



**SUOMI—FINLAND**

**(FI)**

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

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLÄGGNINGSSKRIFT 69158**

C (45) Patentti myönnetty 10.10.1985  
Patent meddelat

(51) Kv.lk./Int.Cl.<sup>4</sup> D 21 H 3/00 // D 21 D 3/00,  
D 21 H 3/28, 3/38, 3/62, 3/66

(21) Patenttihakemus — Patentansökning 821759

(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 18.05.82

(23) Alkupaivä — Giltighetsdag 16.09.81

(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 18.05.82

(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. —  
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 30.08.85

(86) Kv. hakemus — Int. ansökan PCT/EP81/00147

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 19.09.80

19.09.80 Ruotsi-Sverige(SE) 8006599-8  
8006600-4

(71) Olof Sunden, Le Concorde B 4e, Place Jules-Mercier, F-74200 Thonon-les-Bains, Ranska-Frankrike(FR)

(72) Olof Sunden, Thonon-les-Bains, Ranska-Frankrike(FR)  
Agneta Sunden, Rolle, Sveitsi-Schweiz(CH)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Paperinvalmistusmenetelmä, jossa sideaineena käytetään amfoteerista li-  
marakennetta - Förfarande för framställning av papper med användning  
av en amfotär slemstruktur som bindemedel

**(57) Tiivistelmä**

Esillä oleva keksintö koskee paperinvalmistusmenetelmää, jolla saavutetaan entistä parempi täyteaineiden ja toisluok-  
kaisten kuitujen retentio ja sidonta. Tunnusmerkillistä sille on se, että siinä käytetään sideaineena amfoteerista li-  
mamaista yhdistettä. Tämä yhdiste on varaustiheydeltään al-  
haisen kationisen tärkkelyksen ja varaustiheydeltään korkean  
anionisen polymeerin kuten karboksimeetyyliselluloosan reaktio-  
tuote.

Yhdisteellä on amfoteeriset ja limaominaisuudet ja sitä pitäi-  
si käyttää paperinvalmistukseen sen ollessa ainutlaatuisessa,  
ohimenevässä rakennemuodossa. Tälle rakenteelle tunnusmerkil-  
listä on se, että täyteainehiukkaset ovat hienosti jakautuneina  
ja suljettuina korkeasti hydratoituneita, mutta olennaisesti  
veteen liukenemattoman limayhdisteen pisaroiden sisään. Kek-  
sinnön mukaan tämä ohimenevä rakenne voidaan edelleen uudelle-  
n organisoitua vähemmän hydratoituneiksi ja lujemmaksi geeli-  
rakenteeksi, joka edelleen sulkee täyteaineen sisäänsä. Tämä  
geelirakenne pystyy kestämaan paperikoneen viiralla vallitse-  
vat valutusvoimat. Tämä rakenteellinen uudelleen organisoi-  
nti saadaan aikaan kolloidaalisten epäorgaanisten polymeerien  
kanssa tapahtuvalla reaktiolla, joilla on erittäin korkea pinta-  
varaus kuten polypiihapon ja polyalumiiniyhdisteiden kanssa.

Tällä menetelmällä saadaan papereita, joiden lujuus on hyvä  
ja täyteaineen retentio yli 90 % yhdellä viiran ohikululla  
äärimmäisen suurillakin 30-60 % paperin painosta olevilla  
täyteainepitoisuuksilla.

(57) Sammandrag

Föreliggande uppfinning avser ett förfarande för framställning av papper, genom vilket man erhåller förbättrad retention och bildning av fyllnadsmedel och sekunda fibrer. Kännetecknande för förfarandet är, att man vid detsamma som bindemedel använder en amfotär slemartad förening. Denna förening utgör en reaktionsprodukt av en katjonisk stärkelse med låg laddningstäthet och en anjonisk polymer, såsom karboximetylcellulosa, med hög laddningstäthet.

Föreningen har amfotära slemliknande egenskaper och den bör användas för pappersframställning då den föreligger i form av en unik, övergående struktur. Denna struktur kännetecknas av fyllnadsmedelspartiklar inneslutna och finfördelade i droppar av den höggradigt hydraterade men huvudsakligen vattenolösliga slemliknande föreningen. Enligt uppfinningen kan denna övergående struktur omorganiseras till en mindre hydraterad och mera beständig gelstruktur, som fortfarande innesluter fyllnadsmedlet. Denna gelstruktur kan motstå avvattningskrafterna på pappersmaskinens vira. Denna strukturella omorganisation kan åstadkommas genom reaktion med kolloidala oorganiska polymerer med mycket hög ytladdning, såsom polykiselsyra och polyaluminiumföreningar.

Förfarandet ger papper med hög styrka och fyllnadsmedelsretention på över 90 % vid en enda passage över viran även vid extremt höga fyllnadsmedelshalter på 30-60 % av papprets vikt.

Paperinvalmistusmenetelmä, jossa sideaineena käytetään amfoteerista limarakennetta

Keksintö koskee paperinvalmistusmenetelmää ja perustuu uudelleenlaisten amfoteerisen yhdisteen käyttämiseen täyteaineiden ja toisluokkaisten kuitujen sideaineena. Tämä yhdiste saadaan saattamalla kationinen tärkkelys, jolla on alhainen varaustiheys, reagoimaan lineaaristen, polyanionisten polymeerien, joilla on korkea varaustiheys, kuten karboksimeetylliselluloosan ja polyakryylihapon kanssa. Tämä reaktio muodostaa kompleksin orgaanisen rakenteen, joka on kemiallisesti sukua eräille biologisille lima-polysakkaridirakenteille. Se pystyy uudelleen organisoimaan itsensä tehokkaiksi ja mekaanisesti lujiksi vaipparakenteiksi täyteainehiukkasten ja kuitujen ympärille, minkä kautta se mahdollistaa näiden sitomisen entistä paremmin lopulliseen paperirakenteeseen. Lisäksi keksintö perustuu epäorgaanisten, luonteeltaan voimakkaasti ionisten kolloidien käyttöön tämän "limasuojaus" uudelleen organisoimisessa mekaanisesti lujaksi rakenteeksi, joka pystyy kestäämään paperikoneen viiralla vaikuttavia suuria valutusvoimia. Menetelmää voidaan käyttää tavallisessa paperinvalmistuksessa ja sillä saadaan erittäin hyvä retentio ja erittäin hyviä paperin lujuuksia äärimmäisen suurilla, 30-60 % paperin painosta olevilla, täyteainepitoisuuksilla.

Kationisia tärkkelyksiä on jo kauan käytetty paperiteollisuudessa, mutta vain pieninä, 0,2-1,0 %:n pitoisuuksina paperin painosta. Esillä olevan keksinnön mukaan paperinvalmistukseen käytettävän kationisen tärkkelyksen määrä voidaan suurentaa 3 ja 10 %:n välille minkäänlaisista prosessivaikeuksista. Tärkkelyksiä, jotka sisältävät sekä kationisia että anionisia ryhmiä, on aikaisemmin ehdotettu sideaineiksi paperiin, ja samoin kationisten ja anionisten tärkkelysten seoksia. Ehdotetuissa järjestelmissä on kuitenkin kysymys anionisista tärkkelyksistä, joiden varaustiheys eli DS (substituutioaste) on

0,01 ja 0,10 välillä, mikä on samaa suuruusluokkaa kuin kaupallisten kationisten tärkkelysten DS:n vaihtelualue 0,015-0,050. Meidän tutkimustemme mukaan tällaiset tärkkelykset ja tärkkelysyhdistelmät antavat paljon huonomman tuloksen kuin esillä oleva keksintö, eivätkä ne pysty antamaan sitä täyteaineen limasuojuksen organisoitua rakennetta, joka on tälle keksinnölle tunnusmerkillinen.

