



FI000091007B

**(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT**

91007

C (45) Patentti myöntöty
Patent publicat CS 01 1001

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

D 21H 21/04, D 21F 1/66 // D 21H 17:44

S U O M I - F I N L A N D**(FI)****Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

(21) Patentihakemus - Patentansökning	893788
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	10.08.89
(24) Alkupäivä - Löpdag	10.08.89
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	12.02.90
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	14.01.94
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
11.08.88 SE 8802873 P	

(71) Hakija - Sökande

1. W.R. Grace & Co.-Conn., 1114 Avenue of the Americas, New York, N.Y. 10036, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Kornebäck, Kjell Ingemar, Axel Swartlings gata 77, 608 78 Norrköping, Sverige, (SE)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Menetelmä mikrobiologisten kerrostumien kontrolloimiseksi paperinvalmistuslaitteistossa
Förfarande för kontroll av mikrobiologiska avsättningar på papperstillverkningsutrustning**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

GB A 873800 (D 21H 5/22), GB A 873951 (D 21H 5/22), US A 3582463 (D 21H 5/22),
US A 4111679 (A 01N 9/20), US A 4140798 (A 61K 31/13), US A 4285765 (D 21H 3/02),
Paper Trade Journal, vol. 146, nro 49, 3.12.1962, New York, J.R.Nelson,
"Recent emphasis on dispersion concept in slime control", p. 42-45

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää tuotantoa häiritsevien mikrobiologisten kerrostumien, esim. liman, kontrolloimiseksi paperinvalmistuslaitteistossa, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että tämän laitteiston johonkin kohtaan tai pinnalle levitetään kerrostumia sääntelävä määrä, edullisesti vähintään noin 0,1 miljoonasosaa laimennusvedestä, kationista polymeeriä tai kationista pinta-aktiivista ainetta tai niiden seosta. Tämä levitys suoritetaan edullisesti suihkuttamalla polymeeriä tai pinta-aktiivista ainetta sisältävää vesiliuosta suoraan puhdistettavaksi tarkoitettuun laitteistoon. Keksintö koskee myös parannettua paperia, jota valmistetaan sellaisella menetelmällä.

Uppfinningen hänför sig till ett förfarande för reglering av produktionsstörande mikrobiologiska avsättningar, t.ex. slam, på papperstillverkningsutrustning, vilket förfarande utmärkes av att man på något ställe eller någon yta av denna utrustning applicerar en avsättningsreglerande mängd, företrädesvis minst cirka 0,1 milliondelar av utspädningsvatten, av en katjonisk polymer eller ett katjoniskt ytaktivt ämne eller en blandning därav. Denna applicering utföres företrädesvis genom att man sprayar en vattenlösning av polymeren eller det ytaktiva ämnet direkt på den utrustning som skall rengöras. Uppfinningen hänför sig även till det förbättrade papper som framställes medelst ett sådant förfarande.

Menetelmä mikrobiologisten kerrostumien kontrolloimiseksi
paperinvalmistuslaitteistossa

5

Esillä oleva keksintö koskee parannettua menetelmää puhtaan
rainanmuodostuslaitteen ja vastaavan aikaansaamiseksi pape-
rinvalmistukseen ja erityisemmin paperinvalmistuslaitteiston
10 kemiallista käsittelyä tuottavuutta häiritsevien, mikrobipe-
räisten kerrostumien kontrolloimiseksi.

Paperinvalmistus käsittää tavallisesti huolella valmistetun
vesipitoisen kuitususpension käsittelyn erittäin tasalaatui-
15 sen, kuivan paperirainan muodostamiseksi. Kolme tyypilliseen
prosessiin mukaanluettavaa vaihetta ovat rainanmuodostus,
jossa suspensio johdetaan huokoisen verkon eli "viiran" pin-
nalle, jonka päälle kuidut kerrostuvat, samalla kun neste
suotautuu viiran läpi; rainanpuristus, jossa muodostettu
20 raina ajetaan huokoisella "huovalla" päällystettyjen puris-
timien läpi jäljelle jääneen veden uuttamiseksi rainasta,
rainan tasalaatuisuuden parantamiseksi, ja pintalaadun saa-
miseksi rainaan; ja paperinkuivaus, jossa jäännösvesi haih-
dutetaan höyrystämällä rainasta. Raina voidaan sitten pro-
25 sessoida edelleen valmiiksi paperituotteeksi.

On hyvin tunnettua, että veden poistaminen haihduttamalla on
energiaa vaativa operaatio ja siten suhteellisen kallista.
Tehokas paperinvalmistus on siitä johtuen riippuvainen siitä,
30 että vettä uutetaan arkinmuodostus- ja puristusoperaatioiden
aikana, ja että vältetään rainavirheitä, jotka tekevät kuiva-
tun rainan sopimattomaksi käyttöä varten. Huovat ja viirat
ovat siten erityisen tärkeitä, koska ne vaikuttavat ei aino-
astaan vedenpoistoon, vaan myös, johtuen niiden läheisestä
35 kontaktista rainaan, itse rainaan. Kertymät, joiden annetaan
kerääntyä viiralle, voivat vaikuttaa sen vedenpoistokykyyn,

ja ne voivat siirtyä rainamateriaaliin ja siinä yhteydessä aiheuttaa virheitä.

5 Rainan muodostamiseen käytettävän vesipitoisen kuitususpensi-
on laatu riippuu monesta tekijästä, mukaanlukien puuaines ja
vesi, joita käytetään raaka-aineina, jonkin prosessiin lisä-
tyn mahdollisen kiertoaineen koostumus, sekä ne lisäaineet,
joita käytetään suspension valmistuksen aikana. Valmistus-
10 prosessiin voidaan siten sisällyttää useita erilaisia liuen-
nuita tai suspendoituneita aineita, mukaanlukien sekä epäor-
gaanisia aineita kuten esimerkiksi suoloja ja savia, että
aineita, jotka ovat orgaanisia luonteeltaan kuten hartsit,
eli "pihka" puuaineesta, kuten myös painovärejä, lateksia ja
liima-aineita uusiopaperituotteista. Kerrostumien, jotka
15 sisältävät epäorgaanisia ja/tai orgaanisia aineita, muodostu-
minen huopaan ja muuhun arkinmuodostuslaitteistoon valmistus-
prosessin aikana on hyvin tunnettu haitallinen ongelma tehok-
kaan paperinvalmistuksen yhteydessä.

20 Toinen erityisen haitallinen kerrostuma on limainen gelatii-
nimainen aine, jota tietyt bakteerit muodostavat, joita e-
siintyy luonnostaan paperinvalmistussysteemissä. (Tätä ainet-
ta nimitetään jatkossa "limaksi"). Koska olosuhteet paperi-
konesysteemissä tavallisesti ovat hyvin suotuisat bakteerien
25 kasvuun ja lisääntymiselle, kehittyvät ongelmat, jotka liit-
tyvät limakerrostumien muodostumiseen paperikoneosiin, usein
vaikeiksi, ja jos niitä ei poisteta, ne johtavat merkittäviin
tuotantohäiriöihin paperinvalmistusprosessissa.

30 Tyypillinen ongelma, jonka limakerrostumat ovat aiheuttaneet,
tulee esiin silloin, kun suuria kokkareita, jotka sisältävät
limamuodostumia, putoaa alas niiden muodostumispaikasta pape-
rirainalle, mikä siten aiheuttaa virheen rainaan ja/tai rai-
nakatkoksen.

35

Menetelmät limakerrostumien poistamiseksi nopeasti ja tehok-
kaasti paperikonelaitteistosta ovat hyvin tärkeitä teollisuu-

delle. Paperikoneet voisi ajaa alas puhdistusta varten, mutta sellaiset seisokit puhdistustarkoituksessa eivät ole toivottavia, johtuen siten muodostuvista tuotantotappioista. Niinsanottu linjakäsittely on siten hyvin edullista, missä sellainen voidaan suorittaa tehokkaalla tavalla.

Tavallisin ja edullisin tapa liman poistamiseksi paperikone-laitteistosta on ollut se, että käsitellään vesipitoista kuitususpensiota erityyppisillä biosideilla. Esimerkkejä sellaisista biosideista ovat metyleeni-bis-tiosyanaatti, 5-kloori-2-metyyli-4-isotiatsolin-3-oni ja 2-metyyli-4-isotiatsolin-3-oni.

Tämäntyyppisiä kemikalioita on kuitenkin usein hyvin epämiellyttävä käsitellä, ja niitä pidetään usein ympäristönsuojelun kuin myös terveys- ja turvallisuusnäkökohtien kannalta epämiellyttävinä tai ei suositeltavina. Näistä syistä vallitsee teollisuuden piirissä voimakkaasti vaikuttavia pakotteita, aina kun se on mahdollista, välttää biosidien käyttöä paperinvalmistusprosessissa.

Toinen tapa yrittää ratkaista limantorjuntaongelma on ollut se, että yhdistetään kuitususpension biosidikäsittely ja anionisten dispergointiaineiden lisääminen. Edistymiset tämän ratkaisuyrityksen yhteydessä ovat kuitenkin olleet hyvin rajallisia, erityisesti paperisysteemeissä, joissa käytetään runsaasti kiertovettä.

Vielä toinen tapa yrittää saada aikaan limantorjuntaa on ollut se, että käsitellään kuitususpensiota entsyymeillä. Kaupalliset menestykset tähän menetelmään liittyen ovat kuitenkin myös olleet hyvin rajallisia.

Tätä taustaa vasten on helppo käsittää, että menetelmä, joka voisi mahdollistaa limakerrostumien tehokkaan sääntelyn paperikoneilla, ilman biosideihin liittyviä haittoja, olisi huomattava askel kohti ympäristönsuojelullisesti hyväksyttäväm-

pää paperinvalmistusprosessia.

