FI000094358B

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 94358

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 25 08 1995

(51) Kv.lk.6 - Int.cl.6

C 08L 33/26, D 21H 17/45, C 02F 1/56
// (C 08L 33/26, 79:00)

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 880582

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 09.02.88

(24) Alkupäivä - Löpdag 09.02.88

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 12.08.88

(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 15.05.95

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

11.02.87 DE 3704173 P

(71) Hakija - Sökande

1. **Wolff Walsrode AG**, 3030 Walsrode, BRD, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Behn, Rudolf**, Birkenweg 18, 3030 Walsrode, BRD, (DE)
2. **Böhmer, Branislav**, Moorstrasse 45, 3030 Walsrode, BRD, (DE)
3. **Hoppe, Lutz**, Am Badeteich 8, 3030 Walsrode, BRD, (DE)
4. **Szablikowski, Klaus**, Claudiusstrasse 5, 3030 Walsrode, BRD, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: **Oy Kolster Ab**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Paperinvalmistuksessa käytettävät uudet valmisteet
Nya preparat för framställning av papper

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE A 2552014 (C 08L 33/26)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee paperinvalmistuksessa retentioaineiksi soveltuvia valmisteita, jotka sisältävät kationista polyakryyliamidia, jossa on toistuvia dialkyyliaminoalkyyliakryyliamidiyksiköitä, ja polyamidiamiinia ja/tai polyamiinia.

Uppfinningen avser i pappersframställningen som retentionsmedel lämpliga produkter, vilka innehåller en katjonisk polyakrylamid med återkommande dialkylaminoalkylakrylamidenheter och en polyamidamin och/eller polyamin.

Paperinvalmistuksessa käytettävät uudet valmisteet

Esillä oleva keksintö koskee uusia valmisteita käytettäviksi kuitujen, täyteaineiden ja pigmenttien retention kohottamiseksi paperinvalmistuksessa ja suotautuvuuden edistämiseksi paperinvalmistuksessa sekä flokkulointiaineina paperinvalmistuksen jätevesien käsittelyyn.

Additio- ja kondensaatiotuotteita, jotka perustuvat polyetyleeni-imiiniin, polyamiiniin, polyamidiamiiniin ja niiden modifikaatioihin amiinisten esituotteiden kanssa, joihin tuotteisiin on oksastettu etyyli-imiiniä ja verkkouttaja-aineita, on kuvattu esim. seuraavissa julkaisuissa: DE-kuulutusjulkaisut 1 546 290, 1 802 435, US-patenttijulkaisu 3 575 797, DE-hakemusjulkaisu 2 162 567, DE-kuulutusjulkaisu 2 127 082, DE-hakemusjulkaisut 2 255 586, 2 244 513, 2 434 816, 2 515 760, 2 436 386, DE-patenttijulkaisu 1 771 814, FR-patenttijulkaisu 2 094 645, DE-patenttijulkaisut 2 353 430, 2 502 874, 2 538 745, EP-patenttijulkaisut 0 000 714, 0 033 104, 0 025 515, 0 002 474, 0 074 558, DE-hakemusjulkaisut 3 137 040, 3 413 567 ja 3 421 557.

Vaikka edellä mainituissa julkaisuissa kuvatuilla kondensaatiotuotteilla on hyvä tai erittäin hyvä suotautumista edistävä vaikutus ja selvästi parantunut täyteaineiden, pigmenttien ja hienokuitujen retentio paperinvalmistuksessa ja samalla vedentarvetta tai muodostuneen jäteveden määrää vähentävä vaikutus, niin käytännössä näillä tuotteilla saadut tulokset retention suhteen ovat olleet heikkoja.