Tavaramerkin saaneiden kationisten tärkkelysten (CS) DS (substituutioaste) on hyvin alhainen, enimmäkseen 0,015:sta 0,050:een, mikä merkitsee sitä, että 1,5 ja vastaavasti 5 % glukosi-yksiköistä on substituoituna aminoryhmillä, enimmäkseen kvaternääreillä aminoryhmillä.

Parhaat tulokset olemme saaneet kationisilla tärkkelyksillä (CS), joiden molekyylipaino on mahdollisimman suuri (100 000-500 000) ja DS 0,025 ja 0,050 välillä, mieluummin 0,030:n ja 0,035:n välillä, mikä vastaa ekvivalenttipainoa (EW) noin 6000.

Tavaramerkki-karboksimetyyliselluloosia (CMC) on myös saatavissa molekyylipainoltaan (MW) ja substituutioasteeltaan (DS) vaihtelevina. Niiden DS on enimmäkseen hyvin suuri ja voi vaihdella 0,40:n ja 0,90:n välillä, ja olemme todenneet korkeamman, 0,60:n ja 0,90:n, mieluummin 0,70:n ja 0,80:n välillä olevan DS:n parhaiten sopivan tähän keksintöön, mikä vastaa ekvivalenttipainoa (EW) noin 300. Kun DS on alle 0,10, sitä sanotaan tässä "pieneksi" (pieni varaustiheys), ja kun se on yli 0,50, sitä sanotaan "suureksi". Lisäksi mieluummin käytetään keskinkertaista, 50 000:n ja 300 000:n välistä molekyylipainoa, joka vastaa 20-300 cps:n Brookfield-viskositeettia 2 % liuoksissa, joskin näiden rajojen ulkopuolisiakin CMC-laatuja voidaan käyttää.

Jos valmistetaan seos, jossa on CS (EW 6000) ja CMC (EW 300) 2-3 % vesiliuoksessa ja ekvivalenttimäärinä, so. 5 osaa CMC 100 osaa kohti CS, saadaan jossakin määrin samaa, viskositeettiltaan alhainen liuos. Sen seisoessa siitä erottuu hitaasti CS-CMC-sakka. Tällaista tuotetta voidaan käyttää tätä kek-

sintöä varten, mutta se ei ole tehokkain saatavissa oleva tuote. Tehokkainta tuotetta varten on käytettävä vain noin puolet tästä määrästä CMC eli 2-3 osaa 100 CS-osaa kohti, ja tämän CMC:n on mieluummin oltava ennalta liuotettua kylmänä siihen veteen, missä CS tulee turvotettavaksi ja "liuotettavaksi". Tekniikassa suositeltua CS:n liuotusprosessia pitkäaikaisella suoralla höyrystyksellä "molekulaarisen, rakenteellisia kasautumia vailla olevan liuoksen" saamiseksi on itse asiassa käytettävä. Niin kuin sanottiin, tehokkain CS-CMC-reaktiotuotteen rakenne saadaan, kun reaktiotuote muodostetaan jo tärkkelyshiukkasten turvottamisen ja liukoistamisen aikana. Teknillisesti on edullista käyttää kuivaa seosta, jossa on CS 2-3 osan kanssa CMC Na-suolana. Veteen sekoitettuna CMC-komponentti sitten liukenee ilman että muodostuu CMC-kokkareita, mikä muuten aiheuttaa vaikeuksia. CS alkaa turvota 50-60°C:ssa, jolloin muodostuu erityinen rakenne CMC:n kanssa. Muodostuneen rakenteen hauduttamista 90-100°C:ssa on sitten jatkettava 10 min, mutta päinvastoin kuin puhdas CS se ei muuta luonnettaan pitkäaikaisen hauduttamisen aikana. Näin saatu liuos on jossakin määrin sama ja sen viskositeetti on paljon alhaisempi kuin pelkän CS:n yhtä väkevänä. Liuos voidaan tehdä niin, että sen väkevyys on 2-6 % CS.

CS:n suhde CMC:aan tai mihin tahansa muuhun anioniseen polymeeriin ei liity mihinkään ekvivalenssipisteeseen eikä mihinkään kiinteän anionisen ja kationisen polymeerin suhteeseen. Tärkeätä on anionisten ja kationisten alueiden organisaatio saadun limarakenteen sisässä. Tämä optimaalinen suhde täytyy määrittää testeillä jokaista CS:n ja anionisen polymeerin yhdistelmää varten. Luonnon algiinihapolla, kun  $DS = 1,0$ , optimisuhde on sama kuin CMC:lla kun  $DS = 0,7$  eli 2-3 osaa 100 osaa kohti CS. Polyakryylihapolla, kun  $DS$  myös on yhtä kuin 1,0 (mutta glukoosia pienemmin yksiköin) optimipainosuhte on noin 1,5 osaa 100 CS-osaa kohti. Jos polyhappopitoisuus on liian pieni (alle  $CMC/CS = 0,5/100$ ) lopullinen limarakenne, täyteaine mukaanluettuna, on liian heikko mekaanisesti eikä

riitä lopullisesti sitomaan pigmenttiä paperiin. Jos taas polyhappopitoisuus on liian suuri, rakenne vastustaa yhtymistä täyteaineiden kanssa. Polyhappo/CS-suhteita, jotka ovat suurempia kuin 10/100 voidaan tuskin käyttää, käyttökelpoisten rajojen ollessa 1-8/100 CS.

Niin kuin jo on mainittu, merilevästä saatua algiinihappoa ja polyakryylihappoa voidaan käyttää reaktantteina CS:n kanssa, mutta CMC näyttää nykyisin olevan taloudellisimman reaktantti. Myös sellaisella pienimolekyylisellä polyhapolla kuin sitruunahapolla on pienehkö mutta riittämätön teho sitä keksinnön mukaan käytettäessä. Sitä voidaan käyttää polyhappoyhdistelmissä. Erityisen kiinnostavia ovat oligomeeriset piihapot, jotka myös reagoivat CS:n kanssa limamaisiksi, luonteeltaan amfoteerisiksi yhdisteiksi. Jos kaupallista vesilasia, jossa suhde  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3,3/1$ , lisätään siihen veteen, johon CS tulee liuotettavaksi, optimaalinen määrä, joka on 2-6 paino-%  $\text{SiO}_2$ , CS:sta laskettuna, ensimmäiset, valkoiset, tilavuudeltaan suuret tärkkelyspiihapposakat muodostuvat, kun CS alkaa turvota. Hauduttamisen jälkeen saadaan limamainen dispersio, samanlainen kuin CMC:n kanssa, mutta viskositeettiltaan suurempi. Kaupallinen vesilasi vastaa lineaarin tri- ja tetrapiihapon di-natriumsuoloja, mutta oletetaan, että nämä hapot polymeroituvat edelleen, ja lineaarisesti, CS:n kanssa tapahtuvan reaktion aikana. Jos reaktanttina CS:n kanssa käytetään penta-piihapon di-natriumsuolaa, saadaan paljon järempi geelirakenne, jonka viskositeetti on korkea ja kompleksinen. Limarakenteen valmistamiseen prosessin tässä vaiheessa on siis käytettävä piihappo-oligomeereja, joissa on enintään neljä  $\text{SiO}_2$ . Kolmiulotteisia, yli 4  $\text{SiO}_2$  sisältäviä polymeerejä pitäisi käyttää limarakenteen lopulliseen reorganisointiin eli kypsytykseen lujaksi geelirakenteeksi. Sopiva tapa käyttää keksinnössä hyväksi halpaa vesilasia on jakaa lisäys kahteen vaiheeseen tai yhdistää ne pieniin määriin CMC:aa. CS turvotetaan sitten, ja liuotetaan yhdessä 1-2 osan kanssa CMC tai  $\text{SiO}_2$ , ja alemmassa lämpötilassa lisätään laimennettua vesilasia määrää, joka vastaa 1-4 %  $\text{SiO}_2$  CS:sta laskettuna. Tämä viimeksimainittu lisäys voidaan tehdä

yhdessä täyteainesuspension lisäyksen kanssa tai jopa sen jälkeen.