5 Nyttemmin on yllättäen todettu, että tuottavuusongelmat, jotka aiheutuvat mikrobiologisista aktiivisuuksista johtuvan orgaanisen aineen kerrostumisesta, voidaan torjua tai säännellä tehokkaalla tavalla ilman toksisten biosidien käyttöä, tai käytettäessä alempia määriä sellaisia biosidejä, nimittäin käytettäessä tiettyjä polymeerejä tai pinta-aktiivisia aineita, ja ilman että kyseiset aineet yhdistyvät paperimassaan. Kyseiset polymeerit tai pinta-aktiiviset aineet ovat ennestään sinänsä tunnettuja, mutta sikäli kun keksijöiden mukaan tiedetään, niitä ei ole koskaan käytetty tai ehdotettu käytettäväksi sillä tavalla kuin esillä olevan keksinnön mukaisesti vaaditaan. Tässä suhteessa ja liittyen edellä mainittuun tunnettuun tekniikkaan, viitataan seuraavaan tunnettuun tekniikkaan: CA-365 778, EP-82400266,1, US-3 582 461 ja US-4 190 491, jotka kaikki koskevat pihkantorjuntaa paperinvalmistuksen yhteydessä; US-1 486 396 ja US-4 140 798, jotka kumpikin koskevat kemiallisia aineita, jotka ovat sinänsä aikaisemmin tunnettuja mikro-organismien kasvua inhiboivina; ja GB-2 186 895, jossa kuvataan kemikaaliryhmää, jotka kemikaalit ovat käyttökelpoisia esillä olevan keksinnön mukaan, mutta joita ei siinä esitetä sellaiseen käyttöön.

25 Esillä olevan keksinnön mukaan on siten yllättäen havaittu, että tiettyjä kationisia polymeerejä tai kationisia pinta-aktiivisia aineita tai niiden seoksia voidaan käyttää tehokkaasti, ilman myrkyllisiä biosidejä tai yhdessä huomattavasti alempien määrien kanssa sellaisia biosidejä, kontrolloitaessa paperinvalmistuksen yhteydessä tuotantoa häiritsevien mikrobiologisten kerrostumien kerrostumista, jossa yhteydessä mainittuja kationisia polymeerejä tai pinta-aktiivisia aineita käytetään uudella tavalla.

35 Keksinnön oleelliset tunnusmerkit on esitetty oheisissa patenttivaatimuksissa.

Keksinnön yhtenä kohteena on sen vuoksi antaa käyttöön parannettu paperinvalmistusmenetelmä, jossa edellä mainitun kaltaisen orgaanisen aineen kerrostumista torjutaan, so., estetään tai inhiboidaan täydellisesti tai ainakin hyvin suuressa määrin, jos kyseinen kerrostuma ei vielä ole muodostunut, tai vähennetään tai se dispergoidaan kokonaan tai suuressa määrin, jos kerrostuma on jo muodostunut. Keksintö on erityisen kiinnostava torjuttaessa limaa, jonka limaamuodostavat mikro-

Keksinnön toisena kohteena on tuoda käyttöön uusi menetelmä, jonka avulla toksisten biosidien käyttö eliminoidaan tai sitä vähennetään voimakkaasti, so., tuoda käyttöön kerrostumien kontrollointimenetelmä paperitehtaita varten, joka menetelmä on ympäristön kannalta hyväksyttävä.

Keksinnön toisena kohteena on vielä tuoda käyttöön uusi menetelmä, jonka avulla kemikaalien mukaantulo paperimassaan vältetään tai sitä vähennetään.

Keksinnön toisena kohteena on tuoda käyttöön menetelmä, jonka avulla huomattavasti alhaisempia kemikaalipitoisuuksia käytetään hyväksi kontrolloitaessa edellä mainittuja kerrostumisongelmia.

Keksinnön toisena kohteena on vielä tuoda käyttöön menetelmä, jonka avulla tuottavuutta ja tuotteen laatua paperinvalmistuksessa parannetaan.

Nämä ja muut esillä olevan keksinnön mukaiset kohteet ja edut tulevat selvemmin esille seuraavasta yksityiskohtaisemmasta keksintöä koskevasta kuvauksesta.

Edellä mainitut kohteet ja toiset kohteet saavutetaan tuottamalla menetelmä tuotantoa häiritsevien mikrobiologisten, paperinvalmistuslaitteistossa sijaitsevien kerrostumien kont-

rolloimiseksi, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että johonkin paikkaan tai jollekin pinnalle mainitussa paperinvalmistuslaitteistossa, joka paikka tai pinta on altis sellaisten mikrobiologisten kerrostumien muodostumisille, levitetään kerrostumista sääntelevä määrä kerrostumista sääntelevää ainetta, joka on valittu ryhmästä, joka käsittää kationisia polymeerejä ja kationisia pinta-aktiivisia aineita, johon luetaan mukaan niiden seokset.

Kuten edellä mainittiin tulisi ilmaisulle "sääntely", "torjunta" tai vastaava antaa laaja merkitys keksinnön yhteydessä. Keksinnön mukaisesti on toisin sanoen yllättäen osoittautunut, että kationista polymeeriä tai kationista pinta-aktiivista ainetta tai niiden seosta voidaan käyttää sekä ehkäisemään tai inhiboimaan kerrostumien muodostumista, että liuottamaan tai dispergoimaan kerrostumia, jotka ovat jo muodostuneet.

Mitä tulee ilmaisun "jokin paikka tai jokin pinta paperinvalmistuslaitteistossa, joka on altis sellaisten kerrostumien muodostumiselle" tai vastaavan ilmaisun merkitykseen, voidaan mainita, että sen yleinen merkitys on se, että kationista polymeeriä tai kationista pinta-aktiivista ainetta ei joudu massaansa tai paperiin, vaan niitä levitetään johonkin strategiseen osaan tai paikkaan paperinvalmistuslaitteistossa. Alaa tunteva tietää siten kokemuksesta, mikä paikka tai mikä pinta osoittautuu eniten taipuvaiseksi kerrostumien muodostumiselle, so. mihin kationista polymeeriä tai kationista pinta-aktiivista ainetta ensisijaisesti tulee levittää parhaiden mahdollisten tulosten saavuttamiseksi. Tämä tarkoittaa tietenkin myös sitä, että polymeeriä tai pinta-aktiivista ainetta voidaan levittää useampaan kuin yhteen sellaiseen paikkaan tai sellaiselle pinnalle, jos tämä on välttämätöntä tai suositeltavaa.

Keksintö soveltuu yleisesti mille tahansa edellä viitatus tyypilliselle vesiliukoiselle kationiselle polymeerille tai

vesiliukoiselle pinta-aktiiviselle aineelle, mikä ensisijaisesti tarkoittaa sitä, että käytetään hyödyksi tämän polymeerin tai tämän pinta-aktiivisen aineen vesiliuosta. Tämä puolestaan tarkoittaa sitä, että erityisen edullinen menetelmä kationisen polymeerin tai kationisen pinta-aktiivisen aineen levittämiseksi mainittuun paikkaan tai mainitulle pinnalle merkitsee suihkutusta tai ruiskutustoimenpidettä, koska tämä on yleisesti ottaen yksinkertainen toimenpide, ja koska sellainen toimenpide on osoittautunut hyvin tehokkaaksi keksinnön yhteydessä. Toisin sanoen, yllättäen on todettu, että voidaan käyttää hyvin alhaisia polymeeripitoisuuksia tällä tavalla erinomaisten tulosten saavuttamiseksi.

Keksinnön mukainen menetelmä sopii yleisesti ottaen mille tahansa mikro-organismien aiheuttamalle kerrostumalle, mutta se on osoittautunut erityisen kiintoisaksi kerrostumien säätelyyn, joita bakteerit aiheuttavat, esim. liman, jonka limaa muodostavat bakteerit ovat aiheuttaneet.

Koska keksinnön pääasiallinen piirre on se, että kationista polymeeriä tai kationista pinta-aktiivista ainetta levitetään suoraan käsiteltävään paikkaan tai käsiteltävälle pinnalle, jolloin mainittua polymeeriä tai pinta-aktiivista ainetta käytetään odottamattoman alhaisina pitoisuuksina, käytettävän polymeerin tai pinta-aktiivisen aineen tarkka laatu ei ole tärkeä piirre keksinnön kannalta, edellyttäen, että mainittu polymeeri tai pinta-aktiivinen aine on kationista tyyppiä. Monenlaista erilaista polymeeriä tai pinta-aktiivista ainetta voidaan siten käyttää keksinnön piirissä, so. jotka perustuvat myös aikaisemmin tunnettuihin mikrobisidisiin aktiviteetteihin. Muutamaa erityisen edullista polymeeriä ja pinta-aktiivista ainetta tullaan kuitenkin käsittelemään jäljempänä. Tyypillisesti käytetään vesiliukoista polymeeriä tai vesiliukoista pinta-aktiivista ainetta.

Menetelmän yhden edullisen suoritusmuodon mukaisesti käytetään siten kationista polymeeriä, jonka molekyylipaino on

alueella 1 000 - 5 000 000. esimerkiksi välillä noin 10 000 - noin 300 000. Edullinen suoritusmuoto mainituissa alueissa on noin 20 000 - 300 000, erityisesti noin 20 000 - 50 000. Toinen edullinen alue on noin 10 000 - 50 000.

5

Mitä tulee kationiseen pinta-aktiiviseen aineeseen, edullinen alue sen molekyyllipainon suhteen on välillä noin 200 - 600.

10

Keksinnön toisen edullisen suoritusmuodon mukaisesti käytetään polymeerin tai pinta-aktiivisen aineen vesipitoista liuosta, joka liuos on olennaisesti vapaa anionisista makromolekyyleistä.