Useissa paperinvalmistuksissa tätä retention puutetta on pyritty parantamaan lisäämällä toiseen tuoteluokkaan kuuluvia tuotteita. Siten esim. julkaisuista DE-A 3 027 126, DE-A 3 529 585, EP-A 0 068 225 ja EP-A 0 176 757 tunnetaan kationisia polyakryyliamideja, joita voidaan paperinvalmistuksessa käyttää ennen kaikkea sil-

loin, kun kyseessä on hienokuitujen, täyteaineiden ja/tai pigmenttien retention parantaminen. Nämä aineet ovat yleisesti tunnettuja flokkulointiaineita. Niillä on korkeasta molekyylipainosta johtuen paperinvalmistuksessa usein häiritsevä, liian korkea täyte- ja hienoaineiden retentio. Tuloksena on tällöin liian vähäinen opasiteetti, liian korkea pilvisyys (läpinäkyvyys), arkinmuodostuksen huononeminen ja usein muodostuneen paperiarkin vähäinen lujuus. Kationisia polyakryyliamideja käytetään pääasiassa jauhe- tai emulsiomuodossa. Joitakin harvoja kationisia polyakryyliamideja on tarjolla myös laimeina liuoksina.

Jauheen tai emulsion muodossa olevien kationisten polyakryyliamidituotteiden eräänä haittana käytännössä on teknisesti suuri käyttömäärä, kun tällaisia tuotteita lisätään paperimassaan hallitusti.

US-patenttijulkaisusta 3 323 979, EP-patenttijulkaisusta 0 155 503, DE-hakemusjulkaisuista 2 098 664, 2 054 523 ja 2 156 858 tunnetaan kationisia liuoksen muodossa olevia polyakryyliamidituotteita, jotka on valmistettu esim. tunnetulla Mannich-emäsreaktiolla polyakryyliamideista ja joita voidaan käyttää paperiteollisuudessa. Haluttu suotautuvuuden paraneminen ja samanaikainen retention paraneminen paperinvalmistuksen määrätyissä olosuhteissa voidaan tunnetuilla valmisteilla tässäkin saavuttaa vain vaikeasti.

Parannusta on tällöin saatu ns. dual-systeemeillä. Tällaiset systeemit, joita sen lisäksi, että niitä on kuvattu ammattikirjallisuudessa, kuten esim. julkaisussa "Das Papier", 32 (1978), nro 10A, sivulta 25 lähtien, on niitä myös sovellettu käytäntöön, koostuvat kahdesta tuotteesta, joiden ionivaraukset ovat erilaiset, so vastakkaiset. Niissä käytetään ei-ionisia, pääasiassa kuitenkin anionisia polyakryyliamideja yhdessä kationisten polyetyleeniamiinien tai polyaminoamidien kanssa.

Kahden erilaisen tuotteen varastointi, käsittely, käyttövalmiiksi saattaminen ja annostus paperikoneisiin on hankalaa. Molempien tuotteiden annostus paperinvalmistuksessa on säädettävä tapahtumaan tarkasti peräkkäin. Jotta mainittujen tuotteiden erilainen ionivaraus ei johtaisi ennenaikaiseen varausneutralointiin jo ennen arkinmuodostusta, josta aiheutuu vähentynyt teho, yli- ja aliannostusta on vältettävä.

Lisäksi edellä mainittuja tuotteita on lisättävä paperimassaan erikseen, koska yhdistelmänä ne muodostavat pysymättömiä liuoksia. Kationiaktiivisia ja anioniaktiivisia tuotteita sekoitettaessa niiden yhteensopimattomuus ja varausten kumoutuminen aiheuttavat faasien erottumista, samennusta, saostumista ja geeliytymistä, jotka estävät tuotteiden yhteislisäyksen.

Dual-systeemien vaihtoehtona voitaisiin kationisia polyakryyliamideja ja kationisia polyetyleeni-imiinejä ja/tai polyaminoamideja käyttää päällystettyinä. Tätä tuoteyhdistelmää alan kirjallisuus, esim. "Wochenblatt für Papierfabrikation" 11/12 (1977), sivulta 397 lähtien, piti vähemmän tehokkaana ja siten vähemmän suositeltavana.

DE-hakemusjulkaisussa 2 552 014 on kuvattu vesiöljyssä-dispersioita, jotka sisältävät akryyliamidista ja akryylihapon ja aminoalkoholien estereistä ja polyalkyleeni-imiineistä koostuvia kationisia kopolymeereja, alkyleeni-imiini-epikloorihydriinihartseja, polyamidiamiineja tai alkyleeni-imiinien ja aminopolyamidien reaktiotuotteita ja joita voidaan käyttää paperinvalmistuksessa.

