



FI000989428



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGNINGSSKRIFT 98942C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 10 09 1997

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

D 21H 17/74, 17/69

(21) Patentihakemus - Patentansökning	894616
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	29.09.89
(24) Alkupäivä - Löpdag	29.09.89
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	11.06.90
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.05.97
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
10.12.88 GB 8828899 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Laporte Industries Limited, 3 Bedford Square, London WC1B 3RA, United Kingdom, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Derrick, Arthur Percy, 3/4 Ingalara Avenue, Cronulla 2230, New South Wales, Australia, (AU)

(74) Asiamies - Ombud: Leitzinger Oy

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Kolloidinen koostumus ja sen käyttö paperin ja kartongin valmistuksessa
Kolloidal sammansättning och dess användning vid pappers- och kartongframställning

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 85397 (D 21H 21/10), EP A 234513 (D 21H 3/02), US A 3052595 (162-164)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Koostumus käsittää veteen dispergoituvaa kolloidista kvartsimateriaalia, kuten turvotussavea, likeisessä yhteydessä alhaisen molekyylipainon omaavan, vesiliukoisen ja korkean varaustiheyden omaavan orgaanisen polymeerin kanssa, kuten polyakryylihapon tai polyamiinin kanssa, jolloin kvartsimateriaalin ionisuus muuttuu merkittävästi polymeerin varauksen vaikutuksesta. Koostumus voidaan valmistaa säätämällä kvartsimateriaali ja orgaaninen polymeeri reagoimaan vesifaasijärjestelmässä pitoisuuden ollessa esimerkiksi 5 - 25 paino-% polymeeriä turvotussavikiintoaineksesta laskettuna.

Koostumus soveltuu käytettäväksi pidätys-/kuivatusaineena paperin tai kartongin valmistuksessa, jolloin sitä käytetään edullisesti sen jälkeen, kun on lisätty tavanomainen, korkean molekyylipainon omaava flokkulointiaine.

Sammansättningen omfattar kolloidiskt kvartsmaterial som dispergeras i vatten, såsom svällera, i nära kontakt till vattenlöslig organisk polymer med låg molekylvikt och hög laddningstäthet, såsom polyakrylsyra eller polyamin, varvid kvartsmaterialets jonitet märkbart förändras på grund av polymerens laddning. Sammansättningen kan framställas genom att föra kvartsmaterialet och den organiska polymeren att reagera med varandra i vattenfasset, varvid koncentrationen kunde vara till exempel 5-25 vikt-% polymer räknat från fasta materialet i svälleran.

Sammansättningen lämpar sig som spärrämne/upptorkningsämne vid framställning av papper eller kartong, varvid den med fördel används efter sedvanlig tillsats av flokkuleringsämne med hög molekylvikt.

Kolloidinen koostumus ja sen käyttö paperin ja kartongin valmistuksessa - Kolloidal sammansättning och dess användning vid pappers- och kartongframställning

- 5 Tämä keksintö koskee kolloidista kvartsikoostumusta ja sen käyttöä menetelmässä paperin ja kartongin valmistamiseksi.

Perinteiseen tapaan paperia tai kartonkia valmistettaessa muodostetaan kuituinen paperimassa, joka sisältää erilaisia lisäaineita kuten pigmenttejä, täyteaineita sekä liisteröintiaineita, minkä jälkeen paperimassasta poistetaan vettä metalli- tai kangasviiralla paperi- tai kartonkiarkin pohjan muodostamiseksi. Tällaisissa prosesseissa ristiriitaisia vaatimuksia ovat, että toisaalta veden tulisi poistua massasta vaikeuksitta, jolloin kuitenkin kuivatuksen aikana ei tulisi tapahtua liiallista lisäaine- ja kuituhävikkiä, eli toisin sanoen tällaisten lisäaineiden ja kuidun pidätyksen viiralla tulisi olla hyvä. Tällä ei ole vaikutusta ainoastaan raaka-ainekustannuksien sekä arkin kuivaamiseen tarvittavan energian säästymiseen, vaan se vähentää niin ikään ulosvirtausnesteen käsittelyvaatimuksia seurauksena alemmasta lietekiintoainepitoisuudesta sekä alemmasta KHK- ja BHK-kuormasta päästövedessä. Arkinmuodostus- ja pinta-ominaisuudet saattavat niin ikään parantua. Valumis- ja pidätys-ominaisuuksien optimointiin on pyritty usein tavoin käyttämällä erilaisia lisäaineyhdistelmiä, mukaan lukien polyelektrolyyttejä kuten korkean molekyylipainon omaavaa polyakryyliamidia ja sen kopolymeerejä, jotka toimivat flokkulointiaineina.

- 30 Kolloidisia turvotussavia on esitetty käytettäväksi yhdistettyinä korkean molekyylipainon mutta verraten alhaisen varaustheyden omaaviin polyakryyliamideihin, joita on perinteisesti käytetty flokkulointiaineina, ja jotka voivat olla ei-ionisia, anionisia tai kationisia luonteeltaan ja jotka voidaan valita massan varausvaatimukseen sopivasti.
- 35

US-patenttijulkaisussa n:o 3052595 esimerkiksi julkistetaan bentoniitin lisääminen täyteaineen sisältävään massaan, minkä jälkeen lisätään akryyliamidihomopolymeeriä tai -kopolymeeriä, joka voi käsittää korkeintaan noin 15 paino-% funktionaalista, luonteeltaan anionista tai kationista komonomeeriä, mikä vastaa 5 varaustiheyttä korkeintaan noin 2 mekv./g. Edeltävän yhdistelmän vaikutuksesta polymeeri ja bentoniitti "aktivoituvat molemmat, jolloin täyteaineen pidätys paperikudoksessa paranee ja saatavan jäteveden sameus alenee".

10

Tuoreemmassa EP-patenttijulkaisussa n:o 0017353 julkistetaan, että oleellisesti täyteainetta sisältämättömien paperimassojen kuidunpidätys- ja vedenpoisto-ominaisuuksia voidaan parantaa näyttävästi sisällyttämällä massaan korkean molekyyllipainon omaavaa; esim. molekyyllipaino oleellisesti yli 100 000, normaalisti yli 500 000 ja yleensä noin tai yli 1 000 000; polyakryyliamidia sekä bentoniittityypistä savea. Polyakryyliamidi voi sisältää korkeintaan 10 % joko kationisia tai anionisia yksiköitä ja edustaa siten alhaisen varaustiheyden omaavaa materiaalia. 15 20

Tämä kehityssuunta on toistaiseksi saavuttanut huippunsa menetelmässä, jota kuvataan EP-patenttijulkaisussa n:o 0235893, ja jonka mukaan laihaan massaan lisätään korkean molekyyllipainon omaavaa, lineaarista kationista polymeeriä määrää, joka on suurempi kuin suurien flokki-sakkojen muodostamiseksi tavanomaisesti käytetty, minkä jälkeen flokkuloituun lietteeseen kohdistetaan suuruudeltaan merkittävä leikkausrasitus ja leikattuun lietteeseen lisätään bentoniittia. Selvitetään, että leikkaamisen tarkoitus on rikkoa muodostuneet flokki-sakat mikroflokeiksi, jotka ovat riittävän stabiileja vastustaakseen edelleen hajoamista. 25 30

Kyseinen keksintö koskee paperin- ja kartonginvalmistusmenetelmiä, joissa massan kuivatus- ja pidätysominaisuuksia modifioidaan käyttämällä epäorgaanista kolloidista materiaalia, kuten 35

turvotus-bentoniittia tai muuta turvotussavea, jonka kolloidisen materiaalin ionisuutta on modifioitu.