15

Keksinnön mukaisesti käytettävien yhdisteiden varaustiheyden tulee olla alueella noin 0.5 milliekvivalenttia/gramma - 20 milliekvivalenttia/gramma. Edullinen suoritusmuoto tällä alueella on noin 1-10 milliekvivalenttia/gramma, erityisesti 2-8 milliekvivalenttia/gramma.

20

Yksi keksinnön mukaisia kationisia polymeerejä sisältävä edullinen ryhmä käsittää disyaanidiamidi-formaldehydi -kondensaatiopolymeerejä. Tämäntyyppisiä polymeerejä kuvaillaan monessa patenttijulkaisussa. US 2 774 749, US 2 829 126, GB 1 193 294, DE 917 392, FR 1 484 381, DE 2 017 114, JP 75 111 864, JP 73 16 067, DE OS 2 515 175, CH-patenttihakemus 9 527/72, DE OS 2 451 698, DE 1 128 276, DE OS 2 403 443, FR 1 414 407 ja DE 2 321 627 edustavat joitakin esimerkkejä sellaisista.

25

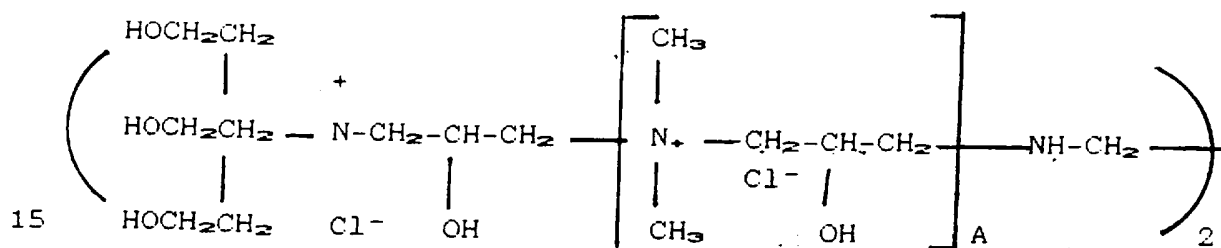
30

Toinen kationisia polymeerejä sisältävä edullinen ryhmä käytettäväksi keksinnön mukaisesti käsittää ne polymeerit, jotka muodostuvat reaktiossa epihalogeenihydriinien ja erilaisten amiinien välillä. Edullisin epihalogeenihydriini tässä suhteessa on epikloorihydriini, ja esimerkkinä sopivista amineista voidaan viitata dimetyyliamiiniin, dietyyliamiiniin, metyylietyyliamiiniin, etyleenidiamiiniin, trietanoliamiiniin ja polyalkyleenipolyamiiniin. Esimerkkeihin sellaisista kuu-

35

luvut ne polymeerit, jotka saadaan reaktion kautta polyalkyleenipolyamiinin ja epikloorihydriinin välillä, kuten myös ne polymeerit, jotka saadaan reaktiossa epikloorihydriinin, dimetyyliamiinin ja joko etyleenidiamiinin tai polyalkyleenipolyamiinin välillä. Tyypillinen amiini, jota voidaan käyttää, on N,N,N',N'-tetra-metyylietyleenidiamiini samoinkuin myös etyleenidiamiini, käytettyinä yhdessä dimetyyliamiinin ja trietanoliamiinin kanssa. Tämän tyyppiset polymeerit sisältävät niitä polymeerejä, joilla on seuraava yleinen kaava:

10



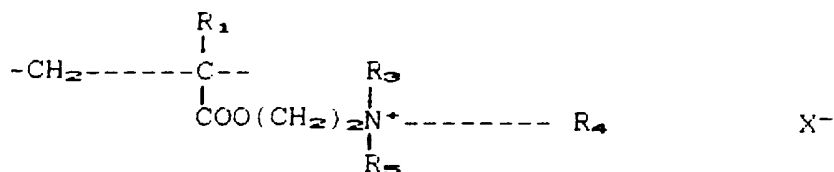
jossa kaavassa A on luku alueella 0-500.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti edullisiin kationisiin polymeereihin kuuluu myös sellaisia, joita saadaan antamalla dimetyyliamiinin, dietyyliamiinin tai metyylietyleyliamiinin, edullisesti joko dimetyyliamiinin tai dietyyliamiinin reagoi-da epihalogeenihydriinin, edullisesti epikloorihydriinin kanssa. Tämän tyyppisiä polymeerejä kuvaillaan US-patenttijulkaisussa 3 738 945 ja kanadalaisessa patenttijulkaisussa 1 096 070, näiden kummankin julkaisun sisällön ollessa täten liitettynä esillä olevaan tekstiin. Sellaisia polymeerejä on kaupallisesti saatavissa kuten Agefloc A50, Agefloc A-50HV ja Agefloc B-50 CPS Chemical Company, Inc.'lta, New Jersey, USA. Näiden kolmen tuotteen ilmoitetaan sisältävän aktiivisina aineosinaan noin 50 paino-% polymeerejä, joiden molekyyli-painot ovat noin 75 000 - 80 000, noin 200 000 - 250 000 tai noin 20 000 - 30 000. Toinen kaupallisesti saatavissa oleva tämän tyyppinen tuote on Magnifloc 573C, jota markkinoi American Cyanamide Company, New Jersey, USA, ja jonka otaksutaan sisältävän aktiivisena aineosinaan noin 50 paino-% polymeeriä, jonka molekyyli-paino on noin 20 000 - 30 000.

Toinen kationisia polymeerejä sisältävä edullinen ryhmä, käytettäväksi keksinnön mukaisesti, käsittää polymeerejä, jotka on saatu eteenisestä tyydyttämättömistä monomeereistä, jotka sisältävät kvaternäärisen ammoniumryhmän. Sellaiset polymeerit voivat käsittää homo- ja kopolymeereinä, vinyylilyhdisteet kuten vinyylipyridiini ja vinyyli-imidatsoli, jotka voivat olla kvaternisoituja esimerkiksi C_1-C_{10} -alkyylihalogenidin, bentsyylihalogenidin, erityisesti kloridin, tai dimetyyli- tai dietyylisulfaatin kanssa, tai vinyylibentseenikloridi, joka voi olla kvaternisoitu esimerkiksi tertiäärisen amiinin kanssa, jolla on kaava $NR_1R_2R_3$, jossa R_1 , R_2 ja R_3 ovat kukin ja toisistaan riippumatta alempi alkyyli, edullisesti 1-4 hiiliatomia sisältävä, edellyttäen, että yksi näistä ryhmistä R_1 , R_2 ja R_3 voi olla C_1-C_{10} -alkyyli; allyyliyhdisteitä kuten diallyyldimetyyliammoniumkloridi; tai akryyli johdannaisia kuten dialkyyliaminometyyli(met)akryyliamidi, joka voi olla kvaternisoitu C_1-C_{10} -alkyylihalogenidin, bentsyylihalogenidin tai dimetyyli- tai dietyylisulfaatin kanssa, metakryyliamidopropyli-tri(C_1-C_4 -alkyyli, erityisesti metyyli)-ammoniumsuola tai (met)akryylioksietyyli-tri-(C_1-C_4 -alkyyli, erityisesti metyyli)-ammoniumsuola, mainitun suolan ollessa halogenidi, erityisesti kloridi, metosulfaatti, etosulfaatti tai $1/n$ n-valenttisesta anionista.

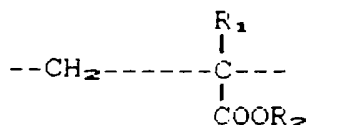
Tässä yhteydessä tulee myös lisätä, että selityksessä ja patenttivaatimuksissa ilmaisu "alempi alkyyli" tarkoittaa alkyyli ryhmää, joka sisältää 1-6 hiiliatomia, ellei toisin ole mainittu.

Edellä mainitussa tapauksessa, koskien kopolymeerejä, monomeerejä voidaan kopolymerisoida esimerkiksi (met)akryyli johdanneisen, kuten akryyliamidi, akrylaatti- tai metakrylaatti- C_1-C_{10} -alkyyliesterin tai akryliinitriilin, alkyylivinyylietterin, vinyylipyrrolidonin tai vinyliasetaatin kanssa. Tyypilliset sellaiset polymeerit sisältävät 10-100 mooliprosenttia kaavan mukaista toistuvaa yksikköä:



5

ja 0-90 mooliprosenttia kaavan mukaisia toistuvia yksiköitä



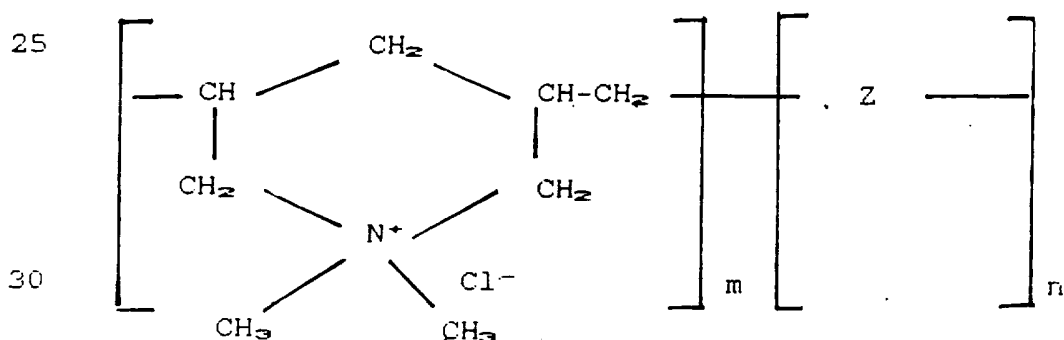
10

joissa kaavoissa R_1 tarkoittaa vetyä tai alempaa alkyyliä, edullisesti 1-4 hiiliatomia sisältävää alkyyliä, R_2 tarkoittaa pitkäketjuista alkyyliä, sisältäen tyypillisesti 8-18 hiiliatomia, R_3 , R_4 ja R_5 kukin ja toisistaan riippumatta tarkoittavat vetyä tai alempaa alkyyliä, kun taas X tarkoittaa anionia, tyypillisesti halogenidi-ioni, metosulfaatti-ioni, etosulfaatti-ioni, tai 1/n n-valenttisesta anionista.