Sen kemiallisen rakenteen, joka saadaan panemalla kaksi osaa CMC (DS 3,7 ja MW 150 000) reagoimaan 100 osan kanssa CS (DS 0,03 ja MW 300 000) pitäisi luultavasti olla "ionisesti sidottu koaservaatti", jossa yhtä keskistä MC-yksikköä ympäröi 20-30 kationista tärkkelysyksikköä. Tällaisen rakenteen pitäisi antaa korkea viskositeetti. Mutta muodostuneen rakenteen viskositeetti on varsin alhainen, mikä viittaa siihen, että koaservaatit ovat kertyneet suuremmiksi, tiheämmiksi ja jäykemmiksi rakenteiksi, todennäköisesti alkuperäisiksi mutta turvonneiksi CS-jyväsiksi, joiden pintaan on jonkin verran rikastunut CMC:aa. Turvonneen tärkkelysjyväsien (peruna-tärkkelys) koko on noin 100 mikronia. CS:tä CMC-liuokseen liuottamalla saadulla primäärirakenteella on eräitä muitakin kiinnostavia ominaisuuksia:

1. Päin vastoin kuin puhdas CS, tämä rakenne osoittaa stabiilia viskositeettia pitkäaikaisen haudonnan aikana ja siten tämä viskositeetti on yllättävän alhainen jo turvotuksen päättyessä. Ulkopuolinen vesifaasi ei sisällä lainkaan liuenutta tärkkelystä kun se erotetaan ja analysoidaan. Saatu tuote ei niin ollen ole todellinen liuos vaan olennaisesti liukenemattoman limayhdisteen, anionis-kationisten polyelektrolyyttien koaservaatin, suspensio.

2. Ulkopuolisen veden ja sisäpuolisen limarakenteen välillä esiintyy enimmäkseen pH-erotus, joka saattaa pysyä useita päiviä, kunnes rakenne menettää viskositeettia ja lomahtaa. Tämä erotus perustuu siihen, että CMC tai mikä tahansa muu polyhappo, jota käytetään, lisätään lievästi alkalisenä suolana (pH-väli 7-9), kun taas CS enimmäkseen on neutraali (pH 6-7), mutta yllättävää on se, että syntyneellä primäärirakenteella on "kalvovaikutus", joka voidaan pysyttää niin pitkän aikaa. Kun pH-paperiliuska kastellaan CS-CMC-liuoksessa, ulkopuolinen pH osoittautuu olevan 8-9. Kun liuskaa yhdessä siihen tarttuneen limarakenteen kanssa puristetaan tai hangataan sormien

välissä, pH laskee arvoon 7 ja samalla rakenne lomahtaa. Näin ollen rakenne on ohimenevästi epästabiili.

3. Kun CS:n ja CMC:n (tai jonkin muun polyhapon) reaktiotuote saatetaan kosketukseen täyteainelietteen (kuten kaoliinin tai liidun) kanssa, limarakenne reorganisoiu yhtyessään täyteainehiukkasiin. Reorganisaation tuloksena on uusi täyteainehiukkasten sekundäärinen rakenne, joka hienojakoisena on suljettuna pallonmuotoisista pikkupisaroista koostuvan limavaipan sisään. Tähän reorganisaatioon liittyy edellä selitetty voimakas viskositeetin suureneminen ja pH-gradientin tasoittuminen. Limapisarat, jotka sulkevat sisäänsä täyteaineen (sekundäärirakenteen) agglomeroituvat helposti ja erottuvat ulkopuolisesta vedestä, joka ei vielääkään sisällä huomattavia määriä liuennutta CS tai CMC.

Primäärin limaseoksen sekoittaminen täyteainelietteen kanssa voidaan suorittaa kylmänä tai vielä kuumana CS-CMC-tuotteen kanssa. pH ei ole tärkeä ja saa vaihdella 5 ja 9 välillä, riippuen täyteaineesta (kaoliini-hapan ja liitu-alkalinen). Sopiva CS-CMC:n suhde täyteaineeseen on 10 %, mutta CS-CMC-sideaineen määrä voi vaihdella 2 ja 20 %:n välillä täyteaineen painosta. Taloudellinen optimi on 5 ja 15 %:n välillä. Jos täyteainetta ei käytetä lainkaan tai käytetään vain pieniä määriä, 1-8 % lisäys CS-CMC-paperireseptin kuivapainosta on hyödyksi toisluokkaisten kuitujen käyttöön liittyvän lujuuden puutteen kompensoimiseksi. Täyteainesuspension sakeus voi vaihdella 10 ja 30 %:n välillä ja CS-CMC-yhdisteen sakeus voi vaihdella 2 ja 4 %:n välillä. Suuremmat sakeudet voivat aiheuttaa täyteainekokkareita, joiden kosketus CS-CMC-sideaineen kanssa jää riittämättömäksi. Tällaiset kokkareet antavat "täpläisen" ja pölyisen paperin, jonka pinnan lujuus on huono. Pienempiäkin sakeuksia voidaan käyttää, mutta ne aiheuttavat huonompia lopullisen paperin lujuuksia. Niinpä jos sekundääri limarakenne muodostetaan hyvin laimeana, myös tämä sekundääri limarakenne "laimenee" ja heikkenee. Sekundäärirakenne koostuu todennäköisesti täyteainehiukkasista,

jotka hienoina ovat suljettuina CS-CMC-limapisaroitten sisään. Tämän rakennus-"kivinä" pitäisi olla yhden anionisen CMC-yksikön (tai käytetyn polyhapon) koaservaatteja keskisessä asemassa, 20-30 kationisen CS-molekyylin ympäröiminä, CS:n ja CMC:n välisten ionisten voimien koossapitäminä, ja pitkälle hydratoituina. Tämän agglomeraatin perifeeriset CS-haarat sitoutuvat ionisiin sidoksiin lievästi anionisiin täyteainehiukkasiin ja peittävät ne vaippana. Täyteainehiukkasten koko on 1-10 mikronia, ja limayksikkökappaleen pitäisi olla yhtä mikronia pienempi, mutta toisten CMC-yksiköiden sitoma toisiin kappaleisiin jättimäiseksi limamolekyyliksi, joka ulottuu koko pisaran yli. Tämän sekundäärin rakenteen yllättävä ominaisuus on se, että pisarat voivat agglomeroitua isoiksi taikinakokkareiksi palautuvalla tavalla, mikä sallii erotuksen suodattamalla ja jopa pitkälle menevän kuivatuksen ennen uudelleen dispergoimista käyttökelpoiseksi paperisulpuksi, jolla on hyvät paperin pohjan muodostusominaisuudet.

Yksinkertaiset ioniset sidokset polyelektrolyyteissä eivät ole lujia eivätkä stabiileja. Biologisissa muko-polysakkarideissa stabiliteetti saavutetaan glukoosiamiinien ja -happojen DS:lla = 1, usein lujitettuina proteiiniristisidonnalla. Sekundäärirakenne ei näin ollen ole stabiili. Se reorganisoi- tuu hitaasti vähemmän viskooseiksi rakenteiksi ja lopulta häipyy pois täyteainehiukkasten dispergoituessa uudelleen ulkopuoliseen vesifaasiin. Sekundäärirakenne on myös lyhytaikainen ja se on käytettävä ennen kuin 24-48 tuntia on kulunut sen valmistuksesta. Varsinkin liidulla kuormitetut rakenteet ovat herkkiä vanhenemiselle, mikä todennäköisesti johtuu hitaasta Ca-ionien muodostumisesta, jotka reagoivat CMC:n kanssa ja siten heikentävät CS-CMC-sidoksia. Myös primääri CS-CMC-lima ilman täyteainetta on lyhytaikainen. Sen absorptiokyky täyteaineisiin nähden on parhaimmillaan kun se on vastavalmistettua, mutta sitä voidaan käyttää vielä 24-48 tunnin kuluttuakin.