Keksintö perustui tehtävään saada aikaan paperinvalmistuksessa parantunut ja ennen kaikkea säädettävissä oleva retentio ja samalla hyvä suotautuvuus. Lisäksi keksinnön kohteena oli sellaisen valmisteen kehittäminen, jonka käsittely on yksinkertaista (ilman suuria teknisiä vaikeuksia).

Keksinnön tarkoituksena oli lisäksi kehittää tuote, joka on stabiilin vesiliuoksen muodossa ja joka siten ei aiheuta paperitehtaan veden kiertokulkuun ylimääräistä kuormitusta lisäaineiden, kuten esim. emulgointiaineiden, hiilivety-yhdisteiden, formaldehydin tai sitoutumattomien amiinien muodossa.

Nyt on keksitty paperinvalmistuksessa käytettävä valmiste, joka sisältää kationista polyakryyliamidi C:tä ja ainakin yhtä muuta polymeeria. Keksinnön mukaisesti tämä valmiste sisältää polymeeripitoisuuden suhteen:

A) ainakin yhtä polyamidiamiinia, edullisesti 25 - 90 paino-%, varsinkin 50 - 90 paino-%, ja/tai

B) vähintään yhtä polyamiinia, varsinkin polyetyleeniimiiniä, edullisesti 25 - 90 paino-%, varsinkin 50 - 90 paino-%, ja

C) vähintään yhtä sellaista kationista polyakryyliamidia, edullisesti 10 - 75 paino-%, varsinkin 10 - 50 paino-%, jossa on toistuvia dimetyyliaminopropyyliakryyliamidiyksiköitä, jotka ovat mahdollisesti kvaternisoituja, jolloin edullisesti 40 - 98 paino-%, varsinkin 70 - 95 paino-% on akryyliamidiyksiköitä ja 2 - 60 paino-%, varsinkin 5 - 30 paino-% on dimetyyliaminopropyyliakryyliamidiyksiköitä. Kationinen polyakryyliamidi C voi lisäksi sisältää muita toistuvia yksiköitä, varsinkin kationisia akryyliamidiestereitä, jotka ovat mahdollisesti kvaternisoituja.

Eräässä erityisen edullisessa suoritusmuodossa edellä esitettyjen polymeerien muodostamassa valmisteessa prosenttiluvut muodostavat yhteensä 100 %.

Keksinnön mukaista valmistetta käytetään edullisesti vesiliukoisessa muodossa.

Keksinnön mukaisiin tarkoituksiin käytettävät polyamidiamiinit ovat edullisesti yhdisteitä, joita saadaan verkkouttamalla polykondensaatteja. Polykondensaatit sisältävät amidi- ja aminoryhmiä, ja niitä saadaan polyalkyleenipolyamiineista, alifaattisista dikarboksyylihapoista

ja mahdollisesti lisäksi kaprolaktaamista. Verkkouttamiseen voidaan käyttää tavallisia polyfunktionaalisia yhdisteitä, kuten esim. epikloorihydriiniä ja dikloorietaania.

Lisäksi on mahdollista modifioida polykondensaatit ennen verkkouttamista reaktiotuotteilla, joita on muodostettu epikloorihydriinin ja trimetyyliamiinin (DE-patenttijulkaisu 2 353 430) reaktiossa, epikloorihydriinin, dimetyyliamiinin ja polyalkyleenipolyamiinin (DE-patenttijulkaisu 2 502 874) reaktiossa ja etyleeni-imiinillä (DE-kuulutusjulkaisu 1 802 435). Tähän yhdisteryhmään kuuluvat myös etyleeni-imiinillä modifioidut polyamidiamiinit, jotka verkkoutetaan etyleeniglykolieetterin ja epihalogeenihydriinin reaktiotuotteen avulla (DE-kuulutusjulkaisu 2 434 816).

Erityisen edullisia polyamidiamiineja ovat esimerkiksi EP-hakemusjulkaisusta 0 000 714 tunnetut polyetyleeniglykoli-polyaminoamidi-kondensaatiotuotteet.

Polyamiineina on edullisesti yhdisteitä, joita saadaan reaktiossa polyalkyleenipolyamiinien (jotka ovat mahdollisesti kvaternisoituja) (EP-patenttijulkaisu 0 005 241) ja amiinien suhteen bifunktionaalisten yhdisteiden kesken (DE-hakemusjulkaisu 2 244 513, GB-patenttijulkaisu 775 721, EP-patenttijulkaisu 0 003 499) amiinifunktion säilyessä.