15

Muihin tyydyttämättömästä monomeeristä saataviin kvaternäärisiin ammoniumpolymeereihin lukeutuvat diallyylidimetyyliammoniumkloridin homo- ja kopolymeerit, jotka sisältävät kaavan mukaisia toistuvia yksiköitä:

20



30

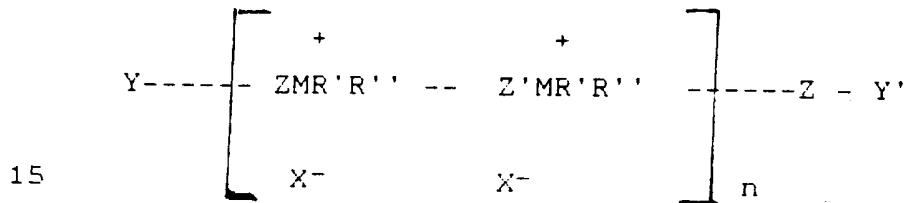
jossa kaavassa Z tarkoittaa monomeeriyksiköitä kuten esimerkiksi (met)akryylijohtannainen, kuten akryyliamidi, akrylaatti- tai metakrylaatti- C_{12} - C_{18} -alkyyliesteri tai akrylinitriili, tai alkyylivinyylieetteri, vinyylipyrrolidoni tai vinyliasetatti, m asettuu alueelle 5-100 %, ja n asettuu alueel-

35

le 0-95 %.

Tässä suhteessa tulisi panna merkille, että tätä polymeeriä tulee pitää "pääasiallisesti lineaarisena", koska huolimatta syklisten ryhmien läsnäolosta, nämä ryhmät ovat kytkeytyneet pitkin lineaarista ketjua, eikä ristikytkeysitoutumista esiinny.

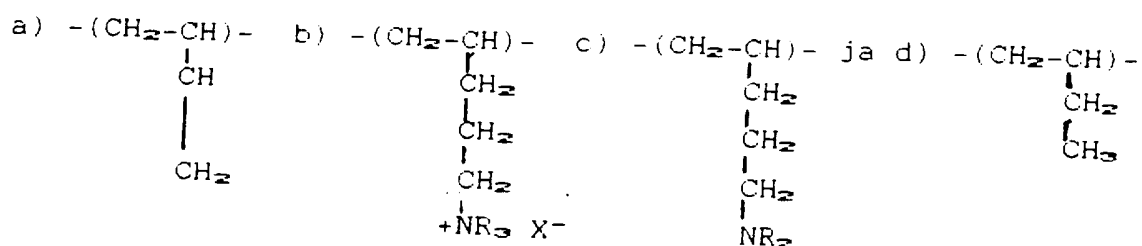
Muut polymeerit, joita voidaan käyttää, ja jotka ovat peräisin tyydyttämättömistä monomeereistä, sisältävät sellaisia, joilla on kaava:



jossa kaavassa Z ja Z', jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ tai $\text{CH}_2-\text{CHOHCH}_2-$. Y ja Y', jotka voivat olla samat tai erilaiset, ovat joko X tai $-\text{NR}'\text{R}''$, X on halogeeni, jonka atomipaino on suurempi kuin 30, n on kokonaisluku 2-20, ja R' ja R'' (i) voivat olla samoja tai erilaisia alkyyliryhmiä, jotka sisältävät 1-18 hiiliatomia, valinnaisesti substituoituna 1-2 hydroksyyli ryhmällä; tai (ii) vietyinä yhteen N:n kanssa, merkitsevät tyydytettyä tai tyydyttämätöntä rengasta, joka sisältää 5-7 atomia; tai (iii) vietyinä yhteen N:n ja happiatomin kanssa, merkitsevät N-morfoliiniryhmää; erityisesti poly(dimetyylibutenyyli) ammoniumkloridi-bis-(trietanoliammoniumkloridi).

Toinen polymeeriryhmä, jota voidaan käyttää, ja joka on peräisin eteenisestä tyydyttämättömistä monomeereistä, sisältää polybutadieenejä, joiden on annettu reagoida alemman alkyliamiinin kanssa, ja joissa tietyt tuloksena olevat dialkyliaminoryhmät ovat kvaternisoituja. Polymeerit sisältävät yleensä sen vuoksi kaavan mukaisia toistuvia yksiköitä:

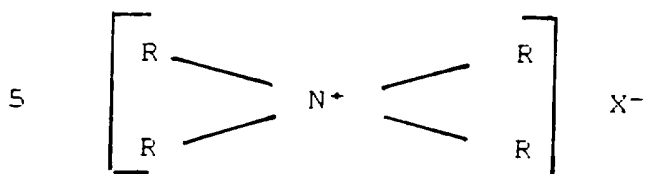
13



moolisuhteissa a:b:c:d vastaavasti, joissa kaavoissa R tarkoittaa alempaa alkyyliryhmää, tyypillisesti metyyli- tai etyyli-ryhmää. Voidaan lisätä, että alempien alkyyliryhmien ei lainkaan tarvitse olla samoja. Tyypillisiin kvaternisointiaineisiin lukeutuvat metyylikloridi, dimetyylisulfaatti ja dietyylisulfaatti. Vaihtelevia suhteita a:b:c:d voidaan käyttää, jolloin amiinimäärät (b+c) tavallisesti ovat 10-90 %, ja (a+d) ovat 90-10 %. Näitä polymeereja voidaan saada antamalla polybutadieenin reagoida hiilimonoksidin ja vedyn kanssa sopivan alemman alkyyliamiinin läsnä ollessa.

Muita kationisia polymeerejä, jotka näyttävät kykenevän vuorovaikutukseen anionisten makromolekyylien ja/tai lima-aineen kanssa paperinvalmistusmassassa, voidaan myös käyttää esillä olevan keksinnön mukaisissa puitteissa. Nämä voivat sisältää kationisia tanniinijohdannaisia, kuten niitä, joita saadaan tanniinin Mannich-tyyppireaktion kautta (kondensoitunut polyfenolirunko) formaldehydin ja amiinin kanssa, muodostettuna suolana, esimerkiksi asetaatti, formiaatti, hydrokloridi, tai kvaternisoituna, samoin kuin myös polyamiinipolymeerejä, jotka on ristikytkeytyneet, kuten polyamidiamiini/polyetyleenipolyamiinikopolymeerit, ristikytkeytyneinä esim. epikloorihydriinin kanssa. Vielä toinen sopiva polymeerityyppi on se, joka saadaan antamalla polyamidiamiinin reagoida epihalogeenihydriinin kanssa. Sellaisia ristikytkeytyneitä polyamidiamiineja kuvataan US-patenttijulkaisuissa 3 250 664, 3 893 885, 3 642 572 ja 4 250 299, jotka täten liitetään esillä olevaan tekstiin.

Keksinnön edullisen suoritusmuodon mukaan kationisella pinta-aktiivisella aineella on yleinen kaava



jossa kaavassa kukin R-ryhmä valitaan toisistaan riippumatta ryhmästä, johon kuuluvat vety, alkyyliryhmiä, jotka sisältävät noin 1-22 hiiliatomia, aryyliryhmiä ja aralkyyliryhmiä, jolloin vähintään yksi näistä R-ryhmistä on alkyyliryhmä, joka sisältää vähintään noin 8 hiiliatomia, ja edullisesti n-alkyyliryhmä, joka sisältää noin 12-16 hiiliatomia; ja jossa kaavassa X on anioni, edullisesti halogenidi-ioni, esimerkiksi kloridi, tai 1/n n-valenttisesta anionista. Näiden yhdisteiden seoksia voidaan myös käyttää pinta-aktiivisena aineena esillä olevan keksinnön mukaisesti.

Edullisesti kaksi pinta-aktiivisen aineen R-ryhmistä valitaan ryhmästä, joka sisältää metyylin ja etyylin, kaikkein mieluummin metyylin. Edullisesti valitaan myös yksi R-ryhmä aralkyyliryhmistä Ph-CH₂- ja Ph-CH₂-CH₂-, joissa Ph on fenyyli. Edullisin aralkyyliryhmä on bentsyyli.

Erityisen käyttökelpoinen pinta-aktiivinen aine sisältää täten alkyylidimetyyllibentsyyliammoniumklorideja, jotka sisältävät alkyyliryhmiä, joissa on noin 12-16 hiiliatomia. Yksi kaupallisesti saatavissa oleva tällainen tuote sisältää alkyylidimetyyllibentsyyliammoniumkloridiseoksen, jossa noin 50 % pinta-aktiivisesta aineesta sisältää C₁₄H₂₉-n-alkyyliryhmän, noin 40 % pinta-aktiivisesta aineesta sisältää C₁₂H₂₅-n-alkyyliryhmän, ja noin 10 % pinta-aktiivisesta aineesta sisältää C₁₆H₃₃-n-alkyyliryhmän. Tämä tuote tunnetaan sinänsä ennestään mikrobisidiseistä tehostaan.