CMC:n (tai minkä tahansa muun polyhapon) rooli voidaan ilmaista seuraavasti. Kationis-anionisella tärkkelysseoksella ei ole näitä ominaisuuksia ellei sen anionisella osalla ole korkea DS ja ellei se ole hajaantunut lyhyiksi lineaarisiksi molekyyleiksi.

1. Se sitoo CS:n jättimäisiksi, hydratoiduiksi, mutta olen- naisesti liukenemattomiksi lima-koaservaateiksi.
2. Se myötävaikuttaa näiden koaservaattien korkeaan ioni- seen ja pinta-aktiviteettiin, minkä ansiosta ne pystyvät sulkemaan täyteaineen sisäänsä tehokkaasti ja hyvin disper- goidussa muodossa.
3. Se myötävaikuttaa limarakenteen mekaanisen lujuuden para- nemiseen silloinkin kun tämä on reorganisoitunut geeliksi prosessin seuraavassa vaiheessa.
4. Vihdoin se myötävaikuttaa täyteaineen sitoutumiseen paljon tehokkaammin kuin mikään tärkkelysyhdistelmä pystyy.

CS-CMC-limapisaroihin koteloitujen täyteainehiukkasten sekun- däärirakenne saattaa näyttää stabiililta laboratoriokokeessa, mutta useimmissa tapauksissa se ei ole mekaanisesti riittävän luja kestääkseen nopeakäyntisen paperikoneen viiralla valu- tuksen vahvoja voimia. Ainakaan se ei ole riittävän lujaa antaakseen halutun, 90-95 %:n retention yhdellä viiran yli kulkukerralla. Näin ollen on edullista reorganisoida eli "kypsyttää" tämä sekundääri limarakenne tertiääriksi, lujem- maksi geelirakenteeksi. Tämä voidaan tehdä synereesi- reaktiolla (dehydraatiolla), joka saadaan aikaan lisäämällä pieniä määriä kolloidaaleja, pääasiassa epäorgaanisia poly- meerejä, joiden pintavaraus on erittäin suuri. Tällaisia, luonteeltaan anionisia epäorgaanisia polymeerejä ovat polypii- hapot, joissa on 5-50 SiO<sub>2</sub>-yksikköä molekyyliä kohti, kun taas eräät polyaluminiumyhdisteet ovat esimerkkejä sopivista katio- nisista polymeereistä. Vihdoin kompleksit polyaluminium- sitraatti-sulfaatti-yhdisteet, jotka vastaavat kaavaa  $Al_4(OH)_8Ci_2^{2+} \cdot SO_4^{2-}$  (Ci = sitruunahappo-ekvivalentti),

näyttävät olevan amfoteereja polymeereja, joilla on sekä anionisia että kationisia pintavarauksia, ja jotka ovat erittäin tehokkaita. Tavallista alunaa voidaan käyttää tietyissä tapauksissa, kun raakasulpun pH on 7 ja Al-polymerisaatio sen johdosta hyvin nopeaa.

Limarakenteen ensimmäisen uudelleen organisaation saavat aikaan karkeat täyteainehiukkaset (1-10 mikronia), joilla on varsin heikko pintavaraus, kun taas toisen uudelleen organisaation saavat aikaan kolloidaalit hiukkaset (1-10 millimikronia), joilla on erittäin suuri pintavaraus. Periaatteellinen reaktio on molemmissa tapauksissa sama, nimittäin glukosiketjujen (tärkkelysketjujen) ioni-sitoutuminen hiukkasten pintaan. Toinen reaktio on kuitenkin paljon voimaperäisempi, niin että siitä seuraa tiheämpien ja vedettömämpien pienten lima- eli geelipisaroiden muodostuminen, joilla on entistä suurempi taipumus palautumattomaan agglomeraatioon, joka pystyy kestämään vedenvalutusvoimat.

Toinen, kolloidaalisten epäorgaanisten polymeerien kanssa tapahtuva reaktio voidaan suorittaa ennen kuin mitään selluloosakuituja on sekoitettu sulppuun. Se voidaan myös suorittaa selluloosakuitujen sekoittamisen jälkeen, mutta siinä tapauksessa sille on annettava 10-60 sekunnin reaktioaika ennen kiertovedellä laimentamista paperikoneella. Sekundäärin limarakenteen synereesi-reaktio tertiääriksi geelirakenteeksi on nopea, mutta ei itsestään alkava. On myös mahdollista jakaa tämä toinen reaktio kahteen vaiheeseen, joista ensimmäinen tapahtuu ennen selluloosasulppuun sekoittamista ja toinen sen jälkeen. Viimeksimainittu saattaa olla aiheellista, jos aiotaan käyttää puuhiokekuituja, koska puukuidut ovat saastuneita anionisilla ja lipideillä yhdisteillä, jotka häiritsevät reaktiota. Jos reaktio on jaettu kahteen vaiheeseen, on lisäksi suositeltavaa käyttää ensimmäisessä vaiheessa jotakin polyaluminiumyhdistettä ja toisessa vaiheessa jotakin polypiihappoyhdistettä tai päinvastoin.

Epäorgaanisten, kolloidaalien polymeerien tarpeellinen määrä

on varsin pieni, alle 10 %, enimmäkseen 1 ja 5 %:n välillä tärkkelyspitoisuudesta, mikä tietää 0,1-0,5 % täyteaineen painosta, laskettuna  $\text{SiO}_2$ :na tai  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :na. Enimmissä tapauksissa 0,1-0,3 % riittää, jos sekundäärirakenne on hyvin kehittynyt eikä ole saanut vanheta enempää kuin muutamia tunteja. Jos sekundäärirakenne on heikennyt vanhentumisen johdosta tai liian suuren polyhappopitoisuuden johdosta, tai "myrkyttynyt" ionisilla ja lipideillä saasteilla, on suoritettava primäärikypsytytys jollakin poly-Al-kompleksilla ja sekundäärikypsytytys jollakin piihappopolymeerillä.

Sulpun kuituosuus voi koostua sulfaatti- tai sulfiittiselluloosakuiduista, jotka mieluummin on jauhettu hiukan suurempaan jauhatusasteeseen, kuin normaalisti käytetään kyseessä olevaa paperityyppiä varten. Se voi myös koostua puuhiokekuiduista. Keksinnön mukaan voidaan käyttää erittäin suurta, 30-60 % paperin painosta olevaa täyteainepitoisuutta paperin lujuuden ynnä muiden tärkeiden ominaisuuksien huomattavasti huononematta, minkä seuraavat esimerkit osoittavat.

Ilmeistä on, että keksintöä voidaan käyttää muullakin tavoin kuin siten kuin edellä on optimaalisena selitetty. Esimerkiksi, kationinen tärkkelys voidaan turvottaa puhtaassa vedessä tlettyyn asteeseen ja ilman pitkää haudontaa, minkä jälkeen anioninen polyhappo lisätään. Tällainen menettely on sopiva laboratoriotarkoituksiin, mutta vaikea pysyttää toistettavissa ajoissa teollisuusmittakaavassa, jossa tilavuudet ovat suuret. Muitakin täyteaineita voidaan käyttää, esimerkiksi talkkia, titaanidioksidia jne., mutta kaoliini ja liitu (kalkkikivijauhe) ovat yleisimmät ja taloudellisimmat. Kaoliinin ja liidun yhdistelmällä on se etu, että ne pitävät sulpun pH:n vakiona, noin 7:ssä, jossa kypsytysvaikutus on tehokkain.