Erityisen edullisia polyamiineja voidaan valmistaa seuraavien julkaisujen mukaan: DE-A-2 351 754, DE-A-2 802 487 ja DE-A-2 833 654.

Polyamiinit eivät edullisesti sisällä amidiryhmää. Vielä eräässä erityisen edullisessa toteutusmuodossa ainakin yksi kohdassa A tai B ilmoitetuista yhdisteistä on verkkoutettu polyfunktionaalisen verkkouttajan avulla. Erityisen sopivia tällaisia verkkouttajia ovat dihalogeenialkyylit, esim. dikloorietaani, glysidyyliyhdisteet, esim. diglysidyyliftalaatti, halogeenialkyyliepoksidit, esim. epikloorihydriini.

Eräässä edullisessa suoritusmuodossa kohdissa A - C mainittujen polymeerien osuus koko valmisteesta on vähintään 1 paino-%, edullisesti 1 - 25, varsinkin 1 - 15 paino-%.

Keksinnön mukainen valmiste on edullisesti vesiliuos.

Edullisessa suoritusmuodossa keksinnön mukainen valmiste on homogeeninen ja varastointia kestävä polymeerin vesiliuos, jonka viskositeetti 20 °C:ssa on 300 - 10 000 mPa.s ja pH-arvo 4 - 9.

Keksinnön kohteena on lisäksi uusien valmisteiden käyttö täyteaineiden, pigmenttien ja kuitujen retention parantamiseen ja suotautuvuuden edistämiseen paperinvalmistuksessa ja flokkulointiaineina paperinvalmistuksen jätevesien käsittelyssä sedimentaation, flotaation ja suodatuksen avulla.

Erityisen edullisia polyamidiamiineja ja polyamiineja ovat:

A1 EP-patenttijulkaisun 0 000 714 (US-patenttijulkaisu 4 267 059) esimerkin 1 mukaiset,

A2 DE-patenttijulkaisun 2 353 430 (= US-patenttijulkaisu 4 052 259) esimerkin 1 mukaiset,

A3 DE-patenttijulkaisun 2 502 874 (= US-patenttijulkaisu 4 093 605) esimerkin 1 mukaiset,

A4 DE-kuulutusjulkaisun 2 434 816 esimerkin 2 mukaiset,

A5 DE-A-2 802 487:n esimerkin IIa mukaiset,

A6 EP-A-2474:n polyamiini 1.

Keksinnön mukaisia tuotteita valmistetaan edullisesti siten, että kohdassa C mainitun kationisen akryyliamidin vesiliuokseen lisätään kohdassa A ja/tai B mainittujen yhdisteiden vesiliuos. Tätä "homogenointivaihetta" voidaan tukea lämpötilan ja leikkaavien koneikkojen avulla. Tämän jälkeen liuoksen pH-arvo säädetään epäorgaanisella tai orgaanisella hapolla. Sen tulee olla alueella 4 - 9, edullisesti 5 - 7.

Kun tuotteessa A ja/tai B bifunktionaalinen verkkouttaja ei vielä ole täydellisesti reagoinut, on reaktio A:n ja/tai B:n ja C:n kesken tämän verkkouttajan välityksellä mahdollinen.

Uusi, yllättäen homogeeninen tuote, jonka pysyvyys on erittäin hyvä, saa aikaan erityisesti sellaisten paperien valmistuksessa, jotka sisältävät suuria määriä uudelleen kierrätettyjä raaka-aineita ja/tai täyteaineita (kuten esim. kaoliinia tai kalsiumkarbonaattia), täysin odottamattomia selvästi parantuneita retentio- ja suotautuvuusarvoja.

Esimerkki 1

Lämpötilan säätimellä ja potkurisekoittimella varustettuun astiaan lisätään 4 020 g vettä, joka lämmitetään 40 °C:seen.

Vesiastiaan annostetaan tasaisella nopeudella kiinteäaineannostussäiliöstä 100 g rakeista kationista polyakryyliamidi-C:tä, joka sisältää 10 paino-osaa dimetyyliaminopropyyliamidia, samalla sekoittaen kunnes kaikki aines on liuennut.

