

(19) DANMARK



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(12) PATENTSKRIFT

(11) 169630 B1

(21) Patentansøgning nr.: 2662/87

(51) Int.Cl.5

D 21 F 11/00

(22) Indleveringsdag: 26 maj 1987

(41) Alm. tilgængelig: 28 nov 1987

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 27 dec 1994

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 27 maj 1986 GB 8612813

(73) Patenthaver: The *Wiggins Teape Group Limited; P.O.Box 88; Gateway House; Basing View; Basingstoke; Hampshire RG21 2EE,
GB

(72) Opfinder: Ian Stedman *Biggs; GB, Bronislaw *Radvan; GB

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Fremgangsmåde til dannelse af en i det væsentlige homogen bane ud fra en dispersion af et eller flere partikelformede elementer i et vandigt medium

(56) Fremdragne publikationer

GB pat. nr. 1129757

US pat. nr. 3494824

(57) Sammendrag:

2662-87

Ved fremgangsmåden til dannelse af en homogen bane ud fra partikelformede elementer, hvoraf i det mindste nogle har en inhærent vertikal mobilitet i vand ved normal temperatur og normalt tryk på mellem ca. 1 og 21 cm/sekund, dannes en opskummet dispersion af de partikelformede elementer, og udfældes og drænes dispersionen på en perforeret bærer. Herved opnås en i særlig høj grad homogen bane med stor styrke.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til dannelse af en i det væsentlige homogen bane ud fra en dispersion af et eller flere partikelformede elementer i et vandigt medium, af hvilke elementer i det mindste nogle har en in-
5 hærent vertikal mobilitet i vand på 5 til 21 cm/s i nedadgående eller opadgående retning. Med homogen bane forstås en bane, hvori partiklerne er godt fordelt både i fladeretningen og tykkelsen.

10 I engelsk patentskrift nr. 1 129 757 og 1 329 409 er der beskrevet processer til dannelse af en papirbane ud fra konventionelle papirfremstillende fibre på cellulosebasis eller syntetisk basis. Af komplekse elektrokemiske og mekaniske grunde har sådanne fibre tendens til at flokkulere
15 re eller klumpes, når de foreligger i vandig dispersion, og som følge deraf har de tendens til at danne en ujævn eller "vild" formation i papirbanen, når denne dannes. De før angivne engelske patentskrifter behandler disse problemer og beskriver processer, som frembringer en betydelig forbedring ved dannelsen under anvendelse af et opskummet dispersionsmedium med specificerede egenskaber. Skummets boblestruktur fungerer sådan, at flokkuleringen
20 forsinkes og inhiberes, således at skummet nedbrydes ved dræning på et Fourdrinier-netværk i en papirfremstillingsmaskine, og fibre udfældes på netværket før der
25 kan forekomme flokkulering.

I europæisk patentansøgning nr. 85 300031 er der beskrevet en fremgangsmåde til dannelse af en præcursor for et
30 fiberforstærket formstofmateriale ud fra en opskummet dispersion af glasfibre og formstoffibre. I dette tilfælde eliminerede man ved anvendelsen af en opskummet dispersion ulemperne ved at anvende en konventionel vandig ikke opskummet dispersion. På grund af den exceptionelle
35 tendens, som glasfibre har til at flokkulere, kan man kun danne en tilfredsstillende bane under anvendelse af en vandig dispersion, hvis man anvender meget små koncentra-

tioner (mindre end 0,1 % fibre). Med sådanne dispersioner kan man kun danne en bane meget langsomt på grund af de store volumina af vand, der nødvendigvis må håndteres ved dræningen. Anvendelsen af en opskummet dispersion elimi-
 5 nerer dette problem.

Ved de før citerede publikationer har de fibre eller det partikelformede materiale, der er dispergeret og udfældet fra dispersionerne, kun en ubetydelig tendens til verti-
 10 kal mobilitet i vand i den forstand, at de vil have tendens til enten at sedimentere eller flyde. De kan faktisk dispergeres tilstrækkeligt i vand til at være i stand til at blive omdannet til en bane, selvom dette fører til de ulemper, der er diskuteret i det følgende.