Keksintöä voidaan käyttää missä tahansa paperinvalmistusmenetelmässä, vaikkakin yksi mahdollinen keksinnön mukainen käyttö on EP-patenttijulkaisussa 0235893 kuvatussa menetelmässä tai sen muunnoksissa, jossa käyttösovellutuksissa pidätys- ja kuivatusominaisuuksissa tapahtuneet parannukset on toteennäytetty. Toinen esimerkki menetelmästä, johon liittyy savien käyttö ja johon kyseistä keksintöä voidaan soveltaa, on menetelmä, jota kuvataan SF-patenttijulkaisussa n:o 67736, jossa käytetään pidätysapuainetta, joka käsittää kationisen polymeerin ja anionisen materiaalin, joka voi olla bentoniitti, yhdistelmän.

Tämän keksinnön mukaisesti käytetty modifioitu kolloidinen materiaali on uusi koostumus, jota voidaan käyttää myös paperinvalmistusteollisuuden ulkopuolella turvotussavien ja samankaltaisten kolloidisten materiaalien monissa ja sangen erilaisissa käyttösovellutuksissa.

20

Tämän keksinnön mukainen modifioitu kolloidinen materiaali, käsittää kolloidisia kvartsihiukkasia, esimerkiksi turvotussavihiukkasia, jolloin tunnusomaista on, että kolloidisten hiukkasten ionisuutta on modifioitu niiden likeisellä yhdistämisellä alhaisen molekyylipainon omaavaan, vesiliukoiseen ja korkean varaustiheyden omaavaan polymeeriin.

Tämän keksinnön mukaiset kolloidiset kvartsihiukkaset käsittävät kerrosteisia tai kolmiulotteisia tetrahedraaliseen SiO_4 :ään pohjautuvia materiaaleja, jolloin kerrosteisen materiaalin kerrosväleissä voi valinnaisesti sijaita yhtä tai useampaa muuta materiaalia kuten oktahedraalista aluminiumoksidia ja/tai magnesiumoksidia. Tämän keksinnön käytännössä erityisen käyttökelpoisia kerrosteisia materiaaleja ovat savimateriaalien smektiittiryhmä, jonka jäsenet ovat kolmikerroksisia mineraaleja, jotka käsittävät keskimmäisenä kerroksena oktahedraalista

aluminium- tai magnesiumoksidia kahden tetrahedraalisen pii-
dioksidikerroksen välissä ja omaavat ihanteellisen kaavan, joka
pohjautuu pyrofilliittiin, jota on modifioitu korvaamalla osa
ioneista Al^{+3} , Si^{+4} tai Mg^{+2} alhaisemman valenssiluvun omaavil-
5 la kationeilla kaiken kaikkiaan anionisen hilavarauksen saami-
seksi. Smektiittimineraaliryhmään kuuluu montmorilloniitti;
mukaan lukien natriumbentoniitti; beidelliitti, nontroniitti,
saponiitti ja hektoriitti. Tällaisten mineraalien kationinvaih-
tokapasiteetti on edullisesti 80 - 150 mekv./100 kg kuivaa
10 mineraalia. Kyseisessä keksinnössä käyttämistä silmälläpitäen
smektiittimineraalit ovat edullisesti natrium- tai litiummuo-
dossa, joka voi olla luontainen, mutta jopa useimmiten saadaan
kationinvaihdolla luonteisesti esiintyvistä maa-alkalisavista,
tai vetymuodossa, joka voidaan saada käsittelemällä mineraali-
15 hapolla alkalimetalli- tai maa-alkalimetallisavia. Tällaisille
natrium-, litium- tai vetymuodossa oleville saville on yleensä
ominaista hyrdatoitaessa ilmenevä kidevälyksen kasvu, jolloin
tapahtuu turpoamisena tunnettu ilmiö, ja ne dispergoituvat
kolloidisesti verraten helposti. Vaikka lähinnä keskitytään
20 luontaista alkuperää oleviin turvotussaviin, pois ei suljeta
niiden synteettisiä analogeja kuten esimerkiksi sitä synteet-
tistä hektoriittimateriaalia, jota on saatavana valmistajalta
Laporte Industries Limited kauppanimellä Laponite.

25 Näiden materiaalien yhteydessä ilmaisua "kolloidinen" käytetään
merkitsemään kykyä dispergoitua, tai tulla dispergoituksi,
vesiväliaineeseen kolloidisen dispersion saamiseksi. Keksinnön
mukaisten koostumuksien ei kuitenkaan tarvitse olle dispergoi-
dussa tilassa, vaan ne voivat esimerkiksi olla kiinteiden hiuk-
30 kasten muodossa, jotka voidaan dispergoida kolloiditilaan käyt-
töajankohtana tai välittömästi ennen sitä. Kolloidisesti dis-
pergoituvien hiukkasten hiukkaskoko on yleensä 5×10^{-7} cm -
 250×10^{-7} cm.

35 Tämän keksinnön mukaisesti käytetyt alhaisen molekyylipainon
omaavat, vesiliukoiset, korkean varaustiheyden omaavat polyme-

rit omaavat joitakin seuraavia, niiden tehoon myötävaikuttavia ominaisuuksia tai omaavat kaikki nämä ominaisuudet:

(a) ne ovat oleellisesti lineaarisia, eli ne eivät käsitä riskitykkyketjuja tai käsittävät niitä niin vähän, ettei se estä veteen liukenemista;

(b) ne ovat joko varauksen omaavien yksiköiden homopolymeerejä tai kopolymeerejä, jotka sisältävät yli 50 %, edullisesti yli 75 %, ja erityisen edullisesti yli 85 %, varauksen omaavia yksiköitä;

(c) ne omaavat riittävän alhaisen molekyylipainon ollakseen vesiliukoisia. Edullisesti niiden molekyylipaino on alle 100 000, mutta erityisen edullisesti alle 50 000, esimerkiksi erityisen soveliaasti 1000 - 10 000, määritettynä ominaisviskositeettimittauksilla tai geelipermeaatiokromatografisesti. Ne kykenevät edullisesti muodostamaan ympäristön lämpötiloissa vesiliuoksia, joiden pitoisuus on ainakin 20 % w/w;

20

(d) niiden varaustiheys on korkea, eli ainakin 4, edullisesti ainakin 7, ja korkeintaan 24 mekv./g. Erityisen edullisesti varaustiheys on ainakin 8, esimerkiksi korkeintaan 18 mekv./g. Anionisten polymeerien varaustiheydet voidaan määrittää muunnoksella menetelmästä, jota kuvaa D. Horn lähteessä "Progress in Colloid and Polymer Science" 65 (1978) 251-264, jossa polymeeri titrataan Dadmac-valmisteella, joka on jäljempänä identifioitu kationinen polymeeri, ylimäärin, minkä jälkeen se titrataan takaisinpäin polyvinyyli-sulfonihapolla.

25
30

Samaa menetelmää, modifioimattomana, voidaan käyttää kationisten polymeerien varaustiheyksien määrittämiseksi.

Tällaiset polymeerit eivät ole flokkuloivia aineita eikä niiden käyttöä paperinvalmistusmenetelmissä normaalisti harkittaisi.