Tähän polyakryyliamidiliuokseen lisätään noin 30 minuutin kuluessa jatkuvasti 880 g EP-patenttijulkaisun 000 714 esimerkin 1 mukaista 25-paino-%:sta polyamidiamiiniliuosta A, ja seos homogenoidaan sekoittamalla vielä tunnin ajan. Syntyneen polymeeriliuoksen pH-arvo säädetään väkevällä muurahaishapolla 6,4:ksi ja seos jäähdytetään huoneen lämpötilaan samalla koko ajan sekoittaen. Lopputuotteen viskositeetti on 3 200 mPa.s (Rotovisko Haake, 20 °C, D = 2,55 sek^{-1}).

Näin saatu keksinnön mukainen kationinen polymeeriliuos pysyy jopa 12 viikon säilytyksen jälkeen homogeenisena ja varastointikestävänä liuoksena (viskositeetti ei kohoa, ei muodostu erillisiä faaseja eikä saostumia).

Esimerkit 2-16

Menetellään samoin kuin esimerkissä 1 käyttäen taulukossa 1 esitettyjä aineita taulukossa ilmoitettuina määrinä. Esimerkissä 6 dimetyyliaminopropyyliakryyliamidi lisättiin kloorimetyylillä kvaternisoituna (kationisen yhdisteen osuus: 25 paino-osaa). Valmistus tapahtuu samoin kuin esimerkissä 1.

Taulukon 2 viskositeetit ovat esimerkkien 1 - 13 mukaisten käytettyjen kationisten polymeeriliuosten varastointikestävyyden mittana, ja erillisten faasien muodostus tai geeliytyminen osoittaa liuoksen soveltumattomuutta ja homogeenisuus liuoksen soveltuvuutta.

Seuraavien käyttöesimerkkien tarkoituksena on osoittaa keksinnön mukaisesti valmistettujen kationisten polymeeriliuosten parantunut flokkaus- ja retentiovaikutus sekä hyvä suotautuvuutta edistävä vaikutus niitä verrattaessa tunnettuihin tuotteisiin.

Käyttöesimerkeissä käytettyjen polymeeriliuosten konsentraatiot on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 1 - Kationisten polymeeriliuosten koostumus ja valmistusolosuhteet

Esim.	Keksinnön mukainen polyakryyli-amidi tai kaupallinen tuote	Kationisten monomeerien osuus, p-%	Polyamidi-rakeiden lisäys-määrä (g)	Vesimäärä (g)	Polyamidi-amiini/poly-amiini Nro	Määrä (g)	Valmistus-olosuhteet Liuotus- ja homogenoin-tilämpöt. (°C)	Viskositeetti (mPa.s)	pH-arvo
1	P 35 44 909.8	10	100	4 020	A1	880	40	3 200	6,4
2	P 35 44 909.8	10	100	3 230	A1	1 670	30	3 500	5,9
3	P 35 44 909.8	45	100	3230	A1	1 670	20	874	6,3
4	P 35 44 909.8	5	100	4 020	A1	880	30	3 150	6,5
5	P 35 44 909.8	15	100	3 230	A1	1 670	25	2 849	6,3
6	P 35 44 909.8	25	100	4 020	A1	880	30	1 112	6,6
7	P 35 44 909.8	10	100	4 020	A2	880	30	3 076	5,8
8	P 35 44 909.8	10	100	4 020	A3	880	30	3 237	6,2
9	P 35 44 909.8	10	100	3 230	A4	1 670	30	3 312	6,4
10	P 35 44 909.8	10	100	3 230	A5	1 670	30	3 294	6,2
11	P 35 44 909.8	10	100	3 230	A6	1 670	30	3 391	6,3
13	Praestol 322K®		100	4 020	A1	880	30	407	6,2
14	Praestol 333K®		100	3 230	A1	1 670	30	487	6,3
15	Sursolan K 12 L®	Käytettiin 3,330 g 3-%:ista liuosta			A1	1 670	30	190	6,4
16	Separan CP 35®	Käytettiin 3,330 g 3-%:ista liuosta			A1	1 670	30	1 300	6,5

