



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 68283
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty 12 08 1985
Patent meddelat

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ D 21 H 3/28, 3/62 // D 21 D 3/00

(21) Patentihakemus — Patentansökning	811628
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	27.05.81
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	27.05.81
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	29.11.81
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.04.85

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 28.05.80

Ruotsi-Sverige(SE) 8003948-0 Toteennäytetty-Styrkt
26.02.81 USA(US) 238645 Toteennäytetty-Styrkt

(71) EKA AB, S-445 01 Surte, Ruotsi-Sverige(SE)

(72) Olof Sundén, Thonon, Ranska-Frankrike(FR),
Per Gunnar Båtelson, Lilla Edet, Hans Erik Johansson, Kungälv,
Hans Magnus Larsson, Göteborg, Per Johan Svending, Göteborg,
Ruotsi-Sverige(SE)

(74) Forssén & Salomaa Oy

(54) Menetelmä paperin valmistamiseksi - Förfarande för papperstillverkning

(57) Tiivistelmä

Valmistettaessa paperia vesipitoisesta paperimassasta lisätään sideaine, joka sisältää kolloidista pihappoa ja kationiaktiivista tärkkelystä, massaan paperin parantamiseksi tai massan komponenttien pidätyksen parantamiseksi, tai sideaine lisätään myös kiertoveteen ympäristöongelmien vähentämiseksi tai arvokkaiden aineiden talteenottamiseksi kiertovedestä.

Sideaineen kationiaktiivisen tärkkelyksen substituutioaste on vähintään 0,01 ja kationiaktiivisen tärkkelyksen ja SiO₂:n painosuhte on 1:1 - 25:1.

(57) Sammandrag

Vid framställning av papper av en vattenhaltig pappersmassa sättes ett bindemedel, som omfattar kolloidal kiselsyra och katjonisk stärkelse, till massan för att förbättra papperet eller förbättra retentionen av massakomponenterna, eller också sättes bindemedlet till bakvattnet för att minska miljöproblem eller återvinna värdefulla ämnen från bakvattnet.

Den katjoniska stärkelsen i bindemedlet har en substitutionsgrad av lägst 0,01, och viktförhållandet katjonisk stärkelse: SiO₂ är mellan 1:1 och 25:1.

Keksinnön kohteena on yleisesti menetelmä paperin valmistamiseksi ja etenkin paperinvalmistusmenetelmässä käytetty sideaine, joka käsittää kationiaktiivisen tärkkelyksen ja kolloidisen pihapon kompleksin paperin valmistamiseksi, jossa on entistä parempi lujuus ja muita ominaisuuksia. Tällainen sideaine saa lisäksi aikaan voimakkaasti parantuneet pidätystasot sekä lisätyille mineraalimateriaaleille että kuitujen hienojakeille paperimassassa. Useita keksinnön erityispiirteitä voidaan tämän lisäksi käyttää kiertoveden puhdistamiseen paperinvalmistuksessa.

10

Tällä hetkellä paperiteollisuudessa esiintyy useita vaikeita ongelmia. Ensinnäkin on selluloosapohjaisen massan hinta kasvanut voimakkaasti ja korkealaatuisen massan saanti on asteittain tullut rajoitetummaksi. Toiseksi ovat erilaiset ongelmat, mukaanlukien ne ongelmat, jotka koskevat jätteen poistamista paperinvalmistuksesta, ja eri viranomais-

15 asettamat ekologiset vaatimukset lisänneet olennaisesti paperinvalmistuksen kustannuksia. Lopuksi ovat paperinvalmistuksen energiakustannukset kasvaneet voimakkaasti. Tulos on, että teollisuus ja sen asiakkaat ovat kahden valinnan edessä, nimittäin heidän on joko maksettava

20 korkeammat kustannukset tai heidän on vähennettävä selluloosapohjais-

ten kuitujen määrää ja/tai laatua, jolloin myös valmiin paperituotteen laatu tulee kärsimään.