Hartsiliimaus tai muu liimaus, esimerkiksi Aquapel<sup>R</sup>:lla paperin saattamiseksi vettä kestäväksi, eivät vaikuta haitallisesti prosessiin, jos nämä kemikaalit lisätään kuitusulppuun

ennen kun siihen sekoitetaan limalla ympäröity täyteaine. Taaskin on edullista järjestää niin, että tertiäärirakenne tärkkelys-polyhappo-täyteainetta muodostuu ilman, että läsnä on muita anionisia, kationisia ja lipidejä saasteita.

Voidaan käyttää monenlaista alkuperää olevia kationisia tärkkelyksiä, kuten maissi-, tapioca-, vehnä- ym. tärkkelyksiä, mutta ainakin Euroopassa ensisijaisena on perunatärkkelys sen halvan hinnan ja sen tärkkelyshiukkasten sopivien tyyppien ansiosta. Myös muita polyhappoja kuin karboksyyli- ja piihappoja voidaan käyttää, kuten synteettisiä sulfonihappoja ja fosforihappoja, mutta lineaarista tyyppiä, sekä monenlaisia happoyhdistelmiä.

#### Esimerkki 1

20 g liitua, jonka keskimääräinen hiukkaskoko oli 4 mikronia, lietetttiin veteen 25 % lietteeksi. Lisäksi valmistettiin amfoteerinen limadispersio, jonka sakeus oli 2 %, seuraavalla tavalla. 2 g korkeaviskoosista kationista tärkkelystä (CS) dispergoitiin kylmään veteen (100 ml), johon oli liuotettu 0,05 g CMC eli 2,5 osaa CMC 100 CS-osaa kohti. Kationisen tärkkelyksen (Perfectamyl PW) DS oli 0,033, kun taas CMC-tuotteen (7 LF Hercules Corp.'lta) DS oli 0,70 ja sen molekyyli-paino pienestä keskisuureen. Tämä on erittäin puhdas tuote (ravintolaatua), jota me käytimme laboratoriokokeissa saasteiden välttämiseksi. Seos turvotettiin lievästi hämmentäen ja haudutettiin 10 minuuttia 95°C:ssa, jolloin saatiin heikosti samea ja viskositeetiltaan alhainen suspensio.

Tämä amfoteerinen limadispersio lisättiin kuumana liitulietteeseen, niin että ser määrä vastasi 10 % CS ja 0,25 % CMC liidun painosta laskettuna. Seos sai hienojakoisesti agglomeroituneen rakenteen, jossa limamainen yhdiste sulki sisäänsä täyteainehiukkaset. 10 minuutin kuluttua lisättiin heksapiihappoa määrä, joka vastasi 3 %  $\text{SiO}_2$  CS:n painosta (ja 0,3 % liidun painosta). Agglomeraatio muuttui luonteeltaan karkeammaksi, 1-3 mm kokkareita käsittäväksi, samalla kun vesifaasi

muuttui täysin kirkkaaksi. Heksapiihappo oli valmistettu laimentamalla kaupallista vesilasia (suhde 3,3) liuokseksi, joka sisälsi 2 %  $\text{SiO}_2$  ja sitten neutraloimalla puolet sen alkalisisällöstä rikkihapolla, minkä jälkeen siloksaani-polymeraation annettiin jatkua 60 minuuttia ennen käyttöä.

20 g selluloosaa, valkaistua sulfaattisellua, jossa oli 60 % lehtipuuta ja 40 % havupuuta ja joka oli jauhettu 30 SR-asteeseen, suspendoitiin pyörresekoittimessa ja siihen sekoitettiin 0,5 % selluloosan painosta Aquapel<sup>R</sup>. Sitten selluloosaan lisättiin kypsytetty tärkkelyslimasuspensio voimaperäisesti lämmetäen. Lopullisen sulpun koostumus oli näin ollen seuraava:

|                |                  |
|----------------|------------------|
| Selluloosaa    | 47,2 %           |
| Liitua         | 47,2 %           |
| CS-CMC         | 5,12 %           |
| $\text{SiO}_2$ | 0,13 %           |
| Aquapel        | 0,25 % (emulsio) |

Sulppu jaettiin 10 osaan ja siitä tehtiin käsiarkkeja, joiden pinta-alapaino oli  $100 \text{ g/m}^2$ . Poistovesi tarkastettiin ja to-  
 jettiin täysin kirkkaaksi. Näiden kymmenen käsiarkin paino oli 42,20 g niihin käytetyn sulpun kiintoaineiden kuivan painon ollessa 42,12 g. Retentio oli näin ollen 100 %, ja paperin lohja oli erittäin hyvä.

Paperin ominaisuudet olivat:

|                  |         |             |      |
|------------------|---------|-------------|------|
| Katkeamiskerroin | 33 Nm/g | Opasiteetti | 96 % |
| Jonymä           | 2,9 %   | Valkoisuus  | 77 % |
| Vaha-arvo        | 15      |             |      |

## Esimerkki 2

Suoritettiin sama koe kuin esimerkissä 1, paitsi että siinä käytetyn 2,5 % CM sijasta käytettiin 1,5 % polyakryylihappoa (Na-suolaa). Retentioarvo oli tässäkin tapauksessa lähes 100 %. CMC:n ja akryylihapon %-luvut on laskettu kationisen

tärkkelyksen painosta. Paperin ominaisuudet olivat: katkeamiskerroin 29 Nm/g ja vaha-arvo 13 Dennison'in mukaan.

#### Esimerkki 3

Suoritettiin sama koe kuin esimerkissä 1, paitsi että siinä käytetyt 2,5 % CMC korvattiin 2,5 %:lla algiinihappoa (DP = 300). Sellusulppu Aquapel-lisäyksineen sekoitettiin täyteaine-limalietteeseen. Saatu agglomeraatio oli tällöin erittäin hienojakoinen (ei lainkaan karkeita kokkareita), ja juuri ennen käsiarkkien muodostamista lisättiin polymeerista aluminiumsulfaattiliuosta, joka oli valmistettu neutraloimalla 1/3 sen happosisällöstä NaOH:lla, määrä joka vastasi 0,2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  liidusta laskettuna (2 % tärkkelyksestä laskettuna). Saatu agglomeraatio oli erittäin hienojakoista ja sen poistovesi täysin kirkasta. Paperin pohja oli erinomainen ja täyteaineen laskettu retentio oli 96 %.

Katkeamiskerroin: 32 Nm/g, vaha-arvo: 15.

#### Esimerkki 4

20 g kaoliinia (kuivaa) englantilaista laatua E, jonka keskimääräinen hiukkaskoko oli 2,5  $\mu$ , lietettiin veteen 25 %:seksi. Tähän lietteeseen lisättiin samaa amfoteerista CS-CMC-seosta kuin esimerkissä 1 (CMC/CS = 2,5/100), määrä, joka vastasi 10,2 % kaoliinista laskettuna. Sen jälkeen kun lima oli sulkenut täyteaineen sisäänsä, 1,0 %  $\text{SiO}_2$  tärkkelyksestä laskettuna lisättiin vesilasina (0,1 % kaoliinista laskettuna).

Käytettiin samaa sellua kuin esimerkissä 1, paitsi ilman Aquapel<sup>R</sup>. Täyteaineen ja selluloosan suhde oli yhtä kuin 1/1. Kun kaoliiniliete oli sekoitettu kuitusulppuun kohtuullisesti hämmentäen, (hienojakoiset agglomeraatit eivät tarvitse voimakasta hämmennystä jakautuakseen yhdenmukaisesti), polymeerista Al-sulfaattiliuosta, joka oli neutraloitu 33 %:sesti. lisättiin määrä, joka vastasi 0,2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kaoliinista laskettuna. Jälleen valmistettiin kymmenen käsiarkkia, joiden pintalapaino oli 100 g/m<sup>2</sup>, jolloin lasketuksi retentioksi saatiin 98 %. Poistovesi oli vain hyvin lievästi sameata. Tämän

retentioarvon saavuttamiseksi agglomeraatiota oli parannettava asettamalla sulpun pH Al-lisäyksen jälkeen arvoon 5,5. Käsiaarkkien ominaisuudet olivat seuraavat: katkeamiskerroin 28 Nm/g, venymä 2,2 %, vaha-arvo 11, opasiteetti 98 %, valkoisuus 75 %.