15 Det har nu overraskende vist sig, at en opskummet dispersion udviser tilstrækkelig integritet og mekanisk styrke, hvis den er korrekt formuleret, til, at den inden for sin struktur kan indfange relativt tunge eller lette
 20 partikler eller fibre, som ville have tendens til at sedimentere eller flyde i en vandig dispersion. Ikke blot fører dette til en meget ensartet formulering af den bane, der er lagt ned på Fourdrinier-netværket, men i de tilfælde, hvor massen består af partikler og fibre, der
 25 har forskellige inhærente vertikale mobiliteter, hvilket ofte er tilfældet, fører det til dannelsen af en homogen banestruktur. Ethvert forsøg på at frembringe en bane ud fra en sådan masse under anvendelse af en ikke opskummet, vandig dispersion resulterer i en relativ vertikal
 30 bevægelse af de partikelformede og fibrøse komponenter i afhængighed af deres særlige sedimentations- og flydeegenskaber og fører til dannelsen af lag og ikke en homogen bane.

35 Fremgangsmåden ifølge opfindelsen, der er af den i indledningen til krav 1 angivne art, er således ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er særligt effektiv i forbindelse med partikler, der har vertikale mobiliteter mellem 5 og 13 cm/sek.

- 5 Partikelformede elementer er defineret som partikler, partikelformede aggregater, fibre, fibrøse udflokninger eller blandinger af disse og forskellige arter deraf.

10 Betegnelsen "inhærent vertikal mobilitet" anvendes i denne beskrivelse med krav for at definere den hastighed, hvormed det partikelformede element bevæger sig i en nedad- eller opadgående retning i vand, og den vil afhænge af vægten og overfladearealet af de partikelformede elementer og den udstrækning, i hvilken der er indfanget
15 luft i elementerne eller er adhæreret luft til elementerne.

20 Ved en foretrukken udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen er de partikelformede elementer metal-liske partikler.

25 Om ønsket kan et større antal af arter af partikelformede elementer inkorporeres, hvilke har forskellige inhærente vertikale mobiliteter, og de partikelformede elementer kan således omfatte en blanding af elementer, der stiger, og elementer, der synker i vand.

30 Den opskummede dispersion er vandig og har en viskositet på mindst 22 sekunder, når den måles ved hjælp af en Ford kop af type B-4 ved 20 °C i henhold til britisk standard nr. BS1733, eller en dermed ækvivalent viskositet, når den bestemmes i henhold til britisk standard BS3900-A6. Den opskummede dispersion har et luftindhold på mindst
35 55 % og indeholder bobler, der har en gennemsnitlig størrelse på 0,2 mm. Man foretrækker især et luftindhold på mindst 65 %.

Opfindelsen skal illustreres ved de følgende forsøg og eksempler.

5 Man anvendte forskellige materialer ved evaluering af den opfinderiske ide, herunder blyhagl, afhugget metalstav, -tråd og -fibre af forskellige diametre og grus, for at eksemplificere materialer, der har tendens til at sedimentere i vand. Som et eksempel på et let materiale, der flyder på vand, anvendte man polystyrenskum med en massefylde af $0,023 \text{ g/cm}^3$ og som ved hjælp af en trådbørste
10 var sønderbrudt til partikler i størrelsesintervallet fra 2 til 5 mm. Som et andet eksempel anføres ekspanderede varmebehandlede partikler af vulkanske mineraler solgt under varemærket Perlit.

15 Sedimentationshastigheden for hver partikel blev bestemt ved at tidsbestemme den vertikale bevægelse af en partikel over en afstand af 25 cm i en 45 cm høj søjle af vand efter en initial bevægelse af 18 cm. For filamentagtige
20 partikler bestemte man sedimentationshastigheden for de partikler (i det væsentlige hovedparten deraf), som antog en i det væsentlige vandret orientering under sedimentationen.

25 Et passende apparat til frembringelse af skum med de krævede egenskaber er en modificeret skumflotationscelle af den type, der er fabrikeret af Denver Equipment Co. fra Denver, Colorado, USA. En sådan celle omfatter et hus med organer til tilledning af luft og med et omrøringsorgan
30 med blade monteret med henblik på rotation, hvorved afstanden mellem omrøringsorganet af en indre overflade af huset havde en sådan størrelse, at en væske, der indeholder et overfladeaktivt middel, inden for huset udsættes for en kraftig forskydningsvirkning mellem omrøringsorganet,
35 når dette roterer i forhold til huset, og husets indre overflade, idet virkningen er af en sådan art, at der tilvejebringes bobler af den krævede størrelse. Ved

anvendelse frembringes der en hvirvel i en sådan celle, hvorved bobler af den krævede størrelse er til stede ved basis af hvirvlen og større bobler er til stede ved toppen af hvirvlen, hvilke større bobler suges nedad til basis af hvirvlen sammen med luft, der føres til huset, og som der tildannes til bobler af den krævede størrelse. Under dannelsen af skummet i cellen kan de fibre eller partikler, som skal anvendes, tilføres til skummet, således at de bliver godt dispergeret i skummet ved cellens funktion. Anvendelsen af en sådan skumproducerende celle er dog ikke væsentlig, og man kan anvende ethvert andet passende apparat.