Kuten mainittiin edellä, on osoittautunut, että kun kationisia polymeerejä ja/tai kationisia pinta-aktiivisia aineita esillä olevan keksinnön mukaisesti levitetään suoraan, edullisesti suihkuttamalla niitä paperikoneosiin alhaisina pitoisuuksina, lima ja muut mikrobiologiset kerrostumat mainituissa osissa tai laitteistossa vähenevät tai eliminoituvat huomattavasti. Erityisemmin on käynyt ilmi, että yleensä niin alhainen polymeerin tai pinta-aktiivisen aineen kuin noin alkaen noin 0,1 miljoonasosaa (ppm) laimennusvedestä antaa kerrostumaa alentavan tehon. Tämä määrä on edullisesti alkaen noin 5 miljoonasosaa laimennusvedestä, silloin kun käytetään jatkuvaa käsittelyä, kun taas edullisesti alkaen noin 50 miljoonasosaa laimennusvedestä tarvitaan levitysjakson aikana, kun levityskäyttö on jaksottaista. Mitä tulee ylärajaan, tämän voi alaa tunteva jokaisessa erillisessä tapauksessa helposti määrittää, mutta yleisesti ottaen tämä määrä tai pitoisuus pidetään niin alhaisella tasolla kuin mahdollista paperin tarpeettoman kontaminoitumisen välttämiseksi sillä. Edullinen yläraja on 500 miljoonasosaa laimennusvedestä.

Vaikka tällä keksinnöllä saadun ilmiön mekanismia ei ole kokonaan selvitetty, otaksutaan, että esillä olevan keksinnön mukaiset kationiset komponentit dispergoivat limaa alkuvaiheessa, mikä siten estää suurten kokkareiden muodostumista. Uudelleenvarattu kationinen dispergoitu lima voidaan sen jälkeen helposti poistaa systeemistä yhdessä paperirainan kanssa. Joka tapauksessa lisätään esillä olevan keksinnön mukaisen käsittelyn avulla huomattavasti liman taipumusta kulkeutua paperinvalmistuslaitteistosta ennemmin kuin kiinnittyä siihen.

Kuten edellä mainittiin, levitetään esillä olevan keksinnön mukaista polymeeriä tai pinta-aktiivista ainetta, esimerkiksi suihkutuksen menetelmän avulla, vesipitoisessa liuoksessa suoraan käsiteltävään laitteistoon.

Kuten myös on mainittu, kationista polymeeriä ja/tai kationista pinta-aktiivista ainetta sisältävän vesiliuoksen tulee olla olennaisesti vapaa anionisista makromolekyyleistä. Nämä anioniset aineet sisältävät luonnonaineita kuten puuligniine-
 5 jä, sivutuotteita kemiallisesta massankäsittelystä kuten natriumlignosulfonaatteja, ja synteettisiä aineita kuten polyakrylaatteja.

Esillä olevan keksinnön mukaisia polymeerejä ja pinta-aktiivisia aineita toimitetaan tyypillisesti nestemäisten koostumusten muodossa, jotka käsittävät polymeeriä ja/tai pinta-aktiivista ainetta sisältäviä vesipitoisia liuoksia. Koostumusten polymeeripitoisuudet voivat vaihdella sellaisista suhteellisen laimeista liuoksista, joiden polymeeripitoisuudet ovat sopivia jatkuvaan levityskäyttöön aina polymeerin
 10 liukoisuus- tai geeliytymisrajalle, mutta koostumukset ovat tavallisesti suhteellisen konsentroituja tarkoituksena saada aikaan käytännöllisyyttä kuljetukseen ja käsittelyyn. Nestemäiset koostumukset voivat sitä paitsi sisältää muita aineita, jotka tehostavat polymeerien liukenemistä, millä tavoin
 15 voidaan saada väkevämpiä koostumuksia. Yhtenä esimerkkinä sellaisista aineista voidaan viitata alkoksietanoleihin kuten butoksietanoliin. Sopivat vesipitoiset koostumukset sisältävät tavallisesti välillä 5 - 50 painoprosenttia esillä olevan keksinnön mukaisia kationisia tuotteita. Tulee myös lisäksi
 20 todeta, että, haluttaessa, esillä olevan keksinnön mukaiset yhdisteet voidaan lisätä kiinteässä muodossa, esimerkiksi raemuodossa.

Sopivin käsittelyannos tai -annostus riippuu sellaisista systeemitekijöistä kuin tarttuvan aineen likataso, ja onko puhdistus jatkuvaa vaiko ajoittaista. Jopa nestemäisiä koostumuksia, jotka sisältävät suhteellisen suuria keksinnön mukaisen polymeerin pitoisuuksia (esim. 50 %) voidaan käyttää
 30 tädessä vahvuudessa (100 % nestemäisenä koostumuksena), esimerkiksi suihkuttamalla laimentamatonta nestemäistä koostumusta suoraan koneosiin. Varsinkin kun suoritetaan jatkuvaa

käsittelyä, voi koostumuksia kuitenkin edullisesti laimentaa käsittelypaikalla puhtaalla tuorevedellä tai muulla vesipitoisella nesteellä. Silloin kun taloudellisista syistä on välttämätöntä, ajatellen vettä, voi prosessivesi olla riittävän puhdasta tai sopivaa laimennukseen. Yleisesti ottaen voidaan esillä olevan keksinnön mukaista menetelmää toteuttaa jatkuvana tarkoituksella jatkuvasti säännellä edellä mainittuja kerrostumia. Joissakin tapauksissa jatkuvatoiminen käsittely ei kuitenkaan ole käytännöllistä, ja tällöin käsittely esillä olevan keksinnön mukaisilla polymeereillä ja pinta-aktiivisilla aineilla voi olla jaksottaista. Polymeerin tai pinta-aktiivisen aineen vesipitoisia liuoksia voidaan esimerkiksi ruiskuttaa kerrostuneeseen pintaan, kunnes mainittu pinta on riittävän puhdas, ja ruiskutus voidaan sen jälkeen keskeyttää, kunnes jatkokäsittely tulee tarpeelliseksi. Keksintöä kuvaillaan nyt lisäksi seuraavan ei-rajoittavan esimerkin avulla.

Esimerkki

Kaupallista kaksoisviiratyypistä paperikonetta käytettiin sanomalehtipaperin valmistukseen. Mikrobiologisen kasvun ja vastaavien limakerrostumien esiintymisen inhiboimiseksi lisätään biosidejä tämän koneen nollaveden kierrätysjärjestelmään.

Biosidien lisäyskohdat on rajoitettu viiralaatikkoon ja suihkuvesisäiliöön. Disyaanidiamidi-formaldehydityypistä kationista polymeeriä käytetään lisäksi kerrostumia sääntelevänä aineena, ja sitä lisätään sellaisenaan kuitususpensioon paikassa, joka vastaa Deculator-pumpun imupuolta. Täydellinen annostelutilanne, kuin myös kyseisen koneen kapasiteettistatus esitetään taulukossa 1, no. A.

Ensimmäisessä kokeessa siirrettiin polymeerin lisäyskohtaa massasuspensiosta siihen yeteen, jota käytetään korkeapainesuihkusysteemiin, mikä siten mahdollisti sen, että laimennettu kationinen polymeeri pääsi suoraan kontaktiin, korkeapainesuihkuputkien kautta, koneosien kanssa, jotka ovat alttiita

limakerrostumille. Todelliset pinnat, jotka ovat yhteydessä korkeapainesuihkusysteemiin, ovat ylä- ja alaviira, muodostinvalssi, ylösottohuopa ja painesuotimet. Uuden käsittelyn vaikutus koneeseen osoitetaan taulukossa 1, no. B.

5

Toisessa kokeessa suoritettiin kaksi toimenpidettä. Ensiksi keskeytettiin biosidin lisäys suihkuvesisäiliöön. Toiseksi, polymeerisuihkukäsittely ulotettiin myös käsittämään matalapainesuihkusysteemi. Verrattuna ensimmäiseen kokeeseen, tämän laajentamistoimenpiteen avulla oli myös mahdollista saavuttaa muita kerrostumaherkkiä koneenosia, so. viira- ja paineosan imulaatikot ja polymeerisuihkukäsittelyn avulla.

10

15

Laajennetun polymeerisuihkukäsittelyn ja vähennetyn biosidilisäyksen vaikutus osoitetaan taulukossa 1, no. C.

20

25

30

35

19

Taulukko 1

Koeno.	Tuote	Annostus- paikka	Annostus- määrä (kg/päivä)	Limamuodostus (visuaalinen arv.)	Paperintuotanto tonnia/päivä
				Vertailu	540 (vertailu)
5	1.Biosidi A	Viiralaatikko	24		
	2.Biosidi B	Suihkuvesisäiliö	3,4		
	3.Polymeeri	Ohutmassa (imu- puoli. Dec.pumppu)	150		
10	1.Biosidi A	Viiralaatikko	24	Hitaampi limamuod.	5% lisäys
	2.Biosidi B	Suihkuvesisäiliö	3,5	kuin vertailussa	verrattuna
	3.Polymeeri	Vesi korkeapaine- suihkuihin	105		vert.
15	1.Biosidi A	Viiralaatikko	24	Hitaampi limamuod.	5% lisäys
	2.Biosidi B	Suihkuvesisäiliö	-	kuin vertailussa	verrattuna
	3.Polymeeri	Vesi korkeapaine- suihkuihin	105		vert.
	4.Polymeeri	Vesi matalap.suihk.	50		
20	Biosidi A = 5-kloori-2-metyyli-4-isotiatsolin-3-onia ja 2-metyyli-4-isotiatsolin-3-onia sisältävä liuos; kaupallisesti saatavissa nimellä DARACIDE 856 (W.R. Grace AB, Helsingborg, Ruotsi)				
	Biosidi B = Dibrominitriili-propionamidi; kaupallisesti saatavissa nimellä DARACIDE 855 (W.R.Grace AB, Helsingborg, Ruotsi)				
25	Polymeeri = Disyanaamidi-formaldehydinin kondenssaatiotuote; kaupallisesti saatavissa nimellä DARASPERSE 7951 (W.R.Grace AB, Helsingborg, Ruotsi)				

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä tuotantoa häiritsevien mikrobiologisten kerrostumien, esim. liman, kontrolloimiseksi paperinvalmistuslaitteistossa, t u n n e t t u siitä, että levitetään johonkin paikkaan tai jollekin pinnalle mainitussa paperinvalmistuslaitteistossa, joka paikka tai pinta on altis aiheuttamaan mikrobiologista kerrostumista, kerrostumista kontrolloiva määrä, edullisesti vähintään noin 0,1 miljoonasosaa laimennusvedestä, kerrostumia kontrolloivaa ainetta, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat kationiset polymeerit ja kationiset pinta-aktiiviset aineet, edullisesti vesiliukoiset polymeerit ja pinta-aktiiviset aineet sillä ehdolla, että näitä polymeerejä tai pinta-aktiivisia aineita ei lisätä paperimassaan tai paperiin paperinvalmistuslaitteissa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittua kationista polymeeriä tai kationista pinta-aktiivista ainetta levitetään niiden vesipitoisen liuoksen suihkutuksen avulla mainittuun paikkaan tai pintaan.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesipitoinen liuos on olennaisesti vapaa anionisista makromolekyyleistä.