Praestol® = firman Stockhausen rekisteröity tavaramerkki, polyakryyliamidi
Sursolan® = firman BASF rekisteröity tavaramerkki, polyakryyliamidi
Separan® = firman Dow Chem. rekisteröity tavaramerkki, polyakryyliamidi

94358

Taulukko 2 - Kationisten polymeeriliuosten varastointikestävyys ja soveltuvuus

Esim.	Ulkonäkö ja tila 1 viikon (20°C) varastoinnin jälkeen	Viskositeetti (mPa·s)	Ulkonäkö ja tila 12 viikon varastoinnin (20°C) jälkeen	Viskositeetti (mPa·s)
1	Lähes väritön ja homogeeninen liuos (ei faasinmuodostusta)	3 200	Lähes väritön ja homogeeninen liuos (ei faasinmuodostusta)	3 109
2	-"-	3 495	-"-	3 410
3	-"-	869	-"-	831
4	-"-	3 145	-"-	3 028
5	-"-	2 841	-"-	2 831
6	-"-	1 098	-"-	1 040
7	-"-	3 078	-"-	3 001
8	-"-	3 212	-"-	3 129
9	-"-	3 304	-"-	3 208
10	vaaleanruskea ja homogeeninen liuos	3 284	vaaleanruskea ja homogeeninen liuos	3 146
11	ruskea ja homogeeninen liuos	3 375	ruskea ja homogeeninen liuos	3 258
13	sakkaa ja faasinmuodostus	ei voida mitata	sakkaa ja faasinmuodostus	ei voida mitata
14	-"-	-"-	-"-	-"-
15	-"-	-"-	-"-	-"-
16	geelinmuodostus	-"-	geelinmuodostus	-"-

Flokkausvaikutuksen määrittäminen

Keksinnön mukaisten esimerkkien 1 - 12 mukaisesti valmistettujen tuotteiden ja kaupallisia vertailutuotteita käyttämällä valmistettujen tuotteiden flokkausvaikutuksen määrittämiseen käytettiin kaoliinia (firma W. Prim, Bielefeld, tyyppi 23/163), joka on alan ammatti-ihmiselle tunnettu paperin valmistuksen täyteaine (katso taulukko 3), ja siitä valmistettiin vesisuspensio. Tätä kaoliinisuspensiota käytettiin, koska se on ominaisuuksiltaan lähellä paperimassa/jätevesisuspensiota.

Kaoliinisuspensio valmistettiin 500 ml:n ravistusmittalasiin, jonka sisäläpimitta oli 45 mm, ravistelemalla 15 g kaoliinia litraan vettä ja säätämällä pH-arvo kloorivetyhapolla 6,5:ksi. Tähän suspensioon lisättiin 0,1 paino-% tai 0,2 paino-% (kaoliinin kiintoainepainoa kohti) erilaisia retentioaineliuoksia. Mittalasia ravisteltiin 6 kertaa ja 1 minuutin laskeutumis- ja flokkulointiajan jälkeen mitattiin flokkuloituneen kaoliinisaostuman korkeus ml:na.

Flokkulointiaine on sitä tehokkaampi, mitä alempi saostuman korkeus ml:na on ja mitä kirkkaampi vesikerros on flokkuloituneen kaoliinin yläpuolella.

Tästä syystä 2 minuutin seisonta-ajan jälkeen flokkuloituneen osan yläpuolella olevan vesikerroksen sameusaste arvioitiin silmämääräisesti käyttäen asteikkoa samea, lievästi samea ja kirkas.

Vertailuesimerkeissä käytettiin seuraavia retentioaineita:

Vertailuesimerkki	Koostumus
V0	ei retentioainetta
V1	DE-patenttijulkaisun 2 353 430 esimerkin 1 tuote
V2	DE-patenttijulkaisun 2 502 874 esimerkin 1 tuote
V3	EP-patenttijulkaisun 714 esimerkin 1 tuote
V4	DE-kuulututsjulkaisun 2 434 816 esimerkin 2 tuote
V5	DE-hakemusjulkaisun 2 802 487 esimerkin IIa tuote
V6	EP-hakemusjulkaisun 2 474 polyamiini 1

Kokeiden tulokset nähdään yhteenvetona taulukossa 3.