Teollisuudessa on tehty useita yrityksiä paperituotteiden kustannusten vähentämiseksi. Tavallisesti käytetty menetelmä on lisätä savea ja muita mineraalipitoisia täyteaineita kuitujen korvaamiseksi, mutta tällaiset lisäaineet ovat osoittautuneet huonontavan ei-tydyttävässä määrin tuloksena syntyvän paperin lujuutta ja muita ominaisuuksia. Tällaisten mineraalipitoisten täyteaineiden lisäys tuottaa tämän lisäksi tuloksena

25 huonon täyteaineen pidätyksen, s.o. täyteaine kulkee viiran läpi sellaisessa määrin, että täyteainepitoisuudet lisääntyvät kiertovedessä aiheuttaen sen, että kiertoveden puhdistuksesta ja materiaalin poistamisesta on tullut todellinen ongelma. Erilaisia sideaineita on käytetty

30

kokeissa pidätysongelman lieventämiseksi, mutta näiden sideaineiden vaikutus ei ole osoittautunut täysin tyydyttäväksi.

5 On myös yritetty käyttää massatyyppejä, jotka ovat halvempia ja joiden laatu on huonompi, mutta tämä tietenkin johtaa paperin ominaisuuksien huonontumiseen ja usein kuitujen hienojakeiden ylimäärään, joita ei sidota paperiin ja jotka tietenkin aiheuttavat kiertoveden puhdistusongelman.

10 Keksinnön tehtävänä on tästä syystä saada aikaan sideainejärjestelmä ja valmistusmenetelmä, jotka parantavat paperin ominaisuuksia ja jotka mahdollistavat kuitumateriaalin minimaalisen määrän käytön tarpeellisen lujuuden ja tarpeellisten muiden ominaisuuksien aikaansaamiseksi. Keksinnön toisena tehtävänä on saada aikaan sideainejärjestelmä ja tä-
20 tä käytettävä menetelmä, jolloin järjestelmä ja menetelmä parantavat voimakkaasti paperin lujuutta ja muita ominaisuuksia verrattuna samankaltaisen paperin lujuuteen ja ominaisuuksiin, joka on valmistettu tunnettujen sideaineiden avulla. Keksinnön vielä eräänä tehtävänä on saada aikaan sideaine ja menetelmä tämän käyttämiseksi, mikä sideaine tai
25 vast. menetelmä maksimoi mineraalitäyteaineiden ja muiden materiaalien pidätystä valmistetussa paperiarkissa, kun sideainetta käytetään paperikoneeseen menevässä jauhatusaineksessa. Vielä eräänä keksinnön tehtävänä on saada aikaan paperi, jonka mineraalitäyteaineen pitoisuus on korkea ja jossa on hyväksyttävä lujuus ja hyväksyttävät muut ominaisuu-
30 det. Keksinnön viimeisenä tehtävänä on saada aikaan menetelmä suspendoitujen kiinteiden aineiden poistamiseksi kiertovedestä paperinvalmistusmenetelmästä.

Keksinnön muut tehtävät ja edut käyvät ilmi seuraavasta selityksestä
35 ja tähän kuuluvista piirustuksista. Piirustuksissa on kuviossa 1 esitetty kulkukaavio paperinvalmistusmenetelmästä, jossa käytetään hyväksikäyttöä keksinnön eri piirteitä. Kuviot 2 ja 2A-2S esittävät kaaviota paperikoneessa suoritettua koeajosta esimerkin 1 mukaisesti ja tuloksena syntyvän paperin ominaisuuksista, jolloin valmistusmenetelmässä käytet-
40 tiin hyväksi keksinnön eri erityispiirteitä. Kuvio 3 esittää kaaviota, jossa on graafisesti esitetty esimerkin 2 tulokset. Kuvio 4 esittää kulkukaaviota paperinvalmistusmenetelmästä, jossa käytetään hyväksi