35

Esimerkkejä anionisista korkean varaustiheyden omaavista, vesiliukoisista polymeereistä, jotka soveltuvat tässä käytettäväksi, ovat:

- 5 polyakryylihappo
 - polymetakryylihappo
 - polymaleiinihappo
 - polyvinyylisulfonihapot
 - polyhydroksikarboksyylihapot
 - polyaldehidikarboksyylihapot
 - 10 alkyliakrylaatti/akryylihappokopolymeerit
 - akryyliamidi/akryylihappokopolymeerit
- sekä kaikkien edellä mainittujen suolat, esimerkiksi alkalimetalli- tai ammoniumsuolat.

- 15 Esimerkkejä sopivista kationisista, korkean varaustiheyden omaavista ja vesiliukoisista polymeereistä ovat:

- polyetyleeni-imiinit
- polyamidoamiinit
- polyvinyyliamiinit
- 20 polydiallyyliammoniumyhdisteet.

Kyseisen keksinnön mukaisesti edellytetty kolloidisten kvartsihiukkasten ja korkean varaustiheyden omaavan polymeerin likeiseen yhdistelmään voidaan päästä eri menetelmillä. Eräs tällainen menetelmä on kuivana sekoittaminen, jolloin saadaan tuote, jota voidaan vaikeuksitta kuljettaa ja joka voidaan dispergoida veteen käyttöpaikalla. Vaihtoehtoisesti dispersio voidaan muodostaa lisäämällä kolloidiset kvartsihiukkaset veteen, joka sisältää korkean varaustiheyden omaavan polymeerin. Edeltävillä menetelmillä voidaan muodostaa tämän keksinnön mukaisten modifioitujen kolloidisten kvartsihiukkasten konsentroidu dispersio, joka voidaan helposti laimentaa paperimassaan lisäämistä silmälläpitäen, tai joka voidaan jopa lisätä paperimassaan sellaisenaan. Tällaiset konsentroidut dispersiot, jotka soveliaasti sisältävät, joskaan eivät välttämättä sisällä, pinta-aktiivista ainetta ja säilytysainetta, ja joiden kvartsiainesosan kuiva-

painosta laskettu pitoisuus on ainakin 50 g/litra, jolloin pitoisuus kuitenkin voi kohota korkeintaan korkeimpaan pumpattavaan pitoisuuteen ja on edullisesti yli 100 g/litra ja aina esimerkiksi 250 g/litra, ovat kyseisen keksinnön erityisen edullisia suoritusmuotoja.

Vaihtoehtoinen menetelmä keksinnön suorittamiseksi on kolloidisen kvartsimateriaalin ja vesiliukoisen, korkean varaustiheyden omaavan polymeerin lisääminen peräkkäin, maun mukaan kummassa järjestyksessä tahansa, suoraan massaan tai massan osaan, joka on tilapäisesti poistettu prosessista. Peräkkäisellä lisäämisellä tarkoitetaan, että edullisesti kvartsihiukkasten ja korkean varaustiheyden omaavien polymeerien lisäämisen välillä ei tulisi esiintyä merkittävää leikkausrasitusta, merkittävää massan laimentamista, esim. ei enempää kuin noin 20 %, tai flokkulointiaineen lisäystä. Tämä on mahdollisesti keksinnön vähemmän tehokas suoritusmuoto, koska läsnä oleva runsas vesitilavuus saattaa hidastaa tai estää tietyssä määrin kyseisten lajien yhdistelmän muodostumista.

20

On todettu, että kolloidiset kvartsihiukkaset ja vesiliukoinen, korkean varaustiheyden omaava polymeeri ovat vuorovaikutuksessa muodostaen yhdistelmäkolloidilajin silloinkin, kun - kuten on edullista - korkean varaustiheyden omaava polymeeri on anioninen ja kolloidiset kvartsihiukkaset ovat turvotussavihiukkasia, joiden hilarakenne on oktahedraalikerroksissa suoritettujen substituutioiden johdosta anioninen. Vuorovaikutuksen luonteesta ei olla perillä, mutta se saattaa olla seurausta savihilan käsittämien hydroksyyli-ionien vetysiltamuodostuksesta. Tutkittaessa keksinnön mukaisia yhdistelmäkolloidihiuksia elektroforieettisesti, esimerkiksi kuten alla kuvattu, ilmenee, että kvartsihiukkaset ja polymeerimolekyylit esiintyvät yhtenä yksikkönä vesidispersiossa, liikkuvat ainoastaan yhtenä yksittäisenä lajina kautta elektroforeesikennon ja edelleen että kvartsihiukkasten ionisuus on tullut modifioiduksi polymeerin ionisuudella, minkä osoittaa muutos yhdistelmähiukkasten nopeu-

35

dessa verrattuna kvartsimateriaalin ei-modifioitujen hiukkasten nopeuteen.

Seuraavissa, elektrofoneettista liikkuvuutta tutkivissa kokeis-
 5 sa hiukkasille otettiin aika viidelle neliöverkkovälille.
 Ajanottoväli viidelle neliöverkolle oli 0,25 mm.
 Elektroditiedot olivat:

Käytetty jännite (V)	= 90 V
10 Elektrodien keskinäinen etäisyys (I)	= 75 mm
Käytetty kenttä (E)	= 1250 VM ⁻¹

Tutkittavat näytteet valmistettiin seuraavasti. Natriummuodossa
 oleva turvotus-montmorillonitti (Fulgel 100) pestiin ja kui-
 15 vattiin, minkä jälkeen näytteitä lietettiin pitoisuudeksi
 1 g/litra demineralisoituun veteen sekä erikseen 0,01 M nat-
 riumkloridiliuokseen luontaisessa pH:ssa 9,8 ja vastaavasti
 9,6. Natriumkloridilisäys tehtiin paperimassan ionisisällön
 jäljittelyä varten. Lisäksi valmistettiin samanlainen liete
 20 0,01 M natriumkloridiliuokseen, jolloin kuitenkin pH säädettiin
 ammoniumkloridilla 7,0:aan neutraalin paperimassan olosuhteiden
 jäljittelyä varten. Menettely toistettiin käyttäen samaa savea,
 jota oli modifioitu keksinnön mukaisessa reaktiossa anionisel-
 la, vesiliukoisella polymeerillä, joka koostui neutraloidusta
 25 polyakryylihaposta ja jonka varaustiheys oli 13,7 mekv./g ja
 molekyylipaino 2500, panostuksena 10 % saven painosta.

Näiden kuuden näytteen elektroforeettiset liikkuvuudet
 kulloinkin kohti positiivista elektrodia olivat seuraavat
 30 (yksikköä $\times 10^{-8} = M_2S^{-1}V^{-1}$):

		Savi	Savi/anioninen polymeeri	Kasvu-%
	pH 9,8 demin. vesi	3,67	5,10	39
	9,6 NaCl	2,52	3,59	56
5	pH 7 NaCl	2,30	3,84	67

Täten esimerkiksi kun kyseessä on anioninen turvotussavi ja orgaaninen polymeeri, luontaista hilavarausta saadaan nostetuksi esimerkiksi aina noin 70 %, jolloin kasvun määrän määräävät
 10 polymeerin varaustiheys ja polymeerin määrä, mutta jolloin se on edullisesti ainakin 10 %, erityisen edullisesti ainakin 20 %. Vastaavasti arvellaan, että piidioksidin kaltaisille kvartsimateriaaleille, joiden kokonaisvaraus on nolla, voitaisiin tuottaa varaus.