4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kationisen polymeerin molekyylipaino on alueella 1 000 - 5 000 000, erityisesti välillä noin 10 000 - 300 000, ja/tai että kationisen pinta-aktiivisen aineen molekyylipaino on välillä noin 200 - noin 600.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kationinen polymeeri valitaan ryhmästä, johon kuuluvat

(a) disyaanidiamidi-formaldehydikondensaatiopolymeerit, jotka sisältävät valinnaisesti polymerisaatioreaktanttina (-reaktantteina) vähintään yhden yhdisteen, joka on valittu ryhmästä, joka käsittää muurahaishapon ja ammoniumsuoloja, edullisesti ammoniumkloridin;

(b) polymeerit, jotka ovat muodostuneet reaktiossa epihalo-

geenihydriinien ja vähintään yhden amiinin valilla, ja
 (c) polymeerit, jotka ovat peräisin eteenisesti tyydyttämät-
 tömistä monomeereistä, jotka sisältävät kvaternäärisen ryh-
 män.

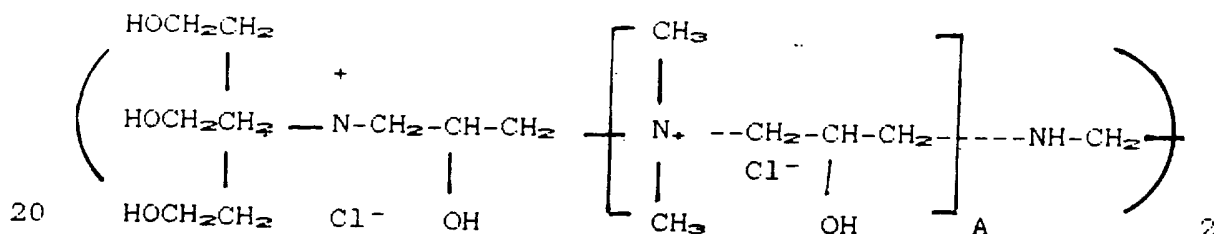
5

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
 siitä, että polymeerissä (b) epihalogeenihydriini on epikloo-
 rihydriini ja/tai amiini valitaan ryhmästä, joka sisältää
 dimetyyliamiinin, dietyyliamiinin, metyylietyyliamiinin,
 etyleenidiamiinin, trietanoliamiinin ja polyalkyleenipoly-
 amiinin.

10

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
 siitä, että polymeeri on yleisen kaavan mukainen:

15



20

jossa kaavassa A on luku alueella 0-500.

8. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
 siitä, että polymeeri (c) käsittää kohtien (i)-(iii) homo-
 tai kopolymerin

25

(i) vinyyliyhdisteen, esim. vinyylipyridiini tai vinyyli-
 imidatsoli, joka on kvaternisoitunut C₁-C₁₈-alkyylihalogeni-
 din tai bentsyylihalogenidin, edullisesti kloridin kanssa,
 tai dimetyyli- tai dietyylisulfaatin kanssa, tai vinyyliyh-
 disteen, esim. vinyylibentsyylikloridin, joka kvaternisoitu-
 nut tertiäärisen amiinin kanssa, jolla on kaava NR₁R₂R₃,

30

jossa kaavassa R₁, R₂ ja R₃ kukin ja toisistaan riippumatta
 ovat alempi alkyyli, joka sisältää edullisesti 1-4 hiiliato-
 mia, sillä ehdolla, että yksi ryhmistä R₁, R₂ ja R₃ voi olla
 C₁-C₁₈-alkyyli;

35

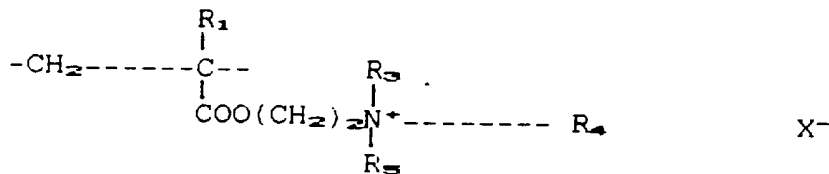
(ii) alkyyliyhdisteen, esim. diallylidimetyyliammoniumklori-

di; tai

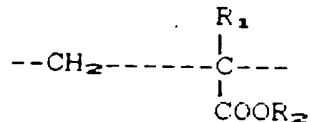
(iii) akryyli johdannaisen, esim. dialkyyliamino-metyyli(met)-akryyliamidi, joka voi olla kvaternisoitunut C_1-C_{18} -alkyylihalogenidin, bentsyylihalogenidin tai dimetyyli- tai dietyylisulfaatin kanssa, metakryyliamidipropyli-tri(C_1-C_4 -alkyyli, erityisesti metyyli)-ammoniumsuola tai (met)akrylyylioksietyyli-tri(C_1-C_4 -alkyyli, erityisesti metyyli)-ammoniumsuola, edullisesti halogenidi, esim. kloridi, metosulfaatti, etosulfaatti tai $1/n$ n-valenttisesta anionista.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kopolymeeri on peräisin komonomeerista, joka on valittu ryhmästä, joka käsittää met(akryyli) johdannaisen, esim. akryyliamidi, akrylaatti- tai metakrylaatti-(C_1-C_{18})-alkyyliesterin, tai akryliinitriilin, ja alkyylivinyylieetterin, vinyylipyrrolidonin ja vinyyliaetaatin.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kopolymeeri sisältää 10-100 mooliprosenttia kaavan mukaisia toistuvia yksiköitä:



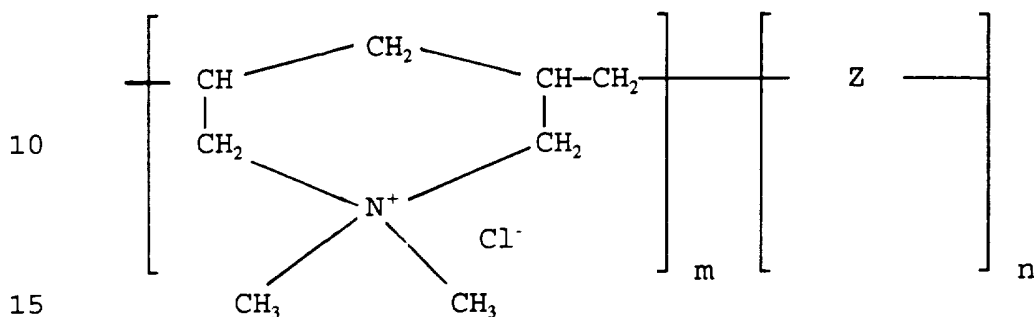
ja 0-90 mooliprosenttia kaavan mukaisia toistuvia yksiköitä



jossa kaavassa R_1 merkitsee vetyä tai alempaa alkyyliä, joka sisältää edullisesti 14 hiiliatomiä, R_2 merkitsee pitkäketjuista alkyyli ryhmää; joka sisältää edullisesti 8-18 hiiliatomiä, R_3 , R_4 ja R_5 kukin ja toisistaan riippumatta merkitsevät vetyä tai alempaa alkyyliä, ja X merkitsee anionia, edullisesti halogenidi-ioniä, metosulfaatti-ioniä, etosulfaatti-ioniä tai $1/n$ n-valenttisesta ionista.

11. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että polymeeri (c) käsittää diallyyldimetyyli-
ammoniumkloridin homo- tai kopolymeerin, joka sisältää kaa-
van mukaisia toistuvia yksiköitä:

5



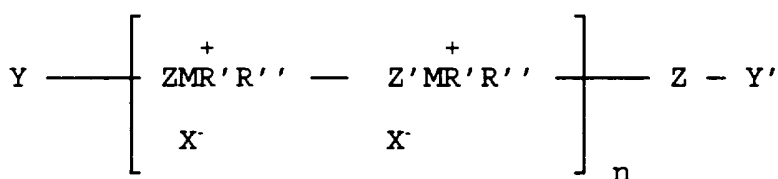
15

jossa kaavassa Z tarkoittaa monomeerisiä yksiköitä, edulli-
sesti (met)akryylijohdannaisesta kuten akryyliamidi, akry-
laatti- tai metakrylaatti- (C_1-C_{18}) -alkyyliesteristä tai akryy-
linitriilistä, tai alkyylivinyylieetteristä, vinyylipyrroli-
donista tai vinyyliaasetatista; m asettuu alueelle 5-100 %;
ja n asettuu alueelle 0-95 %.