#### Esimerkki 5

20 g kaoliinia (kuivapaino) laatua E (2-5 mikronia) lietettiin 60 g:aan vettä, johon lisättiin 0,2 g tavallista vesilasia niin paljon, että se vastasi 0,25 %  $\text{SiO}_2$  kaoliinin painosta laskettuna. 2 g CS (DS = 0,035) lietettiin 50 g:aan vettä, johon oli lisätty toiset 0,2 g vesilasia ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,3$ ) ja lämmitettiin sitten ja haudottiin 10 minuuttia. Kuuma ja turvonnut tärkkelysliete lisättiin kaoliinilietteeseen, jolloin muodostui erittäin viskoosi liete limapisaroista, joiden sisään suljettuna oli kaoliinia. Muodostuneen lima-täyteainerakenteen suhde  $\text{SiO}_2/\text{CS}$  oli 5/100. 30 minuutin kuluttua siihen lisättiin vielä 2 osaa  $\text{SiO}_2/100$  CS, mutta "heksapiihappona" (vesilasina, jossa 50 % alkalista oli neutraloitu rikkihapolla laimeassa liuoksessa 60 minuutin aikana). Tästä seurasi lima-täyteaine-agglomeraattien erottuminen, jotka muuttuivat jäykemmiksi geeliagglomeraateiksi, jotka erottuivat kirkkaasta vesifaasista.

Tähän agglomeroituneeseen geelirakenteeseen lisättiin sulppu, jossa oli 20 g selluloosaa (samanlaista kuin esimerkissä 1, paitsi että siinä hydrofobisena agenssina (Aquapel<sup>R</sup>:n sijasta oli sulfaattihartsia). Tehokkaan hämmennyksen jälkeen agglomeraatit dispergoitiin ja paperiarkit muodostettiin kun alkalinen sulppu ensiksi oli neutraloitu polyaluminiumsulfaatilla (1/3 neutralointi) niin, että sulpun pH:ksi tuli 5,8. Retentiksi arvioitiin 98 %, ja saatiin paperi, jossa oli 50 % täyteainetta. Katkeamiskerroin oli 29 Nm/g ja Dennison-vaha-arvo oli 13.

Esimerkki 6

Tämä esimerkki esitetään amfoteerisen CS-CMC-sideaineen vaikutuksen osoittamiseksi täyteaineettomaan selluloosapaperiin. Ensiksi valmistettiin vakiopaperi esimerkin 1 mukaisesta selluloosasta ilman mitään lisäaineita, täyteainetta tai tärkkelyssideainetta. Retentio oli kuitenkin yli 97 % ja puh-taan selluloosapaperin katkeamiskerroin 57 Nm/g ja vaha-arvo vain 13.

Toiseksi valmistettiin paperi selluloosasta ilman täyteainetta mutta 5 % kanssa amfoteerista CS-CMC-seosta selluloosasta laskettuna. Amfoteerinen seos oli samaa kuin esimerkissä 1: CMC/CS = 2,5/100. Ennen käsiarkkien muodostamista selluloosa-tärkkelyssulppuun lisättiin 0,15 %  $Al_2O_3$  polymeerisenä Al-sulfaattina (neutraloitu 33 %:sti), selluloosan kuivasta painosta laskettuna. Retentio oli tässä tapauksessa hiukan yli 100 %, mukaanluettuna tärkkelys- ja kypsytyskomponentit. Paperin katkeamiskerroin oli 62 Nm/g ja vaha-arvo 23. Tämä esimerkki osoittaa, että amfoteerisella CS-CMC-sideaineella on mitä syvällisin vaikutus "Z-lujuuteen" kun sitä käytetään pelkästään selluloosaa sisältävään sulppuun.

Esimerkki 7

Seuraava koe suoritettiin laboratoriopaperikoneella. 50 kg liitua (4 mikronia) dispergoittiin veteen 25 % lietteeksi. Lisäksi valmistettiin liete, jossa oli 5 kg (DS = 0,035) 100 litrassa vettä, joka sisälsi 0,12 kg CMC (DS = 0,7) ruotsalaista SCA-laatua nimeltä FF20, jonka Brookfield-viskositeetti oli 20 cps 2 % konsentraatiossa. 10 minuutin hautomisen jälkeen kuuma CS-CMC-tuote laimennettiin 2,5 %:seksi ja lisättiin liitutäyteainelietteeseen, jolloin saatiin täyteainelimaliete, jossa oli 10 % CS liidusta laskettuna ja 2,4 osaa CMC 100 CS-osaa kohti.

Tämä täyteainelimaliete sekoitettiin sitten 50 kg:n kanssa selluloosaa (50 % lehtipuuta ja 50 % havupuuta, jauhettu

30<sup>0</sup>SR:een), jonka sakeus oli 4 % ja joka sisälsi 0,4 % Aquapel<sup>R</sup> vettähylkiväksi tekevää emulsiota. Sekoitettussa sulpuissa näkyi erittäin hienojakoinen agglomeraatio limatäyteainepisaroita yhdessä kuitujen kanssa. Tähän sekoitettuun sulppuun lisättiin sitten 1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CS:n painosta laskettuna, kompleksina polyaluminium-sitraatti-sulfaattiliuoksena. Tämä kompleksiliuos oli valmistettu liuottamalla 1 mooli Al-sulfaattia 2 litraan vettä, lisäämällä 1/3 moolia sitruunahappoa ja vihdoin lisäämällä 5-n NaOH 3 tunnin aikana niin, että se vastasi Al-sulfaatin rikkihapon 5/6:n neutralisaatiota. Tämän lisäyksen jälkeen sulppu agglomeroitui edelleen, niin että saavutettiin täysin kirkas vesifaasi. Sulpun annettiin seistä yön yli. Seuraavana päivänä se syötettiin laboratoriopaperikoneeseen lisäten 3 % SiO<sub>2</sub> CS:n painosta laskettuna, heksapiihappona (dinatriumsuolana). Heksapiihapposuolan liuos oli valmistettu liuottamalla saostettua ja pestyä piihappoa vesilasiin suhteessa SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O = 6,0. Heksapiihapon annettiin reagoida sulpun kanssa 40 sekuntia ennen sen laimentamista kiertovedellä.