15

Sarjassa samoissa olosuhteissa suoritettuja jatkokokeita määritettiin elektroforeettinen liikkuvuus samalle turvotussavelle, joka oli saatettu reagoimaan keksinnön mukaisesti alhaisen molekyylipainon omaavan kationisen polymeerin polydiallylidime-
 20 tyylIAMMONIUMKloridin kanssa, jonka varaustiheys oli 6 mekv./g. Kussakin tapauksessa savi/polymeeriyhdistelmähiukkaset liikkuvat kohti negatiivista elektrodia alla esitettyjen elektroforeettisten liikkuvuuksien, samoissa yksiköissä kuin edellä, edellyttämällä nopeudella:

25

	pH	Väliaine	Liikkuvuus
	10	demin. vesi	2,89
	7	"	2,00
30	4	"	1,62
	10	0,01 M NaCl	3,69
	7	"	3,24
	4	"	2,75

Edullisesti polymeeriä käytetään 0,5 % - 25 % laskettuna kvartsimateriaalin kuivapainosta, erityisen edullisesti 2 % - 10 % samoin laskettuna.

5 Kyseistä keksintöä paperinvalmistusprosessiin sovellettaessa keksinnön mukainen modifioitu kolloidimateriaali sisällytetään edullisesti laihaan massaan ennen, esimerkiksi 1 - 20 sekuntia ennen, massan siirtymistä huuhtelukourun yläpäähän tai laiteam-
10 meisiin. Lisäystaso voi olla turvotussavien yhteydessä tavanomainen, esimerkiksi 0,05 paino-% - 2,5 paino-% kvartsimateriaalia laskettuna raaka-ainekiintoaineiden painosta, mutta se voidaan optimoida suorittamalla vakiopidätys- ja kuivatuskokeita käsitellyllä massalla. Liiallinen lisätty määrä voi johtaa esiflokkuloidun massakolloidin liukenemiseen ja osittaiseen
15 dispergoitumiseen, jolloin seurauksena on pidätys- ja kuivatusominaisuuksien menetys.

Keksintöä voidaan käyttää happamissa tai neutraaleissa paperinvalmistusjärjestelmissä korkean molekyylipainon omaavien kationisten flokkulointiaineiden normaalin lisäämisen jälkeen,
20 joita käyttävissä järjestelmissä käytetään edullisesti keksinnön mukaista anionisesti modifioitua materiaalia. Keksinnön mukaista kationisesti modifioitua materiaalia voidaan soveliaasti käyttää alkalisissa paperinvalmistusjärjestelmissä, esim.
25 järjestelmissä, joissa käytetään kalsiumkarbonaattitäyteainetta ja toimitaan pH:ssa noin 8. Keksintöä voidaan kuitenkin soveltaa laajaan valikoimaan paperinvalmistusprosesseja ja -massoja, mukaan lukien prosessit, joissa valmistetaan kirjoitus- ja painopaperia, arvo- ja pankkipaperilaatuja, sanomalehtipaperia,
30 tiivistekartonkia, turva- ja atk-paperia, valokopiopaperia, säkkipaperia, täytekartonkia, valkoista viivattua hiilipaperia, kääre-/pakkauspaperia, liimattua kartonkia, kotelokartonkia, aaltopahvia, pyyheliinakreppi- ja silkkipaperia.

35 Muut paperin tai kartongin valmistuksessa tavanomaisesti käytetyt lisäaineet sopivat kyseisen keksinnön yhteyteen. Tällaisia

lisäaineita ovat täyteaineet, savet (ei-turvotus-), pigmentit kuten titaanidioksidi, saostettu/jauhettu kalsiitti, kipsi, liisteröintiaineet kuten kolofonihartsit/aluna tai synteettiset liisteröintiaineet kuten alkyylidiketeenidimeerit tai alkyylimetri-
5 ripihkappoanhydridit, märkä- tai kuivavastushartsit, väriaineet, optiset kirkasteet ja limanestoaineet.

Kyseistä keksintöä havainnollistetaan seuraavaksi seuraavien kokeiden avulla, joissa verrattiin kyseisen keksinnön suoritus-
10 ta polymeeriflokkulanttien tavanomaiseen käyttöön sekä menetelmään, jota kuvataan EP-patenttijulkaisussa n:o 0235893, jossa patenttijulkaisussa flokkuloituun lietteeseen kohdistetaan leikkausrasitus, minkä jälkeen leikattua lietettä käsitellään bentoniitilla. Todetaan, että seuraavissa kokeissa dokumentoidun
15 parannuksen pidätyksessä ja kuivatuksessa ohella kyseisen keksinnön lisäetuna on kyky tuottaa erinomaisia tuloksia silloinkin, kun flokkuloituun lietteeseen ei kohdisteta merkittävää leikkausvaihetta, joka EP-patenttijulkaisussa n:o 0235893 katsotaan välttämättömäksi.

20

Hienojakoisen dispersion pidätysten mittaamiseksi käytettiin Britt Jar -koemenettelyitä (Tappi-menetelmä T.261, 1980) sekä kuivatuskokeissa Schopper Riegler -laitteistoa. Vakiotilavuus
massaa vietiin Britt Jar -vakiolaitteistoon ja tietty määrä
25 kationista, korkean molekyylipainon omaavaa polymeeriflokkulanttia lisättiin, minkä jälkeen massa sekoitettiin joko kevyesti (500 kierr./min) tai siten, että läsnä oli leikkausrasitusta, (1500 kierr./min) 30 sekunnin ajan. Hitaan sekoittamisen jälkeen yhdessäkään tässä patenttiselityksessä selostetussa
30 kokeessa ei todettu flokkikoon laskua, eli flokkien leikkautumista. Joissain kokeissa tämän sekoitusvaiheen jälkeen lisättiin tietty määrä kaupallisesti saatavana olevaa turvotussavea kosentroituna vesidispersiona. Edelleen eräissä toisissa kokeissa lisättiin keksinnön mukaista polymeeri-modifioitua savea
35 esimuodostettuna dispersiona. Modifioitu savi valmistettiin yhdistämällä turvotussavea, joka oli esimerkiksi H⁺- tai Na⁺-

muodossa, korkean varaustiheyden omaavan polymeerilajin konsentroiduun liuokseen polymeeri/savi-painosuhteessa, joka saattoi olla noin 1 % - 20 %. Käytännöllisyyden vuoksi nämä dispersiot valmistettiin konsentroidussa muodossa ja laimennettiin

5 10 g/litra dispersioksi massaan lisäämistä silmälläpitäen. Sopivia tämän keksinnön mukaisia tuotteita saatiin myös saattamalla savi kosketuksiin korkean varaustiheyden omaavan polykationisen lajin konsentroidun liuoksen kanssa korkean tehon omaavassa kuivasekoituslaitteistossa. Savi tai modifioitu savi

10 sekoitettiin mukaan kevyesti 15 sekunnin ajan 500 kierr./min. kierrosnopeudella sekoittaen, minkä jälkeen suoritettiin pidätys- ja/tai kuivatuskokeet, joiden tulokset ilmaistiin painoprosentteina hienojakoista dispersiota, joka oli tullut pidätyksi alunperin läsnäolleesta hienojakoisesta dispersiosta, ja

15 kuivatuskokeiden kyseessä ollen aikana sekunneissa 500 ml:n jätevettä valumiseksi 1 litran näytteestä käsiteltyä massaa.