Taulukko 3 - Vesipitoisen kiintoainesuspension (15 g kaoliinia/l vettä) flokkaus-ominaisuuksien määrittäminen

Esimerkki	Polymeeriliuosten ja vertailutuotteiden konsentraatio (paino-%)	Kaoliinisaostuman korkeus 1 minuutin sedimentaatioajan kuluttua (ml), kun retentioainelisäys on		Flokkuloituneen kaoliinin päällä olevan veden silmämääräisesti arvioitu kirkas kerros 2 minuutin sedimentaatioajan kuluttua (luvut tarkoittavat retentioaineen lisäysmäärää paino-%:na)		
		0,10 paino-%	0,20 paino-%	Samea	Lievästi samea	Kirkas
		130	85	-	0,10	0,20
1	6	190	105	-	0,10	0,20
2	10	196	114	-	0,10	0,20
3	10	148	102	-	0,10	0,20
4	6	187	103	-	0,10	0,20
5	10	123	81	-	0,10	0,20
6	6	133	89	-	0,10	0,20
7	6	132	86	-	0,10	0,20
8	6	199	118	-	0,10	0,20
9	10	201	119	-	0,10	0,20
10	10	197	115	-	0,10	0,20
11	10					
		450		samea		
V0		302	227	0,10	0,20	-
V1	25	307	231	0,10	0,20	-
V2	25	296	221	0,10	0,20	-
V3	24	310	242	0,10	0,20	-
V4	24	311	244	0,10	0,20	-
V5	35	305	228	0,10	0,20	-
V6	34					

94358

Täyteaineretention määrittäminen

Täyteaineretention karakterisointi tapahtuu määrittämällä tuhkapitoisuus paperiarkeista, jotka on valmistettu Rapid-Köthen-laitteella Verein der Zellstoff-und Papierchemiker und Ingenieure -yhdistyksen ohjelehden V/8/57 (aikaisempi ohjelehti 108) mukaisesti.

Käytettyjen paperiarkkien koostumus oli seuraava:
80 % valkaistua sulfiittimassaa (27 °SR)
15 % China-Clay
5 % titaanidioksidia

Käytetyn paperimassasuspension pH-arvo säädettiin alunalla 6,5:ksi. Kuitususpensioon lisättiin kaikissa esimerkeissä retentioaineeksi 0,20 paino-% taulukossa 3 esitettyjä liuoksia (paperikuitujen kuivapainon suhteen).

Valmistetuista paperiarkeista saadut tuhkapitoisuudet on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4

Täyteaineretentio

Esimerkki	Tuhkapitoisuus (paino-%)
1	10,8
2	9,9
3	9,6
4	10,2
5	9,8
6	10,4
7	10,5
8	10,6
9	9,5
10	9,4
11	9,6
Vertailuesimerkki	
V0	6,1
V1	7,5
V2	7,6
V3	8,1
V4	7,4
V5	7,5
V6	7,9

Suotautuvuuden määrittäminen

Jauhatusasteen aleneminen °SR:na on mittana kuitususpension suotavuudesta. Se saadaan Verein der Zellstoff- und Papierchemiker und Ingenieure -yhdistyksen ohjelehden 107 ohjeen mukaan.

Keksinnön mukaisia tuotteita ja vertailutuotteita lisätään vesiliuoksen muodossa (konsentraatiotiedot taulukossa 5) retentioaineeksi sanomalehtipaperimassasuspensioon. Kuitukonsentraatio on 2 g/l. Retentioainelisäys on 0,1 ja 0,3 paino-% kuivan paperin suhteen.

Sanomalehtipaperimassasuspensio valmistetaan mekaanisesti kuiduttamalla kaupallista sanomalehtipaperia ja sen jälkeen hienontamalla tasaiseksi kuitususpensioksi hajottimessa (firman Gockel & Co. GmbH, München, tyyppi Mark 3). Mittauksia varten pH-arvo säädettiin 6,5:ksi tai 4,8:ksi 1-paino-%:sella rikkihappo aluminiumsulfaattiliuoksella (painosuhde 1:1).