25

12. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että polymeeri (c) on peräisin monomeereistä,
joilla on yleinen kaava:

30



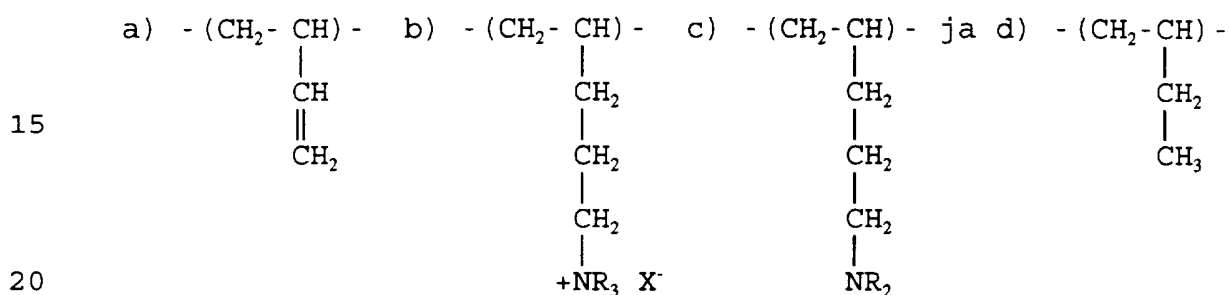
35

jossa kaavassa Z ja Z', jotka voivat olla samoja tai erilai-
sia, ovat $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ tai $\text{CH}_2-\text{CHOHCH}_2-$, Y ja Y', jotka voi-
vat olla samat tai erilaiset, ovat joko X tai $-\text{NR}'\text{R}''$, X on
halogeeni, jonka atomipaino on suurempi kuin 30, n on koko-
naisluku 2-20, ja R' ja R'' (i) voivat olla samoja tai eri-
laisia alkyyliiryhmiä, jotka sisältävät 1-18 hiiliatomia, va-
linnaisesti substituoituna 1-2 hydroksyyliiryhmällä; tai (ii)
vietyinä yhteen N:n kanssa, merkitsevät tyydytettyä tai tyy-
dyttämätöntä rengasta, joka sisältää 5-7 atomia; tai (iii)

40

vietyinä yhteen N:n ja happiatomin kanssa, merkitsevät N-morfoliiniryhmää; erityisesti poly(dimetyylibutenyyli) ammoniumkloridi-bis-(trietanoliammoniumkloridi).

- 5 13. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeeri (c) on peräisin polybutadieeneistä, joiden on annettu reagoida alemman alkyyliamiinin kanssa, ja jossa jotkut tuloksena olevat dialkyyliaminoryhmät on kvaternisoitu, erityisesti polymeeristä, joka sisältää kaavan mukaisia toistuvia yksiköitä:



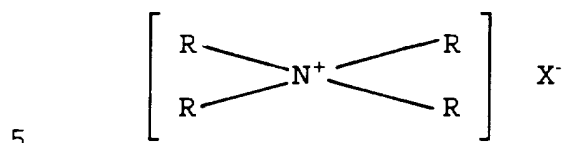
moolisuhteissa a:b:c:d, jossa kaavassa R merkitsee alempaa alkyyliä, edullisesti metyyliä tai etyyliä.

- 25 14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kvaternisointiaine käsittää metyylikloridin, dimetyylisulfaatin tai dietyylisulfaatin ja/tai että (b+c) on 10-90 %, ja (a+d) on 90-10 %.

- 30 15. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kationisen polymeerin molekyylipaino on noin 20 000 - 300 000, edullisesti noin 20 000 - 50 000.

- 35 16. Jonkin patenttivaatimuksista 1-14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kationisen polymeerin molekyylipaino on noin 10 000 - 50 000.

- 40 17. Jonkin patenttivaatimuksista 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kationisella pinta-aktiivisella aineella on yleinen kaava:



jossa kaavassa kukin R-ryhmä valitaan toisistaan riippumatta ryhmästä, johon kuuluvat vety, alkyyliryhmiä, jotka sisältävät noin 1-22 hiiliatomia, aryyliiryhmiä ja aralkyyliiryhmiä, jolloin vähintään yksi näistä R-ryhmistä on alkyyliryhmä, joka sisältää vähintään noin 8 hiiliatomia, ja edullisesti n-alkyyliiryhmä, joka sisältää noin 12-16 hiiliatomia; ja jossa kaavassa X⁻ on anioni, edullisesti halogenidi-ioni, esimerkiksi kloridi, tai 1/n n-valenttisesta anionista.

15 18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaksi R-ryhmistä on valikoitu ryhmästä, johon kuuluvat metyyli ja etyyli, edullisesti metyyli.

20 19. Patenttivaatimuksen 17 tai 18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että R-ryhmä on Ph-CH₂- tai Ph-CH₂-CH₂-, joissa Ph on fenyyli, edullisesti bentsyyli.

25 20. Jonkin patenttivaatimuksista 17-19 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pinta-aktiivinen aine käsittää alkyylidimetyyllibentsyyliammoniumkloridin(-klorideja) sisältäen alkyyliryhmän(-ryhmiä), jotka sisältävät noin 12-16 hiiliatomia.

30 21. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeeriä tai pinta-aktiivista ainetta levitetään määränä, joka on noin 5 miljoonasosaa laimennusvedestä jatkuvassa käsittelyoperaatiossa.

35 22. Jonkin patenttivaatimuksista 1-20 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeeriä tai pinta-aktiivista ainetta levitetään määränä, joka on vähintään noin 50 miljoonasosaa laimennusvedestä keskeytyvässä käsittelyoperaatiossa.

23. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siittä, että kationista polymeeriä tai pinta-aktiivista ainetta levitetään määränä, joka on aina 500 miljoonasosaan saakka laimennusvedestä.

5

24. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siittä, että varaustiheys kationiselle polymeerille tai kationiselle pinta-aktiiviselle aineelle on alueella noin 0,5-20 milliekvivalenttia/gramma, edullisesti noin 1-10 ja edullisemmin noin 2-8 milliekvivalenttia/gramma.

10

Patentkrav

1. Förfarande för reglering av produktionsstörande mikrobiologiska avsättningar, t.ex. slem, på papperstillverkningsutrustning, k ä n n e t e c k n a t av att man på något ställe eller någon yta av nämnda papperstillverkningsutrustning, vilket ställe eller vilken yta har en tendens att förorsaka uppbyggnad av sådana mikrobiologiska avsättningar, applicerar en avsättningsreglerande mängd, företrädesvis minst cirka 0,1 milliondelar av utspädningsvatten, av en avsättningsreglerande substans vald ur gruppen bestående av katjoniska polymerer och katjoniska ytaktiva ämnen, företrädesvis vattenlösliga polymerer och ytaktiva ämnen, förutsatt att dessa polymerer eller ytaktiva ämnen inte tillsätts till pappersmassan eller pappret i papperstillverkningsutrustningen.

20

25

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att man applicerar nämnda katjoniska polymer eller katjoniska ytaktiva ämne genom att en vattenbaserad lösning därav sprayas på nämnda ställe eller yta.

30

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t av att den vattenbaserade lösningen är väsentligen fri från anjoniska makromolekyler.

35

4. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att den katjoniska polymeren har en molekyylvikt inom området 1 000 - 5 000 000, speciellt mellan cirka 10 000 och cirka 300 000 och/eller att det kat-

joniska ytaktiva ämnet har en molekylvikt av mellan cirka 200 och cirka 600.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k - n a t av att den katjoniska polymeren väljs ur gruppen bestående av

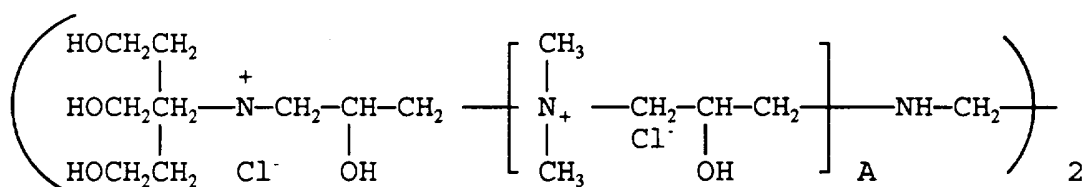
(a) dicyandiamid-formaldehydkoncensationspolymerer, eventuellt innehållande såsom polymerisationsreaktant(er) minst en förening vald ur gruppen bestående av myrsyra och ammoniumsalter, företrädesvis ammoniumklorid;

(b) polymerer bildade genom reaktion mellan epihalogenhydriner och minst en amin, och

(c) polymerer härledda från eteniskt omättade monomerer innehållande en kvaternär grupp.

6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k - n a t av att i polymer (b) epihalogenhydrinen är epiklorhydrin och/eller aminen väljs ur gruppen bestående av dimetylamin, dietylamin, metyletylamin, etylendiamin, trietanolamin och en polyalkylenpolyamin.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k - n a t av att polymeren representeras av den allmänna formeln:



vari A är ett tal inom området 0-500.

8. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k -
n a t av att polymer (c) innefattar en homo- eller sampolymer av

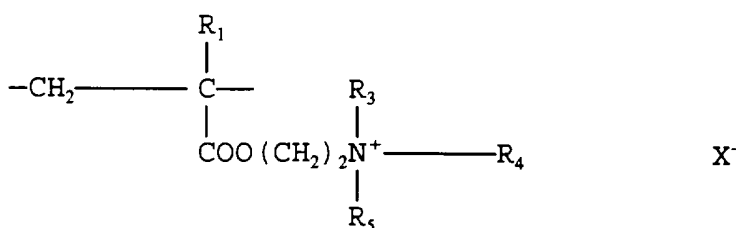
(i) en vinylförening, t.ex. vinylpyridin eller vinylimidazol, kvaterniserad med en C₁-C₁₈-alkylhalogenid eller en bensylhalogenid, företrädesvis kloriden, eller med dimetyl- eller dietylsulfat, eller en vinylförening, t.ex. vinylbensylklorid, kvaterniserad med en tertiär amin med formeln NR₁R₂R₃, där R₁, R₂ och R₃ vardera och oberoende av varandra är lägre alkyl, företrädesvis med 1-4 kolatomer, med det förbehållet att en av R₁, R₂ och R₃ kan vara C₁-C₁₈-alkyl;

(ii) en alkylförening, t.ex. diallyldimetylammoniumklorid; eller

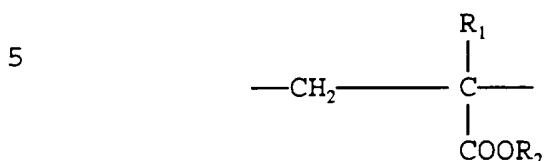
(iii) ett akrylderivat, t.ex. dialkylamino-metyl(met)akrylamid, som kan vara kvaterniserad med en C₁-C₁₈-alkylhalogenid, en bensylhalogenid eller dimetyl- eller dietylsulfat, ett metakrylamidopropyl-tri(C₁-C₄-alkyl, speciellt metyl)-ammoniumsalt eller ett (met)akrylyloxietyl-tri(C₁-C₄-alkyl, speciellt metyl)-ammoniumsalt, företrädesvis en halogenid, t.ex. klorid, metosulfat, etosulfat eller 1/n av en n-valent anjon.