keksinnön eri piirteitä. Kuvio 5 esittää kaaviota paperikoneessa suoritusta koeajosta, jolloin valmistusmenetelmässä käytettiin hyväksi keksinnön eri erityispiirteitä. Kuvio 6 esittää kaaviota vetoindeksistä lisätyn kationiaktiivisen tärkkelyksen määrän funktiona keksinnön mukaisen paperinvalmistusmenetelmän eräässä esimerkissä. Kuvio 7 esittää kaaviota kiintoaineiden laskeutumisnopeudesta kiertovesikokeessa ja havainnollistaa keksinnön eri piirteitä. Kuviot 8A-8G ovat kaavioita, joissa on graafisesti kuvattu esimerkin 11 tuloksia.

10 Keksinnön perustana on sideaine ja menetelmä tämän käyttämiseksi, mikä sideaine tai vast. menetelmä lisää voimakkaasti lujuutta ja parantaa paperituotteen muita ominaisuuksia ja mahdollistaa mineraalitäyteaineiden huomattavien määrien käytön paperinvalmistusmenetelmässä samanaikaisesti, kun täyteaineen ja selluloosapohjaisten kuitujen pidätystä arkissa maksimoidaan. Keksintö mahdollistaa siten määrätyn paperilaadun yhteydessä selluloosakuitupitoisuuden vähentämisen paperiarkissa ja/tai selluloosakuitulaadun alentamisen, ilman että paperin lujuus luvattomasti vähenee tai muut paperin ominaisuudet huononevat. Kun keksinnön periaatteita käytetään hyväksi, voidaan lisätä myös mineraalitäyteaineen määrää tuloksena syntyvän paperituotteen lujuuden tai muiden ominaisuuksien huonontumatta luvattomasti. Vähentämällä käytetyn massan määrää valmistettaessa jotain määrättyä paperituotetta tai korvaamalla massaa mineraalitäyteaineella tulee kuitupitoisuuden väheneminen vähentämään myös massan valmistukseen tarvittavaa energian määrää ja paperin kuivatuksen tarvittavaa energian määrää. Tämän lisäksi on osoittautunut, että mineraalitäyteaineen ja hienojakoisen materiaalin pidätys on riittävän korkea, jotta kiertovesiongelma voidaan minimoida.

On myös havaittu, että keksinnön periaatteita voidaan käyttää paperinvalmistuksen kiertovesijärjestelmässä olevien suspendoitujen kuitujen ja mineraalimateriaalin poistamiseksi.

Aivan yleisesti keksinnön mukainen järjestelmä käsittää toimenpiteet sideainekompleksin käyttämiseksi, joka sisältää kaksi komponenttia, s.o. kolloidista piihappoa ja kationiaktiivista tärkkelystä. Painosuhte kationiaktiivisen tärkkelyksen ja SiO_2 :n välillä kolloidisessa piihapossa on yli 1 ja alle n. 25. Molemmat komponentit johdetaan jauha-