Kokeet 1 - 40

20 Seuraavassa koesarjassa kationinen polymeeriflokkulantti oli akryyliamidikopolymeeri, jossa dimetyyliaminoetyyliakryyli oli kvaternoitu metyylikloridilla ja jonka akryyliamidi/aminoetyyliakryylaatti-moolisuhde oli 86/14. Sen varaustiheys oli alle 2 mekv./g ominaisviskositeetti 7 desilitraa/minuutti. Turvotus-

25 savi oli oleellisesti täysin natriumkorvattua kalsiummontmorilloniiittia, jota on saatavana valmistajalta Laporte Industries Limited nimellä Fulgel 100 (Fulgel on kauppanimi). Käytettäessä modifioitua savea tämä valmistettiin dispergoimalla savi korkean varaustiheyden omaavan anionisen polymeerin konsentroiduun

30 liuokseen ja laimentamalla pitoisuuteen 10 g/litra kuten edellä kuvattu. Korkean varaustiheyden omaavan polymeeri oli polyakryylihapo, jonka molekyylipaino oli noin 5000 ja anioninen varaustiheys 13 mekv./g. Kokeissa 1 - 18 käytetty massa oli valkaistua hienopaperimassaa, joka sisälsi havupuusulfaattisel-

35 lua ja kovapuusulfaattisellua painosuhteessa 25/75 ja savitäyteainetta noin 15 %, ja joka oli liisteröity kationisella kolo-

fonihartsiemulsiolla (2 % kuidusta) ja sitten alunalla. Massa rekonstituoitiin sekoittamalla 2,521 paksua massaa (sakeus 5,33, pH 5,0) määrään 17,51 jättevettä (pH 4,2), jolloin sakeudeksi tuli 0,77 %, pH:ksi 4,4 ja hienodispersiofraktion osuudeksi 38,6 %. Kokeissa 19 - 40 käytettiin samankaltaista mutta ei identtistä massaa, jonka sakeus oli 0,77 % ja hienodispersiofraktio-osuus 36 &. Seuraavissa taulukoissa kationisen flokkulantin ja turvotussaven prosentuaaliset osuudet on tahollaan laskettu raaka-ainekiintoaineksesta, kun puolestaan anionisen polymeerin %-osuus modifioidussa savessa on laskettu saven kuivapainosta. "Leikkausrasitus" sarakkeessa symboli "o" merkitsee kevyttä sekoittamista ja symboli "+" merkitsee leikkausrasitusta käsittävää sekoittamista. Kyseisen keksinnön mukaisia ovat kokeet 7 - 12, 29 - 31, 39 ja 40.

15

Kokeissa 32 - 35 käytettiin hienojakoista kaoliinisavea (KC) tai hienoksi jauhettua vermikuliittia (V) bentoniitin asemesta.

Koe n:o	Kationinen flokkulantti (paino-% raakakiinto-aineesta)	Leikkaus	Savi		Hienojak. disp. pidätys (paino-%)	
			(paino-% raakak. -aineesta)	Polymeeri (paino-% savesta)		
25	1	0,05	o	0,1	-	70,9
	2	0,05	o	0,2	-	75,6
	3	0,05	o	0,35	-	75,4
	4	0,05	+	0,1	-	69,9
	5	0,05	+	0,2	-	71,5
30	6	0,05	+	0,3	-	76,2
	7	0,05	o	0,1	10	76,0
	8	0,05	o	0,2	10	78,2
	9	0,05	o	0,3	10	79,2
	10	0,05	+	0,1	10	79,2
35	11	0,05	+	0,2	10	81,4
	12	0,05	+	0,3	10	75,2

Koe n:o	Kationinen flokkulantti (paino-% raakakiinto- aineesta)		Leikkaus	Savi (paino-% raakak.- aineesta)		Polymeeri (paino-% savesta)	Hienojak. disp. pidätys (paino-%)
13	0,05		o	-	0,01"	67,7	
14	0,05		o	-	0,03"	65,5	
15	0,05		o	-	0,05"	60,8	
10 16	0,05		+	-	0,01"	62,2	
17	0,05		+	-	0,03"	58,5	
18	0,05		+	-	0,05"	67,3	
19	-		o	-	-	57,3	
20	0,05		o	-	-	80,6	
15 21	0,075		o	-	-	80,7	
22	0,1		o	-	-	73,3	
23	0,05		+	-	-	77,3	
24	0,075		+	-	-	68,3	
25	0,1		+	-	-	76,2	
20 26	0,5		+	0,3	-	82,8	
27	0,75		+	0,3	-	79,8	
28	0,1		+	0,3	-	82,4	
29	0,5		+	0,15	10	87,0	
30	0,70		+	0,15	10	85,9	
25 31	0,1		+	0,15	10	85,7	
32	0,05		+	0,3 (KC)	-	63,9	
33	0,05		+	0,3 (V)	-	69,3	
34	0,05		+	0,3 (KC)	10	73,4	
35	0,05		+	0,3 (V)	10	71,0	
30						Schopper Riegler (kuiva)	
36	-		o	-	-	19,6	
37	0,05		o	-	-	17,5	
35 38	0,05		o	0,2*	-	15,0	
39	0,05		o	0,2*	10	11,7	
40	0,05		o	0,2*	5	11,5	

" = paino-% raakakiintoaineen painosta

* = leikkauskuormituksen, 30 sek. 1500 kierr./min. jälkeen lisättyinä

5 Kokeet 41 - 48

Seuraavassa koesarjassa käytettiin samaa menettelyä kuin kokeissa 1 - 40 sekä 100 %:sesti uudelleenkierrätettyä karkeapahvikotelokartonkijätettä. Se oli liisteröity 1 %:n pitoisuustasolla stearyyliketeenidimeerillä. Rekonstituoidussa muodossa sen hienodispersio-osuus oli 26 %, sakeus 0,5 % ja pH 7,0. Käytettiin samaa kationista flokkulanttia ja turvotussavea kuin edeltävissä kokeissa. Keksinnön mukaisia ovat kokeet 45 - 48. Kokeissa 47 ja 48 polyakryylihappo oli sama kuin aiemmin käytetty ja kokeissa 45 ja 46 käytettiin natriumpolyakrylaattia, jonka varaustiheys oli samankaltainen.

Koe n:o	Kationinen flokkulantti (paino-% raakakiinto-aineesta)		Leikkaus	Savi (paino-% raakak.-aineesta)		Polymeeri (paino-% savesta)	Pidätys (paino-%)	S-R*
41	-	o	-	-	-	69,5	32,5	
25 42	0,05	+	-	-	-	86,4	22,5	
43	0,05	+	0,1	-	-	88,0		
44	0,05	+	0,2	-	-	90,1	19,7	
45	0,05	+	0,1	10	-	93,7		
46	0,05	+	0,2	10	-	95,1		
30 47	0,05	+	0,1	10	-	92,4		
48	0,05	+	0,2	10	-	94,1	17,2	

* S-R = Schopper-Riegler (kuiva)

Kokeet 49 - 64

Seuraavissa kokeissa käytettiin samaa menettelyä ja samanlaista massaa kuin kokeissa 41 - 48, jolloin massan hienodispersio-
5 osuus oli 30,6 %.