9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k -
n a t av att sampolymeren är härledd från en monomer vald ur gruppen bestående av ett met(akryl)derivat, t.ex. en akrylamid, en akrylat- eller metakrylat-(C₁-C₁₈)-alkylester eller akrylnitril, och en alkylvinyleter, vinylpyrrolidon och vinylacetat.

10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k -
n a t av att sampolymeren innehåller 10-100 molprocent repeterande enheter med formeln:

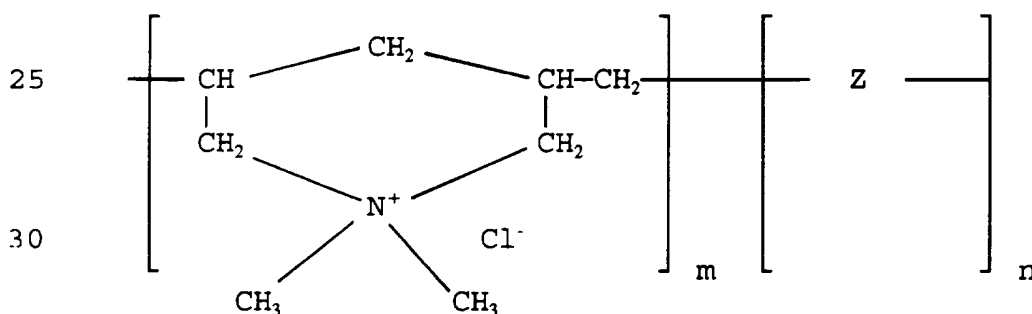


och 0-90 molprocent repeterande enheter med formeln:



10 vari R_1 representerar väte eller lägre alkyl, företrädesvis med 14 kolatomer, R_2 representerar en långkedjig alkylgrupp, företrädesvis med 8-18 kolatomer, R_3 , R_4 och R_5 vardera och oberoende av varandra representerar väte eller lägre alkyl, och X representerar en anjon, företrädesvis en halogenidjon, 15 en metosulfatjon, en etosulfatjon eller $1/n$ av en n-valent jon.

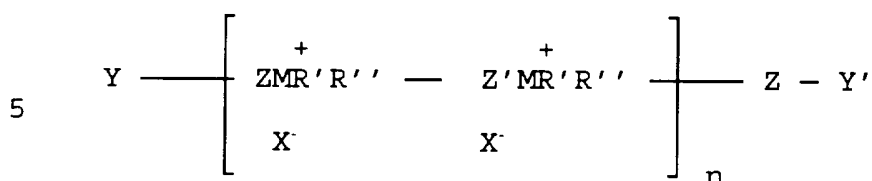
11. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k -
n a t av att polymer (c) innefattar en homo- eller sampo-
20 lymer av diallyldimetylammoniumklorid med repeterande enheter med formeln:



35 vari Z representerar monomera enheter, företrädesvis ett (met)akrylderivat, såsom en akrylamid, akrylat- eller metakrylat- ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$)-alkylester eller akrylnitril, eller en alkylvinyleter, vinylpyrrolidon eller vinyliacetat; m ligger inom området 5-100 %; och n ligger inom området 0-95 %.

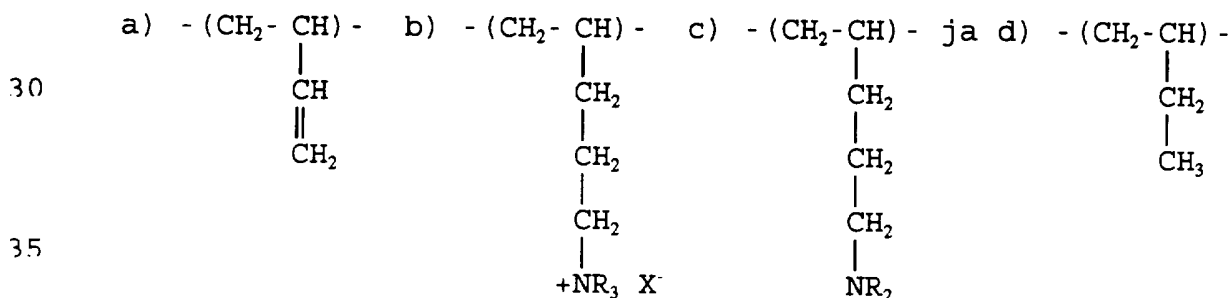
40

12. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k -
n a t av att polymer (c) är härledd från monomerer med den allmänna formeln:



10 vari Z och Z', vilka kan vara desamma eller olika, är
 -CH₂CH=CHCH₂- eller CH₂-CHOHCH₂-, Y och Y', vilka kan vara de-
 samma eller olika, är X eller -NR'R'', X är en halogen med
 en atomvikt överstigande 30, n är ett heltal av från 2 till
 20, och R' och R'' (i) kan vara samma eller olika alkylgrup-
 per med 1-18 kolatomer, eventuellt substituerade med 1-2
 15 hydroxylgrupper; eller (ii) då de betraktas tillsammans med
 N, representerar en mättad eller omättad ring med 5-7 kol-
 atomer; eller (iii) då de betraktas tillsammans med N och en
 syreatom, representerar N-morfolinogruppen; speciellt poly-
 (dimetylbutenyl)ammoniumklorid-bis-(trietanolammoniumklo-
 20 rid).

13. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k -
 n a t av att polymer (c) är härledd från polybutadiener,
 vilka har omsatts med en lägre alkylamin och där vissa av de
 25 erhållna dialkylaminogrupperna har kvaterniserats, speciellt
 en polymer innefattande repeterande enheter med formlerna:



i molförhållandena a:b:c:d, där R representerar lägre alkyl,
 företrädesvis metyl eller etyl.

40

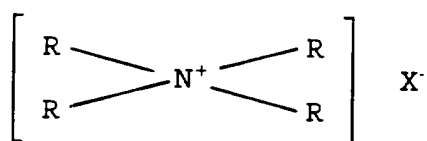
14. Förfarande enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k -
 n a t av att kvaterniseringsmedlet innefattar metylklorid,

dimetylsulfat eller dietylsulfat och/eller att (b+c) är 10-90 %, och (a+d) är 90-10 %.

15. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att molekylvikten för den katjoniska polymeren är cirka 20 000 - 300 000, företrädesvis cirka 20 000 - 50 000.

16. Förfarande enligt något av patentkraven 1-14, k ä n n e t e c k n a t av att molekylvikten för den katjoniska polymeren är cirka 10 000 - 50 000.

17. Förfarande enligt något av patentkraven 1-14, k ä n n e t e c k n a t av att det katjoniska ytaktiva ämnet har den allmänna formeln:



vari varje R-grupp oberoende av varandra är vald ur gruppen bestående av väte, alkylgrupper med cirka 1-22 kolatomer, arylgrupper och aralkylgrupper, varvid minst en av nämnda R-grupper är en alkylgrupp med minst cirka 8 kolatomer och företrädesvis en n-alkylgrupp med cirka 12-16 kolatomer; och vari X⁻ är en anjon, företrädesvis en halogenidjon, t.ex. klorid, eller 1/n av en n-valent anjon.

18. Förfarande enligt patentkravet 17, k ä n n e t e c k n a t av att två av R-grupperna är valda ur gruppen bestående av metyl och etyl, företrädesvis metyl.

19. Förfarande enligt patentkravet 17 eller 18, k ä n n e t e c k n a t av att en R-grupp är Ph-CH₂- eller Ph-CH₂-CH₂-, där Ph är fenyl, företrädesvis bensyl.

20. Förfarande enligt något av patentkraven 17-19, k ä n -
n e t e c k n a t av att det ytaktiva ämnet innefattar
alkyldimetylbensylammoniumklorid(er) med alkylgrupp(er) med
cirka 12-16 kolatomer.

5

21. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven,
k ä n n e t e c k n a t av att man applicerar polymeren
eller det ytaktiva ämnet i en mängd av minst cirka 5 mil-
liondelar per del utspädningsvatten vid en kontinuerlig be-
handlingsoperation.

10

22. Förfarande enligt något av patentkraven 1-20, k ä n -
n e t e c k n a t av att man applicerar polymeren eller
det ytaktiva ämnet i en mängd av minst cirka 50 milliondelar
per del utspädningsvatten vid en intermittent behandlings-
operation.

15

23. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven,
k ä n n e t e c k n a t av att man applicerar den kat-
joniska polymeren eller det ytaktiva ämnet i en mängd av upp
till 500 milliondelar per del utspädningsvatten.

20

24. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven,
k ä n n e t e c k n a t av att laddningstätheten för den
katjoniska polymeren eller det katjoniska ytaktiva ämnet
ligger inom området cirka 0,5-20 milliekvivalenter/gram,
företrädesvis cirka 1-10 och ännu hellre cirka 2-8 milliek-
vivalenter/gram.

25