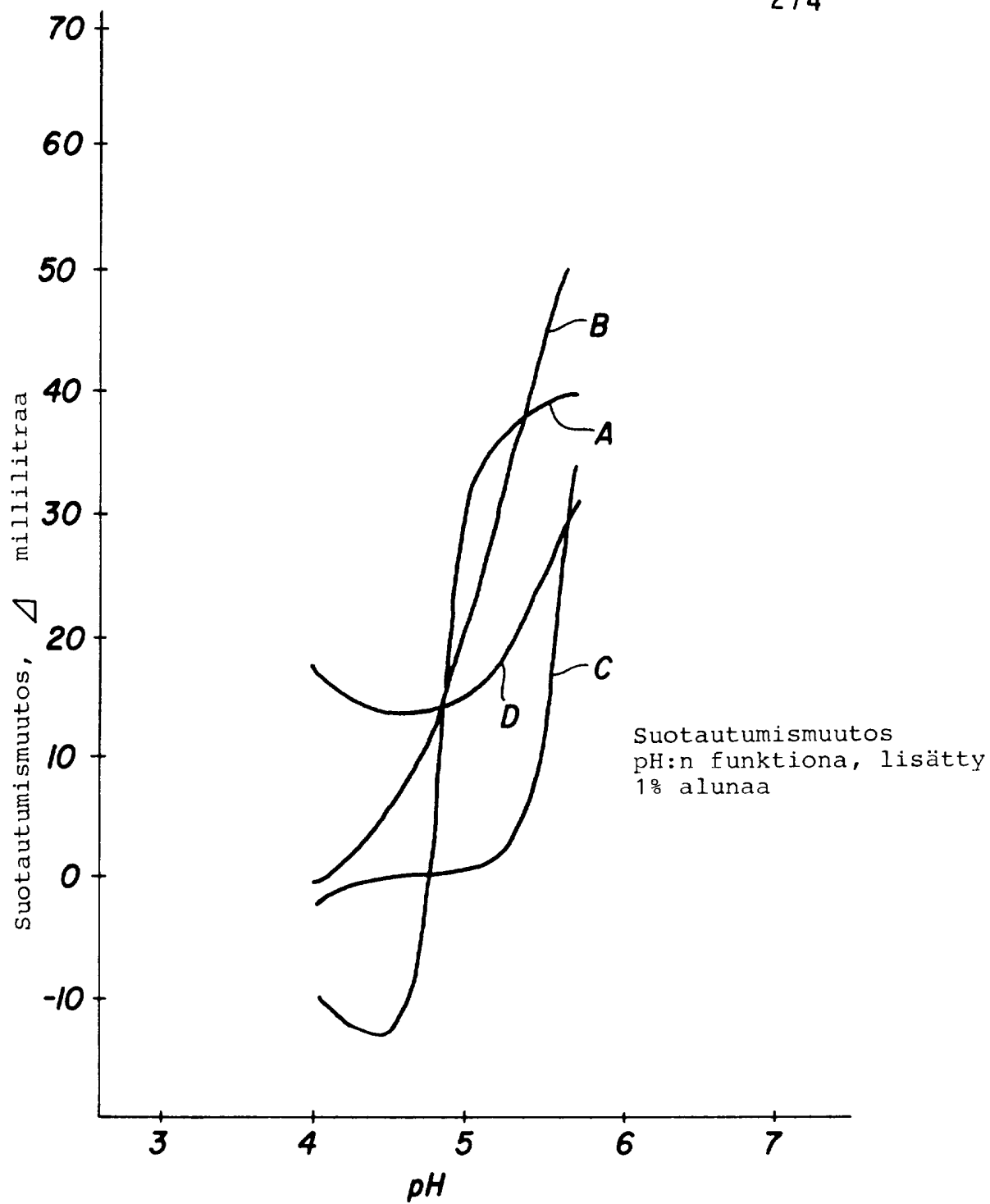
1/4

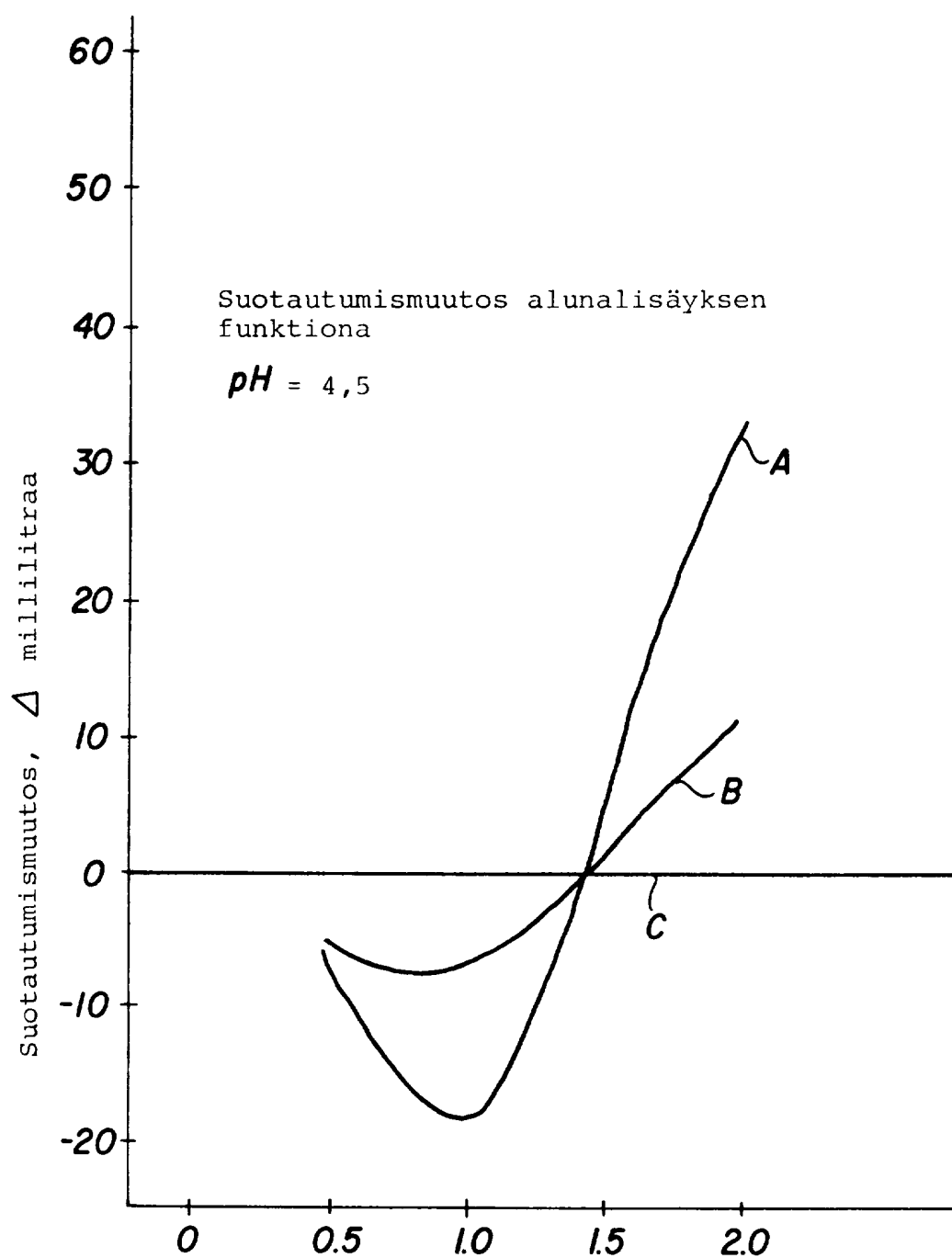


71799

KUVA 2

2/4





Uuniin lisätty hydratisoitu alumiinisulfatti  
määrä paino-% uunin selluloosakuitujen painoon  
perustuen

KUVA 4

4/4