Kussakin kokeessa 0,03 % samaa kationista flokkulanttia lisät-
tiin massaan, minkä jälkeen viimeainittuun kohdistettiin leik-
kausrasitus 1500 kierr./min. kierrosnopeudella 30 sekunnin
10 ajan. Sitten lisättiin merkitty määrä Fulgel 100 -turvotussavea
(joko sellaisenaan tai modifioituna saattamalla sen kanssa
likeiseksi yhdistelmäksi 10 % savea kuivapainosta laskettuna
merkittyä korkean varaustiheyden omaavaa polymeeriä) ja sekoi-
tettiin kevyesti. Todettu hienodispersioon pidätys on esitetty
15 seuraavassa taulukossa. Keksinnön mukaisia ovat kokeet 51 - 58
ja 61 - 64.

	Turvotus		Hienodisp.
Koe	savi (p-%)	Anioninen polymeeri	pidätys, %
20			
49	0,1	-	80,1
50	0,2	-	81,4
51	0,1	Na-polyakrylaatti	84,8
52	0,2	Na-polyakrylaatti	88,2
25	53	0,1 polyakryylihapo	86,2
54	0,2	polyakryylihapo	89,0
55	0,1	polymaleiinihapo	83,9
56	0,2	polymaleiinihapo	86,2
57	0,1	polyvinyyli-sulfonihap	84,3
30	58	0,2 polyvinyyli-sulfonihap	85,8
59	0,1	natriumpolyakrylaatti	82,0
60	0,2	natriumpolyakrylaatti (korkea mp.)	83,2
61	0,1)	Poly-Dadmac	77,0
62	0,2)	(kationinen)	81,7
35	63	0,1 Polymin SK (kationinen)	76,2
64	0,2	Polymin SK (kationinen)	76,5

Natriumpolyakrylaatti ja polyakryylihappo olivat samat kuin edeltävissä kokeissa käytetyt lukuun ottamatta kokeissa 59, 60 käytettyjä, joiden molekyylipaino oli noin 15 000 000 ja varaustiheys 10 mekv./g. Polymaleiinihapon molekyylipaino ja
5 varaustiheys oli 1000 ja vastaavasti 16 mekv./g. ja polyvinyyli-
lisulfonihapon 2000 ja vastaavasti 13 mekv./g. Dadmac on poly-
diallyylidimetyyliammoniumkloridi, joka on luonteeltaan katio-
ninen, kuten on myös valmiste Polymin SK (kauppanimi), joka on
polyamidoamiini. Näiden materiaalien varaustiheydet olivat
10 6 mekv./g ja vastaavasti 7 mekv./g.

Kokeet 65 - 68

Seuraavat kokeet suoritettiin käyttäen toisenlaisia prosessoin-
15 tiohjelmia järjestelmän käsittämien aineosien lisäysjärjestyk-
sen osalta. Ellei toisin mainita, käytettiin 0,03 % kationista
flokkulanttia. Paperimassa oli sanomalehtipaperilaatu, joka
sisälsi 35 % Virgin CTMP - sulppua ja 65 % jätettä, josta pai-
nomuste oli poistettu. Rekonstituoidun massan sakeus oli
20 0,33 %, sen pH oli 5,7 ja hienodispersio-osuus 70,3 %. Koe 65
on keksinnön mukainen.

Koe n:o

- 65 Kationisen flokkulantin lisäystä seurasi leikkaava sekoit-
25 taminen kierrosnopeudella 1500 kierr./min. 30 sekunnin
ajan, minkä jälkeen lisättiin 0,2 paino-% raakakiintoai-
neksesta laskettuna Fulgel 100 -valmistetta ja sekoitet-
tiin kevyesti 500 kierr./min. kierrosnopeudella 15 sekun-
nin ajan, minkä jälkeen lisättiin 0,02 paino-% raakakiin-
30 toaineen painosta polyakryylihappoa ja sekoitettiin jäl-
leen kevyesti. Prosentuaaliseksi hienodispersiopidätykseksi
saatiin 88,6 %.
- 66 Koe 66 suoritettiin sisällyttäen Fulgel 100 -savi kationi-
seen flokkulanttiin. Prosentuaaliseksi pidätykseksi saa-
35 tiin 83,5 %.

- 67 Suoritettiin koe 65 jättäen Fulgel 100 -savi pois.
Pidätys-% oli 80,0 %.
- 68 Suoritettiin koe 65 lisäten Fulgel 100 -savi ja polyakryyli-
lihappo ensin, minkä jälkeen sekoitettiin 500 kierr./min.
5 kierrosnopeudella 15 sekunnin ajan ja lisättiin sitten
kationinen flokkulantti, mitä seurasi 30 sekunnin mittai-
nen leikkaava sekoittaminen 1500 kierr./min. kierrosnopeu-
della. Prosentuaalinen hienodispersioidätys oli 59,4 %.

10 Kokeet 69 - 76

Sarjassa jatkokokeita käytettiin samankaltaista massaa kuin kokeissa 1 - 40, ja sen sakeus oli 0,79 %.

- 15 Jokaisessa kokeessa, lukuun ottamatta koetta 69, massaan lisät-
tiin 0,05 % raakakiintoaineksen painosta laskettuna samaa kat-
ionista flokkulanttia, minkä jälkeen sekoitettiin kevyesti
(Britt Jar, 500 kierr./min.) 30 sekunnin ajan ja, kokeissa
71 - 76, lisättiin 0,2 % laskettuna kuten edellä turvotussavi-
20 dispersiota ja sekoitettiin kevyesti 15 sekunnin ajan. Käytetyt
savet ja saadun paperikudoksen pidätys- ja kuivatusominaisuudet
on koottu seuraavaan taulukkoon. Keksinnön mukaisia ovat kokeet
74 - 76 ja näissä kokeissa lisättiin H⁺-muodossa olevia happo-
aktivoituja savia vesidispersiona, joka sisälsi myös saven
25 painosta laskettuna 10 % kokeissa 1 - 40 käytettyä polyakryyli-
happoa. Jatkokokeissa, joissa mainitut savet erotettiin polyak-
ryylihapon sisältävästä dispersiosta ja analysoitiin, osoitet-
tiin, että polyakryylihappo oli oleellisesti kokonaisuudessaan
adsorboitunut saveen.

30

Koe 69 ei-käsitellyn massan verrokkikoe (ei kationista flokku-
lanttia, sekoitusta tai savilisäystä).

35

Koe n:o	Turvotussavi	Hienodisp. pidätys, %	S-R*
69	verrokki	50,1	43
5 70	turvotussavea ei lisätty	71,9	32
71	happoaktivoitu Wyoming- bentoniitti	79,0	-
72	happoaktivoitu Los Trancos- bentoniitti	77,5	-
10 73	happoaktivoitu espanjalainen bentoniitti	78,7	-
74	kuten koe 71, mutta käyttäen modifioitua savea	85,4	-
75	kuten koe 72, mutta käyttäen modifioitua savea	83,0	-
15 76	kuten koe 73, mutta käyttäen modifioitua savea	83,4	29

Wyoming-bentoniitti on luonnossa esiintyvä oleellisesti homo-
 20 ioninen natriumbentoniitti. Los Trancos-bentoniitti ja espanja-
 lainen bentoniitti ovat maa-alkalibentoniitteja, jotka on muu-
 tettu happoaktivaatiolla oleellisesti vetymuotoon.