Der dannedes opskummede dispersioner i Denver cellen under anvendelse af 7 liter vand. Til metalfibre og -partikler tilsattes 20 ml af et overfladeaktivt middel Triton X-100 (en vandopløselig octylphenoxypolyethoxyethanol med gennemsnitligt 10 mol ethylenoxid) fabrikeret af Rohm & Haas, og til gruspartikler tilsatte man 15 ml af det samme overfladeaktive middel. I tilfælde af polystyrenpartikler tilsatte man 25 ml af et overfladeaktivt middel solgt under varemærket Nansa (en 30 % opløsning af natrium-dodecylbenzensulfonat) af Albright & Wilson.

Man fremstillede derpå forskellige formuleringer, idet man som basis anvendte nylonpulver og glasfibre, hvortil man tilsatte specifikke metalliske partikler eller fibre, grusekspanderet polystyren eller ekspanderede partikler af vulkanske mineraler. Efter dannelse af en opskummet dispersion omfattende hver formulering i en Denver celle overførte man i tilfælde af eksemplerne 1 til 19 hver dispersion til et banedannende organ i laboratoriemålestok. Efter dræning undersøgte man det banedannende organ og banen for at bestemme den andel af de metalliske partikler eller gruspartikler, som var blevet medrevet i banen af skummet. Banen blev også undersøgt for at bestemme den udstrækning, i hvilken de tre komponenter af formu-

ringen var ensartet eller homogent dispergeret, både i fladeretningen og i tykkelsesretningen.

5 I tilfælde af eksempel 20 og 21 tildannede man banerne på den våde ende af en papirmaskine i pilot plant målestok, 0,35 m bred og med en løbehastighed af 5 m pr. minut.

10 I tilfælde af det ekspanderede polystyren blev hele mængden af materiale transporteret over på grund af tilbøjeligheden deraf til at flyde, og ensartetheden og integrationsgraden af dispergeringen af partiklerne i banen var de egenskaber, der især blev evalueret.

15 Tabel 1 viser resultaterne for metalpartikler, og det vil ses, at man opnåede et overraskende højt niveau af overføring med partikler, der var så store som 550 μ m i diameter og op til 12 mm i længden, skønt mange meget tunge partikler ikke på tilfredsstillende måde kunne inkorpore-
20 res i banen. Af tabel 2 fremgår der, at man opnåede en overføringsgrad til banen af over 90 % hvad angår gruspartikler med en diameter op til 2,8 mm. Hertil kommer, at partikler af polystyren og ekspanderede vulkanske mineraler med godt resultat blev indfanget i skumdispersionen og overført, således at der frembragtes en bane,
25 hvori materialer, der har varierende sedimentationshastigheder, var ensartet fordelt.