Taulukko 5

Sanomalehtipaperisuspension suotautuvuuden määrittäminen jauhatusasteen alenemisen avulla (°SR)

Esim.	Jauhatusaste (°SR) polymeeriliuoksen lisäyksen (paino-%) jälkeen			
	pH-arvossa 6,5		pH-arvossa 4,8	
	0,1	0,3	0,1	0,3
1	34	24	39	28
2	32	23	33	25
3	33	23	34	26
4	36	26	40	30
5	32	22	32	24
6	33	23	39	29
7	35	25	40	31
8	35	26	41	30
9	34	25	40	32
10	34	24	40	31
11	33	22	39	29
Vertailuesimerkki				
V1	38	28	45	39
V2	38	28	46	40
V3	37	27	42	36
V4	37	27	45	40
V5	38	29	46	41
V6	36	27	47	42
V0	59		63	

Patenttivaatimukset

1. Paperinvalmistukseen soveltuva valmiste, joka on homogeeninen, varastointia kestävä vesiliuos ja joka sisältää kationista polyakryyliamidi C:tä ja ainakin yhtä muuta polymeeria, t u n n e t t u siitä, että se sisältää:

A) 25 - 90 paino-% polymeeripitoisuudesta laskettuna ainakin yhtä polyamidiamiinia ja/tai

B) 25 - 90 paino-% polymeeripitoisuudesta laskettuna ainakin yhtä polyamiinia ja

C) 10 - 75 paino-% polymeeripitoisuudesta laskettuna ainakin yhtä kationista polyakryyliamidia, joka sisältää 40 - 98 paino-% akryyliamidia ja 2 - 60 paino-% dimetyyliaminopropyyliakryyliamidia tai sen kvaternisoitua tuotetta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että polyamidiamiini A valmistetaan verkkouttamalla polyfunktionaalisilla yhdisteillä polykondensaatiotuotteita, jotka on muodostettu polyalkyleenipolyamiineista, alifaattisista dikarboksyylihapoista ja mahdollisesti kaprolaktaamista.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että polyamiini valmistetaan sellaisten polyalkyleenipolyamiinien reaktiossa, jotka ovat mahdollisesti kvaternisoituja, amiinien suhteen bifunktionaalisten yhdisteiden kanssa.

4. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että polyamidiamiini A on modifioitu etyleeni-imiinillä tai amiinipitoisella yhdisteellä.

5. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että vähintään toinen komponenteista A ja B on verkkoutettu verkkouttajalla.

6. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että polymeerien

A-C pitoisuus valmisteen koko painosta on vähintään 1 paino-%.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että liuoksen viskositeetti 20 °C:ssa on 300 - 10 000 mPa.s ja pH-arvo on 4 - 9.

8. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukaisen valmisteen käyttö paperinvalmistuksessa ja jätevesien käsittelyssä.

Patentkrav

1. Produkt för papperstillverkning, som är en homogen, lagringsbeständig vattenlösning och som innehåller en katjonisk polyakrylamid C och minst en annan polymer, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller:
A) 25 - 90 vikt-% beräknat på polymerhalten av minst en polyamidamin och/eller
B) 25 - 90 vikt-% beräknat på polymerhalten av minst en polyamin och
C) 10 - 75 vikt-% beräknat på polymerhalten av minst en katjonisk polyakrylamid, som innehåller 40 - 98 vikt-% akrylamid och 2 - 60 vikt-% dimetylaminopropylakrylamid eller dess kvaterniserade produkt.

2. Produkt enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att polyamidaminen A framställs genom tvärbindning av polykondensationsprodukter, som har bildats från polyalkylenpolyaminer, alifatiska dikarboxylsyror och eventuellt kaprolaktam, med mångfunktionella föreningar.

3. Produkt enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att polyaminen framställs i en reaktion av polyalkylenpolyaminer, som eventuellt är kvaterniserade, med i förhållande till aminer bifunktionella föreningar.

4. Produkt enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att polyamidaminen A är modifierad med etylenimin eller en aminhaltig förening.

5. Produkt enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att minst en av komponenterna A och B är tvärbunden med ett tvärbindningsmedel.

6. Produkt enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att halten av polymerer A - C är minst 1 vikt-% beräknat på produktens totala vikt.

7. Produkt enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att lösningens viskositet vid 20 °C är 300 - 10000 mPa.s och pH-värde 4 - 9.

8. Användning av en produkt enligt något av de föregående patentkraven vid papperstillverkning och behandling av avloppsvatten.