Sulpusta valui vesi nopeasti viiralla ja kone toimi ilman mitään ongelmia tai keskeytyksiä. Paperi kuivui hyvin nopeasti ja täyteaineen retentioksi arvioitiin 91 %.

|                                                     |                    |                     |
|-----------------------------------------------------|--------------------|---------------------|
| Pinta-alapaino 75 g/m <sup>2</sup>                  | Gurley             | 13 s                |
| Tiheys 780 kg/m <sup>3</sup>                        | Cobb               | 15 g/m <sup>2</sup> |
| Katkeamiskerroin $\sqrt{MS}$ 33 kNm/kg              | Unger b.s./2       | 27 g/m <sup>2</sup> |
| Puhkeamiskerroin 2,0 Nm/kg                          | Valkoisuus b.s/s   | 77 %                |
| Repeämiskerroin $\sqrt{MS}$ 5,5 Nm <sup>2</sup> /kg | Opasiteetti        | 92 %                |
| Katkeamisvenymä $\sqrt{MS}$ 2,5 %                   | Täyteainepitoisuus | 45 %                |
| Dennison-vaha-arvo molemmin puolin/2                | 16                 |                     |

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä amfoteerisen sideapuaineen valmistamiseksi ja modifioimiseksi, joka olennaisesti perustuu kationiselle tärkkelykselle ja jota käytetään paperinvalmistusmenetelmän märkäässä lisäaineena, t u n n e t t u seuraavista vaiheista:

a) valmistetaan amfoteerinen limamainen seos saattamalla 100 osaa jotakin kationista tärkkelystä, jonka substituutioaste on alhainen, 0,02-0,10, reagoimaan vedessä turvotetussa tilassa 1-8 osan kanssa jotakin anionista lineaarista (ei-tärkkelys)-polymeeria, jonka substituutioaste on korkea, 0,5-1,0, hydratoiduksi, mutta olennaisesti liukenemattomaksi, veteen suspendoiduksi limaseokseksi - primäärirakenteeksi,

b) valmistetaan limalla päällystetty rakenne täyteainehiukkasista ja/tai selluloosakuiduista sekoittamalla täyteainehiukkas- ja/tai kuituliete kohdan a) mukaisen veteen suspendoidun seoksen kanssa - sekundäärirakenteeksi,

c) kohdan b) mukainen limapäällyste reorganisoidaan vähemmän hydratoiduksi ja mekaanisesti lujaksi geelipäällysteeksi lisäämällä siihen kolloidaalinen liuos polymeerimikrohiukkasia, jotka koostuvat jostakin polypiihaposta, jossa on 5-50  $\text{SiO}_2$ -yksikköä polymeeria kohti tai jostakin polyaluminiumoksiyhdisteestä (emäksisestä Al-yhdisteestä), jossa Al-valenssit on osaksi neutraloitu ja korvattu oksisilloilla (-O-ryhmillä) - tertiäärirakenteeksi,

d) kohdan c) mukaan saatu geelipäällysteinen täyteaine/kuiturakenne käsitellään paperinvalmistussulppuna tai sen osana.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheen a) mukainen primääri limarakenne koostuu jonkin kationisen tärkkelyksen, CS, jonka substituutioaste on 0,02-0,05 kvaternoitua aminoryhmää glukosiyksikköä kohti, ja karboksimeetyyliselluloosan, CMC, jonka substituutioaste on 0,50-0,90, reaktiotuotteesta reaktiossa, jossa 1-5 osaa CMC reagoi 100 osan kanssa CS.

3. Patenttivaatimuksen 1 ja 2 mukainen menetelmä, t u n -  
n e t t u siitä, että vaiheen a) mukainen primääri limara-  
kenne koostuu kationisen tärkkelyksen CS, jonka substituu-  
tioaste on 0,02-0,05 kvaternoitua aminoryhmää glukosiyksik-  
köä kohti, ja seuraavaan ryhmään kuuluvan anionisen polyme-  
erin tai niiden seoksen, mukaanluettuna CMC, reaktiotuottes-  
ta, joka ryhmä käsittää seuraavat jäsenet, joita on läsnä  
seuraavin määrin:

|                                       |                       |
|---------------------------------------|-----------------------|
| algiinihappo (polyuronihappo), DS = 1 | 1-8 osaa/100 osaa CS  |
| polyakryylihappo, DS = 1              | 1-2 osaa/100 osaa CS  |
| tri-tetra-piihappo, DS = 0,5-0,7      | 1-6 osaa/100 osaa CS, |

joka primääri limarakenne ensiksi saatetaan kosketukseen  
täyteaineiden ja/tai kuitujen kanssa päällysteen muodosta-  
miseksi niille vaiheen b) mukaisesti ja toiseksi reorgani-  
soidaan vaiheen c) mukaisesti lujaksi rakenteeksi lisää-  
mällä siihen polypiihapon ja/tai polyaluminiumoksiyhdis-  
teiden polymeeristen mikrohiukkasten kolloidaalista liuosta.

4. Patenttivaatimusten 1-3 mukainen menetelmä, t u n -  
n e t t u siitä, että sekundäärirakenne koostuu kaoliini-  
täyteaineesta, liitutäyteaineesta, selluloosakuiduista mu-  
kaanluettuna puuhioke ja toisluokkaiset kuidut, jotka on  
päällystetty primäärillä limarakenteella määrin 2-20 % kui-  
vaa painoa täyteaineen painosta laskettuna tai 1-8 % kuitu-  
jen painosta laskettuna, ja että mainittu sekundääriraken-  
ne reorganisoidaan lisäämällä polypiihapon tai polyaluminium-  
oksiyhdisteiden polymeeristen mikrohiukkasten kolloidaalis-  
ta liuosta.

5. Patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, t u n -  
n e t t u siitä, että sekundäärin päällystetyn rakenteen  
reorganisaatio saadaan aikaan lisäämällä polypiihapon (mik-  
rohiukkasten) kolloidaalista liuosta, jonka polymerisaatio-  
aste on 5-50 ( $\text{SiO}_2$ -yksiköitä polymeeriä kohti) määrä, joka  
on pienempi kuin 10 % ja mieluummin 1 % ja 5 % välillä las-  
kettuna  $\text{SiO}_2$ :na käytetyn CS:n painosta.

6. Patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, t u n -  
n e t t u siitä, että sekundäärin päällystetyn rakenteen  
reorganisaatio saadaan aikaan lisäämällä polyaluminiumoksi-  
yhdisteiden (mikrohiukkasten) kolloidaalista liuosta, jossa  
Al-valenssit on osaksi neutraloitu ainakin noin yhdeltä kolmasosal-  
taan, niin että jäljelle jää  $X_2Al-O$ -polymeeriyksikkö, jossa  
X tarkoittaa jonkin vahvan hapon valenssia, jota polyalumi-  
nium-oksiyhdistettä lisätään määrä, joka on pienempi kuin  
10 % ja mieluummin 1 % ja 5 % välillä laskettuna  $Al_2O_3$ :na  
käytetyn CS:n painosta.

7. Patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, t u n -  
n e t t u siitä, että polyaluminiumoksiyhdiste koostuu  
sitruunahapon kanssa muodostuneesta kompleksista, jorka  
likimääräinen yksikkökaava täysin hydratoidussa muodossa on  
 $Al_4(OH)_8Ci^{2+} \cdot SO_4^{2-}$  tai vastaavassa vedettömässä muodossa  
 $Al_4O_4Ci_2^{2+} \cdot SO_4^{2-}$ , jossa Ci on sitruunahappoekvivalentti.

8. Patenttivaatimusten 1-7 mukainen menetelmä, t u n -  
n e t t u siitä, että sekundäärin rakenteen reorganisaatio  
suoritetaan kahdessa vaiheessa eri kolloidien avulla, niin  
että ensimmäinen vaihe suoritetaan sekundäärin rakenteen  
suurella konsentraatiossa polypiihapon kolloidaalisen liuok-  
sen avulla ja toinen vaihe suoritetaan laimeassa sulpuissa  
(ennen perälaatikkoa) polyaluminiumoksiyhdisteiden kolloi-  
daalisen liuoksen avulla, tai päinvastaisessa järjestykses-  
sä niin, että aluminiumoksiyhdiste lisätään vaiheessa 1 ja  
piihappopolymeeri vaiheessa 2, joita kolloidaalisia liuok-  
sia lisätään määrät, jotka vastaavat 1-5 % laskettuina  
 $SiO_2+Al_2O_3$ :na käytetyn CS:n painosta.

9. Menetelmä paperin valmistamiseksi, t u n n e t t u  
siitä, että valmistetaan amfoteerinen limaseos saattamalla  
kationinen tärkkelys, CS, jonka substituoitumisaste on  
0,02-0,05 (kvaternoituja aminoryhmiä glukosiyksikköä  
kohti) reagoimaan karboksimeetyyliselluloosan, CMC, kanssa,

jonka substituoitumisaste on 0,05-0,90, käyttäen 1-5 osaa CMC 100 osaa CS kohti, hydratoiduksi, mutta pääasiassa liu-  
kenemattomaksi seokseksi, joka on suspendoitu veteen, ja  
lisätään tämä limaseos paperimassaan, joka muodostuu sellu-  
loosakuiduista ja/tai täyteaineista, ennen paperin muodos-  
tusta.