30

35

TABEL 1 - DISPERSION AF PARTIKLER I FORM AF TUNGE METALLER I SKUM

Eks.	Formulering		Metal	Observationer hvad angår overførsel af metalfibre til banedanner (de ikke-metalliske materialer blev fuldstændigt overført)	Sedimentationshastighed af metalfibre i vand
	Nylon 6 pulver	Glasfibre (12 mm lang, 11/ _u dia.)			
1	137 g	60 g	30 g nr. 9 (1.97 mm dia.) blyhagl	Praktisk talt hele mængden af blyhagl forblev i blanderen	For hurtig til at måle
2	137 g	60 g	25 g afskåret stålstråv (8-10 mm, 1,5 mm dia.)	Praktisk talt alt metal forblev i blanderen	For hurtig til at måle
3	137 g	60 g	12 g rustfri stålstråd (10-12 mm, 910/ _u dia.)	Metal forblev stort set i blanderen. Nogle få "fibre" ujævnt dispergeret i banen	30 cm/sek.
4	138 g	60 g	10 g rustfri stålstråd (10-12 mm, 550/ _u dia.)	ca. halvdelen af metal-"fibrene" forblev i beholderen. De, der blev overført, var ret jævnt dispergeret	20,8 cm/sek.
5	137 g	60 g	3,6 g rustfri stålstråd (11-12 mm, 375/ _u dia.)	83% af metal-"fibrene" blev overført og var jævnt dispergeret i banen	16,7 cm/sek.
6	137 g	60 g	2,7 g rustfri stålstråd (11-12 mm, 270/ _u dia.)	90% af metal-"fibrene" blev overført og jævnt dispergeret i banen	12,5 cm/sek.
7	137 g	60 g	5 g messingvaskede stålfibre (12 mm, 180/ _u dia.)	98% metalfibre blev overført og var jævnt dispergeret i banen	8,3 cm/sek.
8	82% Vol.	15,5 g vol.	1,25 vol.-% jernforstærkede fibre (25 mm x 17/ _u dia. med flader ~225/ _u brede)	Over 70% af metalfibrene blev overført og jævnt dispergeret i banen	7,1 cm/sek.
9	82% vol.	15,5% vol.	2,5 vol.-% jernforstærkede fibre (25 mm x 170/ _u brede med flader ~225/ _u dia.)	Over 70% af metalfibrene blev overført og jævnt dispergeret i banen	7,1 cm/sek.

TABEL 1 (fortsat)

Eks.	Formulering		Metal	Observationer hvad angår overførsel af metalfibre til banedanner (de ikke-metalliske materialer blev fuldstændigt overført)	Sedimentationshastighed af metalfibre i vand
	Nylon 6 pulver	Glasfibre (12 mm lang, 11 μ dia.)			
10	82% vol.	15,5% vol.	2,5 vol.-% messingvaskede stålfibre (12,5 mm x 180 μ brede)	98% af metalfibrene blev overført og jævnt dispergeret på banen	8,3 cm/sek.
11	82% vol.	15,5% vol.	2,5 vol.-% kobbertråd ($\sim$ 25 mm x 190 μ dia.)	Over 50% af metalfibrene blev overført og jævnt dispergeret i banen	10,0 cm/sek.
12	82% vol.	12,0% vol.	6,0 vol.-% aluminiumlegering (Duro) spåner ($\sim$ 5 mm x 1,5 mm x 200 μ tykke)	Over 50% af spånerne blev overført og jævnt dispergeret i banen	5,1 cm/sek.
13	137 g	60 g	Kvalitet nr. 2 ståluldsafskæringer i filamentter ca. 10 mm lange	Over 95% af filamentterne blev overført og jævnt dispergeret i banen	3,5 cm/sek.
14	132 g polypropylenpulver ICI kvalitet PRC 81604	45 g	13 g rustfrie stålfibre, 12 μ dia., 10 mm lange	Over 95% af fibrene blev overført og jævnt dispergeret i banen	1,2 cm/sek.

TABEL 2 - DISPERSION AF TUNGE GRUSPARTIKLER I SKUM

Eks.	Formulering		Plante grus	Observationer hvad angår overførsel af grus til banedanner (de andre materialer blev fuldstændigt overført)	Sedimentationshastighed af gruspartikler i vand
	Nylon 6 pulver	Glasfibre 12 mm lange 11/16 dia.)			
15	135 g	45 g	45 g (sigtet til 1,7-2,8 mm)	91% grus blev overført og jævnt dispergeret i banen	13,0 cm/sek.
16	135 g	45 g	60 g (sigtet til 1,0-1,7 mm)	96% grus blev overført og jævnt dispergeret i banen	8,1 cm/sek.

TABEL 3 - DISPERSION AF EXPANDEREDE POLYSTYRENPARTIKLER I SKUM

eks.	Formulering	Observation hvad angår overførsel til banedanner	Sedimentationshastighed af expanderede partikler i vand
17	60 g slagbehandlet træpulp 35 g expanderede polystyren- partikler (2-5 mm) 30 g glasfibre (12 mm lange 11/16 dia.)	) Ingen tendens for formuleringen til) at separere.) Jævn dispersion af partiklerne i) banen))	)) 4,5 mm - 13,3 cm/sek.) 2 mm - 5,0 cm/sek.)))
18	67% expanderede polystyrenpartikler (2 - 5 mm) 33% glasfibre (12 mm lange, 11/16 dia.)	))))	))))
19	12 g Perlit* 54 g glasfibre (12 mm lange, 11/16 dia.)	))))	Mellem - 6 cm/sek. og - 12 cm/sek.