Kokeet 77 - 79

25

Näissä kokeissa käytettiin hienopaperitehtaasta saatua huuhte-
 lukourun yläpäästä peräisin olevaa massaa ja kokeet suoritet-
 tiin täydellisessä pilot-mittakaavassa käyttäen 92 cm:n levyis-
 tä (84 cm Deckle) tavanomaista Fordrinier-konetta, jonka val-
 30 mistaja oli Sandy Hill Corp., USA. Koneen nopeus kokeita
 suoritettaessa oli 15,24 metriä/min. ja neliömetripaino oli
 80 - 85 gm². Käytetty massa käsitti valkaistusta sulfaattisel-
 lusta (22 % havupuuta, 23 % kovapuuta) saatua kuituraaka-ainet-
 ta, hylkypaperia 30 % ja siirtomassaa 25 % ja se sisälsi vah-
 35 vistettua kolofonihartsii-emuksioliisteriä (5 kg/tonni), alunaa
 (9 kg/tonni), natronlipeää (0,5 kg/tonni) ja kaoliinisavi-

(ei turpoava laatu)/titaanidioksiditäyteainetta panosteena 100 kg/tonni. Vastaanotettaessa sakeus oli 0,41 %, pH 4,3 ja paperimassan rasvaisuus 365.

5 Kokeet 77 ja 79 edustivat alustavaa ja lopullista sokeaa ajoa, joissa massaan ei lisätty muita lisäaineita. Koe 78 oli keksinnön mukainen koe, ja siinä lisättiin 0,3 kg/tonni korkean molekyyllipainon omaavaa kationista polymeeriä, jota on saatavana valmistajalta Vinings Industries, Inc. kauppanimellä Profloc
 10 1510, ja jonka varaustiheys oli selvästi alle 2 mekv./g, välittömästi siipipumpun jälkeen (viimeinen leikkausrasitusta käsiteltävä kohta ennen huuhtelukourua), sekä välittömästi huuhtelukourua edeltävässä kohdassa nopeudella 1,5 kg/tonni kiintoainesta 10 g/litra pitoisuuden omaavaa dispersiota, joka sisälsi
 15 turvotus-natriumbentoniittia, jota oli käsitelty keksinnön mukaan pitoisuustasossa 10 % kuivata savesta anionisella polymeerillä, joka koostui neutraloidusta polyakryylihaposta, jonka molekyyllipaino oli 2500 ja varaustiheys 13 mekv./g. Leikkausrasitusta ei käytetty kationisen polymeerin ja polymeeripitoisen
 20 bentoniitin lisäämisen välillä.

Näissä kolmessa kokeessa saatiin seuraavat pidätystulokset:

		Ensimmäisen kierroksen pidätys-%	
25	Koe	Kouruvesi	Jätevesi
	77 (sokea)	84	84
	78 (keksintö)	95	95
	79 (sokea)	85	85
30		Hienodisp. pidätys-%	
		Kouruvesi	Jätevesi
	77 (sokea)	61	66
	78 (keksintö)	87	87
	79 (sokea)	63	64

Kokeet 80 - 82

Suoritettiin niin ikään lisäkoesarja edeltävää pilot-mittakaavan Fourdrinier-konetta ja toimivasta tehtaasta saatua sanomalehtipaperiraaka-ainetta käyttäen. Konenopeus oli 5 45,7 metriä/min. ja tuotetun paperin neliömetripaino säädettiin 48 - 49 gm²:ksi. Vastaanotettaessa Southern pine -havupuuraaka-aineen ominaisuudet olivat seuraavat: sellua 27,2 %, teromekaanista sulppua 52,0 %, hiokepaperisulppua 20,8 %, hylkypaperia 10 3,4 %. Sakeus oli 1,08 %, pH 4,2 ja paperimassa CSF-92.

Koe 80 oli käsittelyä vaille jätetty sokea koe. Kokeessa 81 lisättiin 0,2 kg/tonni korkean molekyylipainon omaavaa kationista polymeeriä, jota on saatavana valmistajalta Vinings 15 Industries, Inc. kauppanimellä ProFloc 1545, ja jonka varaustiheys oli selvästi alle 2 mekv./g, välittömästi siipipumpun jälkeen. Koe 82 oli samankaltainen kuin koe 81, lukuun ottamatta että lisättiin myös 1,5 kg/tonni keksinnön mukaista anionisella polymeerillä käsiteltyä bentoniittia ruiskutuskohtaan 20 ollessa välittömästi ennen koneen huuhtelukourua.

Tämän koesarjan tyypilliset tulokset olivat seuraavanlaisia:

25	Koe	Ensimmäisen kierroksen pidätys-%
	80 (sokea)	74
	81 (vain polymeeripidätysapuaine)	82
	82 (keksintö)	86
30		Kiintoaineksen väheneminen jätevedessä, %
	80 (sokea)	0 (pohja)
	81 (vain polymeeripidätysapuaine)	27,6
	82 (keksintö)	43,4

Nämä dynaamiset kone-esimerkit osoittavat, että keksinnöllä voidaan saada hyviä tuloksia pilot-mittakaavassa huolimatta siitä, että leikkausrasitusta tai sekoitusta on läsnä vain lainhan massan rajoitettua luontaista turbulenssia sinänsä sen
5 kulkiessa Fourdrinier-koneen huuhtelukouruun vastaavassa määrin.

Patenttivaatimukset

1. Pidätysaine lisättäväksi paperi- tai kartonkimassaan ja sisältää kolloidaalista piioksidipitoista ainetta, t u n -
5 n e t t u siitä, että se sisältää oleellisesti kolloidaalisen piioksidipitoisen aineen hiukkasia tiiviissä yhteydessä 0,5 - 25 paino-%:n, laskettuna kolloidaalisen piioksidipitoisen aineen määrästä, veteen liukenevan orgaanisen polymeerin mole-
kyylejä, jonka molekyylipaino on alle 100.000 ja jonka anioni-
10 nen tai kationinen varaustiheys on 4 - 24 mek/g kolloidaalis- ten kompositiohiukkasten muodostamiseksi, joilla on ainakin 20 % lisääntynyt elektroforeeninen liikkuvuus positiivista elektrodia kohti tai elektroforeettinen liikkuvuus negatiivista elektrodia kohti verrattuna kolloidaalisen piioksidipitoisen
15 materiaalin elektroforeettiseen liikkuvuuteen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen aine, t u n n e t t u sii-
tä, että kolloidaalinen piioksidipitoinen aine on vedessä turpoava savi tai piioksidihappo.

20

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen aine, t u n n e t t u siitä, että vedessä turpoava savi on smektiittinen savi pää-
asiassa homoionisessa natrium-, litium- tai vetymuodossa.

25 4. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen aine, t u n n e t t u siitä, että veteen liukeneva orgaaninen poly-
meeri on homopolymeeri tai kopolymeeri, joka sisältää enemmän kuin 50 % varattuna yksiköitä.

30 5. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen aine, t u n n e t t u siitä, että veteen liukenevan orgaanisen poly-
meerin anioninen varaustiheys on 7 - 24.

35 6. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen aine, t u n n e t t u siitä, että veteen liukenevan orgaanisen poly-
meerin määrä on riittävä antamaan kolloidaalisille kompositio-

hiukkasille elektrofiilisen liikkuvuuden, joka on vähintään $1,62 \times 10^{-8} \text{M}^2 \text{S}^{-1} \text{V}^{-1}$.

7. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen aine,
5 t u n n e t t u siitä, että veteen liukenevan orgaanisen polymeerin määrä on 0,5 - 20 % perustuen kolloidaalisen piioksidipitoisen aineen kuivapainosta.

8. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen aine,
10 t u n n e t t u siitä, että veteen liukenevan orgaanisen polymeerin molekyyllipaino on alle 50.000.

9. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen aine,
t u n n e t t u siitä, että se on dispersion muodossa vedessä
15 tai paperi- tai kartonkimassassa.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen aine, t u n n e t t u
siitä, että se on pumpattavan väkevän dispersion muodossa, joka
sisältää 50 - 250 g/l piioksidipitoista ainetta.

20

11. Paperi- tai kartonkimassa, joka sisältää jonkin patenttivaatimuksen 1 - 8 mukaista pidätysainetta.

12. Seos lisättäväksi veteen patenttivaatimuksen 9 tai 10 mukaisen dispersion muodostamiseksi tai lisättäväksi paperi- tai kartonkimassaan vaatimuksen 11 mukaisen seoksen muodostamiseksi, t u n n e t t u siitä, että se sisältää homogeenisen kuivan seoksen kolloidaalista piioksidipitoista ainetta ja veteen liukenevaa orgaanista polymeeria, jonka molekyyllipaino
30 on alle 100.000 ja jonka varaustiheys on 4 - 24.

13. Menetelmä paperin tai kartongin valmistamiseksi, jossa patenttivaatimuksen 9 tai 10 mukainen dispersio tai vaatimuksen 12 mukainen seos lisätään laimeaan massaan ennen sen joutumista
35 ammeisiin.

14. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että korkea molekylaarista kationista flokkulanttia
lisätään paperi- tai kartonkimassaan ennen kuin vaatimuksen 9
tai 10 mukainen dispersio tai vaatimuksen 12 mukainen seos
5 lisätään laimeaan massa.

15. Seoksen käyttö pidätysaineena paperi- tai kartonkimassassa,
joka seos sisältää kolloidaalista piioksidipitoista ainetta,
t u n n e t t u siitä, että seos sisältää oleellisesti kolloi-
10 daalisen piioksidipitoisen aineen hiukkasia tiiviisti liitetty-
nä 0,5 - 25 %:n, laskettuna kolloidaalisen piioksidipitoisen
aineen painosta, veteen liukenevan orgaanisen polymeerin mole-
kyylejä, jonka molekyylipaino on alle 100.000 ja jonka anioni-
nen tai kationinen varaustiheys on 4 - 24 m ek/g kolloidaalis-
15 ten kompositiohiukkasten aikaansaamiseksi, joilla on ainakin
20 % korotettu elektroforeettinen liikkuvuus positiivista
elektrodia kohti ja elektroforinen liikkuvuus negatiivista
elektrodia kohti verrattuna kolloidaalisen piioksidipitoisen
aineen elektroforeettiseen liikkuvuuteen.

Patentkrav

1. Retentionsmedel för att tillsätta pappers- eller kartong-
massa och innehåller kolloidalt kiseloxidhaltigt ämne, k ä n -
5 n e t e c k n a t därav, att det innehåller partiklar av
väsentligen kolloidalt kiseloxidhaltigt ämne i intim kontakt
med 0,5 - 25 vikt-%, beräknad på mängden kolloidalt kiseloxid-
haltigt ämne, av en vattenlöslig organisk polymers molekyler,
vars molekylvikt är under 100.000 och vars anjoniska eller
10 katjoniska laddningstäthet är 4 - 24 m ek/g för alstring av
kolloidala kompositpartiklar med åtminstone 20 % ökad elektro-
foretisk rörelse mot den positiva elektroden eller elektrofore-
tisk rörelse mot den negativa elektroden jämfört med det kol-
loidala kiseloxidhaltiga materialets elektroforetiska rörelse.
15
2. Ämne enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav,
att det kolloidala kiseloxidhaltiga ämnet är i vatten svällande
lera eller kiseloxidsyra.
- 20 3. Ämne enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t
därav, att den i vatten svällande leran är smektitisk lera
väsentligen i homojonisk natrium-, litium- eller väteform.
4. Ämne enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e -
25 t e c k n a t därav, att den i vatten lösliga organiska poly-
meren är en homopolymer eller kopolymer, som innehåller mera än
50 % laddade enheter.
5. Ämne enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e -
30 t e c k n a t därav, att den i vatten lösliga polymerens anjo-
niska laddningstäthet är 7 - 24.
6. Ämne enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att den i vatten lösliga polymerens mängd
35 är tillräcklig för att ge de kolloidala kompositpartiklarna en
elektrofil rörlighet, som är minst $1,62 \times 10^{-8} \text{M}^2 \text{S}^{-1} \text{V}^{-1}$.

7. Ämne enligt något av förgående patentkrav, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att den i vatten lösliga polymerens mängd
är 0,5 - 20 % på basen av det kolloidala kiseloxidhaltiga äm-
nets torrsvikt.
- 5
8. Ämne enligt något av förgående patentkrav, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att den i vatten lösliga polymerens mole-
kylsvikt är under 50.000.
- 10
9. Ämne enligt något av förgående patentkrav, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att det är i form av en dispersion i vat-
ten eller pappers- eller kartongsvissa.
10. Ämne enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav,
15 att det är i form av en pumpbar koncentrerad dispersion, som
innehåller 50 - 250 g/l kiseloxidhaltigt ämne.
11. Pappers- eller kartongsvissa, som innehåller ett retentions-
medel enligt något av patentkraven 1 - 8.
- 20
12. Blandning för tillsättning i vatten för bildning av en dis-
persion enligt patentkravet 9 eller 10 eller för tillsättning i
pappers- eller kartongsvissa enligt patentkravet 11, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att den innehåller en homogen torr bland-
25 ning av kolloidalt kiseloxidhaltigt ämne och vatten löslig
organisk polymer med en molekylsvikt på under 100.000 och vars
laddningstäthet är 4 - 24.
13. Förfarande för framställning av papper eller kartong, där
30 en dispersion enligt patentkravet 9 eller 10 eller en blandning
enligt patentkravet 12 tillsätts en utspädd svissa före den
hamnar i tråget.
14. Förfarande enligt patentkravet 11, k ä n n e t e c k n a t
35 därav, att högmolekylärt katjoniskt flockulant tillsätts
pappers- eller kartongsvissan före dispersionen enligt patent-

kravet 9 eller 10 eller blandningen enligt patentkravet 12 tillsätts den utspädda massan.

15. Användningen av en blandning som retentionsmedel i pappers-
5 eller kartongmassa, vilken blandning innehåller kolloidalt
kiseloxidhaltigt ämne, k ä n n e t e c k n a d därav, att
blandningen innehåller partiklar av det väsentligen kolloidala
kiseloxidhaltiga ämnet i intim kontakt med 0,5 - 25 %, beräknad
10 på det kolloidala kiseloxidhaltiga ämnets vikt, av en vatten
löslig organisk polymers molekyler med molekylvikt på under
100.000 och vars anjoniska eller katjoniska laddningstäthet är
4 - 24 m ek/g för alstring av kolloidala kompositpartiklar med
åtminstone 20 % ökad elektroforetisk rörlighet mot den positiva
15 elektroden och elektroforetisk rörlighet mot den negativa elek-
troden jämfört med det kolloidala kiseloxidhaltiga ämnets
elektroforetiska rörlighet.