10. Paperinvalmistuksessa käytettäväksi tarkoitettu tuoteyh-  
distelmä, t u n n e t t u siitä, että se koostuu kuivasta seok-  
sesta kationista tärkkelystä, jonka DS = 0,02-0,05 ja CMC:aa,  
jonka DS = 0,50-0,90 ja/tai algiinihapon natriumsuolaa, jonka  
DS = 1,0, määrin, joka vastaa 1-5 osaa anionista komponenttia  
tai komponentteja kationisen tärkkelyksen 100 osaa kohti.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning och modifiering av ett amfoteriskt bindehjälpmedel som huvudsakligen baserar sig på katjonisk stärkelse och som används som tillsatsämne i våtändan av ett pappersframställningsförfarande, k ä n n e t e c k n a t av följande steg:

- a) den amfoteriska slemartade kompositionen framställs genom att omsätta 100 delar av en katjonisk stärkelse med en låg substitutionsgrad, 0,02-0,10, i vattensvält tillstånd med 1-8 delar av en anjonisk linjär (icke-stärkelse)-polymer, vars substitutionsgrad är hög, 0,5-1,0, till en hydratiserad, men väsentligen olöslig, i vatten suspenderad slemkomposition - primärstrukturen,
- b) en slembelagd struktur av fyllmedelspartiklar och/eller cellulosa fibrer framställs genom att blanda fyllmedelspartikel- och/eller fibersuspensionen med den vattensuspenderade kompositionen enligt punkt a) till sekundärstrukturen,
- c) slembeläggningen enligt punkt b) reorganiseras till en mindre hydratiserad och mekaniskt hållfast gelbeläggning genom att tillsätta en kolloidal lösning av polymer-mikropartiklar bestående av en polykiselsyra innehållande 5-50  $\text{SiO}_2$ -enheter per polymer eller av en polyaluminiumoxiförening (basisk Al-förening), i vilken Al-valenserna delvis neutraliserats och ersatts med oxibryggor (-O-grupper) till tertiärstrukturen,
- d) den gelbelagda fyllmedel/fiberstrukturen enligt punkt c) behandlas som en pappersframställningssuspension eller en del därav.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att den primära slemstrukturen enligt steg a) består av en reaktionsprodukt av en katjonisk stärkelse, CS, vars substitutionsgrad är 0,02-0,05 kvaterniserade aminogrunder per glukosenhet, och en karboximetylcellulosa, CMC, vars substitutionsgrad är 0,50-0,90, i en reaktion, vid vilken 1-5 delar CMC reagerar med 100 delar CS.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 och 2, k ä n n e t e c k n a t av att den primära slemstrukturen enligt steg a) består av en reaktionsprodukt av en katjonisk stärkelse CS, vars substitutionsgrad är 0,02-0,05 kvaterniserade aminogrunder per glukosenhet, och en till följande grupp hörande anjonisk polymer

eller en blandning därav, CMC inberäknad, vilken grupp omfattar följande komponenter närvarande i följande mängder:

alginsyra (polyuronsyra), DS = 1      1-8 delar/100 delar CS

polyakrylsyra, DS = 1      1-2 delar/100 delar CS

tri-tetra-kiselsyra, DS = 0,5-0,7      1-6 delar/100 delar CS,

vilken primära slemstruktur först bringas i kontakt med fyllmedel och/eller fibrer för bildande av en beläggning på dem

enligt steg b) och därefter reorganiseras enligt steg c) till en hållfast struktur genom att därtill sätta en kolloidal lösning av polymera mikropartiklar av polykiselsyra och/eller polyaluminiumoxiföreningar.

4.    Förfarande enligt patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t av att sekundärstrukturen består av kaolinfyllmedel, kritfyllmedel, cellulosafibrer slipmassa och sekundärfibrer inberäknade, som är belagda med primär slemstruktur i en mängd på 2-20 % torrsvikt beräknad på fyllmedelvikten eller 1-8 % beräknad på fibrernas vikt, och att nämnda sekundärstruktur reorganiseras genom tillsats av kolloidal lösning av polymera mikropartiklar av polykiselsyra eller polyaluminiumoxiföreningar.

5.    Förfarande enligt patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t av att reorganiseringen av den sekundära belagda strukturen åstadkoms genom att tillsätta en kolloidal lösning av polykiselsyra (mikropartiklar), vars polymerisationsgrad är 5-50 ( $\text{SiO}_2$ -enheter per polymer) i en mängd som är mindre än 10 % och lämpligen 1-5 % beräknad som  $\text{SiO}_2$  på vikten av använd CS-mängd.

6.    Förfarande enligt patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t av att reorganiseringen av den sekundära belagda strukturen åstadkoms genom att tillsätta en kolloidal lösning av polyaluminiumoxiföreningar (mikropartiklar), i vilken Al-valenserna delvis neutraliserats till minst en tredjedel, så att det kvarblir en  $\text{X}_2\text{Al-O}$ -polymerenhet, i vilken X betecknar en valens av någon stark syra, vilken polyaluminiumoxiförening tillförs i en mängd mindre än 10 % och lämpligen 1-5 % beräknad som  $\text{Al}_2\text{O}_3$  på vikten av använd CS-mängd.

7. Förfarande enligt patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k - n a t av att polyaluminiumoxiföreningen består av ett komplex bildat med citronsyra, vars approximativa enhetsformel i helt hydratiserad form är  $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Ci}^{2+} \cdot \text{SO}_4^{2-}$  eller i motsvarande vattenfria form  $\text{Al}_4\text{O}_4\text{Ci}_2^{2+} \cdot \text{SO}_4^{2-}$ , i vilken Ci är en citronsyra-ekvivalent.

8. Förfarande enligt patentkraven 1-7, k ä n n e t e c k n a t av att reorganiseringen av den sekundära strukturen utförs i två steg med olika kolloider, så att det första steget utförs vid den höga koncentrationen av den sekundära strukturen med en kolloidal lösning av polykiselsyra och det andra steget utförs i en utspädd suspension (före inloppslådan) med en kolloidal lösning av polyaluminiumoxiföreningar, eller i motsatt ordning så, att aluminiumoxiföreningen tillförs i steg 1 och kiselsyra-polymeren i steg 2, varvid de kolloidala lösningarna tillsätts i mängder motsvarande 1-5 % beräknade som  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  på vikten av den använda CS-mängden.

9. Förfarande för framställning av papper, k ä n n e t e c k - n a t av att en amfoter slemblandning framställs genom att omsätta katjonisk stärkelse, CS, med en substitutionsgrad på 0,02-0,05 (kvaterniserade aminogrupeer per glukosenhet) med karboximetylcellulosa, CMC, med substitutionsgraden 0,05-0,90, medelst användning av 1-5 delar CMC per 100 delar CS, till en hydratiserad men huvudsakligen olöslig blandning som är suspenderad i vatten och att denna slemblandning tillförs till pappersmassa bestående av cellulosafibrer och/eller fyllmedel innan pappret formas.

10. Produktkombination avsedd att användas vid pappersframställning, k ä n n e t e c k n a d av att den består av en torrblandning av katjonstärkelse vars DS = 0,02-0,05 och CMC, vars DS = 0,50-0,90 och/eller natriumsaltet av alginsyra, vars DS = 1,0, i en mängd motsvarande 1-5 delar anjonisk komponent eller komponenter per 100 delar katjonisk stärkelse.

#### Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Ruotsi-Sverige(SE) 177 927 (55 c 2).