* Et expanderet, varmebehandlet vulkansk mineral solgt af Silver Perl Products Harrogate, England

EKSEMPEL 20

Man indførte følgende formulering i en Denver skumflotationscelle af den her beskrevne type

- 5 3,0 kg messingfibre med halvmåneformet tværsnit og en diameter på 90 μm samt en længde på 12,5 mm og med en sedimentationshastighed af 5 cm/sekund,
- 10 4,2 kg glasfibre med diameter 11 μm og længde 13 mm,
- 11,3 kg polypropylenpulver solgt af ICI som kvalitet PXC81504,
- 15 450 liter vand,
- 450 ml af et overfladeaktivt middel solgt under varemærket Triton X-100 af Rohm & Haas.
- 20 Efter dannelsen af en opskummet suspension på den her beskrevne måde blev suspensionen pumpet til tilførselsbeholderen til den våde ende af papirfremstillingsmaskinen i pilot plant målestok, hvorved der dannede sig en bane på den våde ende. Efter tørring vejede banen 1040 g/m^2 ,
- 25 og den udviste en ensartet fiberfordeling.
- Banen blev derpå konsolideret under varme og tryk, således at den efter afkøling gav anledning til dannelsen af en stiv, forstærket bane, hvori det var tydeligt at se,
- 30 at messingfibrene var ensartet og jævnt fordelt.

EKSEMPEL 21

- 35 Man fremstillede en konsolideret bane på samme måde som beskrevet i eksempel 20, men under anvendelse af følgende formulering:

4,2 kg bronzefibre med voksende tværsnit og med en effektiv diameter på 40 μm , med en længde på 3 mm og med en sedimentationshastighed på 1,5 cm/sekund,

5 5,3 kg glasfibre med en diameter af 11 μm og en længde af 13 mm,

11,9 kg polypropylenpulver solgt af ICI som kvalitet PXC81604,

10

450 liter vand og

1,3 liter af et overfladeaktivt middel solgt under varemærket Nansa fra Albright & Wilson Ltd.

15

Den bane, der dannedes på den våde ende af pilot planet, vejede efter tørring 830 g/m^2 . Når banen blev konsolideret under varme og tryk, gav den efter afkøling anledning til dannelsen af en stiv, forstærket bane, hvori det kunne ses, at bronzefibrene var jævnt og ensartet fordelt.

20

25

30

35

P a t e n t k r a v:

1. Fremgangsmåde til dannelse af en i det væsentlige ho-
5 mogen bane ud fra en dispersion af et eller flere parti-
kelformede elementer i et vandigt medium, af hvilke ele-
menter i det mindste nogle har en inhærent vertikal mobi-
litet i vand på 5 til 21 cm/s i nedadgående eller opad-
gående retning, k e n d e t e g n e t ved, at der anven-
10 des en opskummet dispersion med et luftindhold på mindst
55 %, en gennemsnitlig boblestørrelse på 0,2 mm og en
viskositet på mindst 22 sekunder, målt ved anvendelse af
en Ford kop af typen B-4 ved 20 °C i henhold til britisk
standard nr. BS 1733, eller en dermed ækvivalent viskosi-
15 tet bestemt i henhold til britisk standard nr. 3900-A6,
og at den opskummede dispersion nedlægges på en perfore-
ret bærer og drænes til fjernelse af det opskummede van-
dige medium og til dannelse på bæreren af en i det væ-
sentlige homogen bane, der hovedsageligt omfatter de par-
20 tikelformede elementer.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at partiklerne har vertikale mobiliteter fra 5 til
13 cm/sekund.
- 25 3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g-
n e t ved, at den opskummede dispersion har et luftind-
hold på mindst 65 %.
- 30 4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, 2 eller 3, k e n d e-
t e g n e t ved, at der indgår forskellige slags parti-
kelformede elementer, der har forskellige vertikale mobi-
liteter.
- 35 5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t
ved, at de partikelformede elementer omfatter en blanding
af elementer, der stiger i vand, og elementer, der synker

i vand.

6. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav,
k e n d e t e g n e t ved, at de partikelformede elemen-
5 ter omfatter metalliske, mineralske eller plastiske ele-
menter.

10

15

20

25

30

35