- tusainekseen ennen paperituotteen valmistusta paperikoneessa. On osoit-
tautunut, että paperilla on kuivatuksen jälkeen voimakkaasti parantu-
neet lujuusominaisuudet. Kun käytetään mineraalisia täyteaineita, ku-
ten savea, liitua tai vastaavaa, jauhatusaineksessa, on myös osoittau-
5 tunut, että nämä mineraalitäyteaineet pysyvät tehokkaasti paperissa
eikä niillä ole samanasteista haitallista vaikutusta paperin lujuuteen,
joka vaikutus voidaan havaita, kun ei käytetä hyväksi keksinnön mukais-
ta sideainejärjestelmää.
- 10 Joskaan sitä prosessia, joka tapahtuu jauhatusaineksessa ja paperin-
muodostuksessa ja -kuivatuksessa sideaineen läsnäollessa, ei ole täy-
sin ymmärretty, oletetaan, että kationiaktiivinen tärkkelys ja anioni-
aktiivinen kolloidinen piihapo muodostavat agglomeraattikompleksin,
joka sidotaan anioniaktiivisella kolloidisella piihapolla ja että ka-
15 tioniaktiivinen tärkkelys liitetään mineraalitäyteaineen pintaan, jo-
ka on joko kokonaan tai osittain anioniaktiivinen. Kationiaktiivinen
tärkkelys liitetään myös selluloosapohjaisiin kuituihin ja hienorakei-
seen materiaaliin, jotka molemmat ovat anioniaktiivisia. Kuivattaessa
tulee agglomeraatin ja selluloosakuitujen välinen liitos tuottamaan
20 laajan vetysidoksen. Tätä teoriaa tukee osittain se tosiasia, että
kun anioniaktiivisen jauhatusaineksen Z-potentiaali muuttuu nolleen
päin käytettäessä keksinnön mukaista sideainekompleksia, sekä lujuus-
ominaisuudet että pidätys paranee.
- 25 On myöskin havaittu, että sideainejärjestelmän tehoa, kun käytetään
yllä mainitun tyyppistä sideainejärjestelmää, voidaan parantaa siten,
että kolloidisesta piihaposta koostuva komponentti lisätään useissa
vaiheissa, s.o. ensin sekoitetaan osa kolloidisesta piihaposta massaan
ja mahdollisesti läsnäolevaan mineraalipitoiseen täyteaineeseen, tämän
30 jälkeen lisätään kationiaktiivinen tärkkelys ja tämän jälkeen, kun
kompleksiagglomeraatti on muodostunut massasta, mahdollisesta täyte-
aineesta, piihaposta ja tärkkelyksestä, mutta ennen kuin jauhatusaines
syötetään paperikoneen perälaatikkoon, sekoitetaan jäljellä oleva osa
kolloidisesta piihaposta jauhatusainekseen, joka sisältää kompleksi-
35 agglomeraatin. Tämä toimintatapa kolloidisen piihapon lisäämiseksi
kahdessa tai useammassa vaiheessa tuottaa tuloksena paperin lujuuden
ja muiden ominaisuuksien määrätyn parannuksen, mutta ilmeisin parannus

- on täyteaineen ja kuitujen hienojakeen pidätyksen lisäys. Joskaan syytä näihin parannuksiin ei ole täysin voitu selvittää, oletetaan, että ne ovat tulos kompleksien, täyteaineesta, kuiduista ja sideaineesta koostuvien agglomeraattien kehittymisestä, jotka ovat stabiilimpia, s.o.
- 5 kolloidisen piihapon viimeinen lisäys aiheuttaa sen, että alunperin muodostetut agglomeraatit sidotaan yhteen vielä stabiilimpien agglomeraattien muodostamiseksi, jotka ovat vähemmässä määrin herkkiä mekaanisille voimille ja muille voimille paperin muodostuksessa.
- 10 Kokeisiin ja työhön perustuen, joita on tähän mennessä tehty, oletetaan keksinnön periaatteiden olevan sovellettavissa kaikenlaatuisten ja kaikentyyppisten paperituotteiden kuten painopaperilaatujen, mukaanlukien sanomalehtipaperin, pehmeän paperin, kartongin ja vastaavien valmistukseen.
- 15 On osoittautunut, että suurimmat parannukset havaitaan silloin, kun sideainetta käytetään kemialliseen massaan, esim. sulfaatti- tai sulfiittimassaan, jotka on valmistettu sekä lehti- että havupuista. Pienempiä, mutta erittäin merkittäviä parannuksia saadaan aikaan termomekaanisen ja mekaanisen massan kanssa. On todettu, että liiallisten
- 20 ligniinimäärien läsnäolo puuhiokkeessa näyttää vaikuttavan sideaineen tehokkuuteen, niin että tällaiset massat vaativat joko suurehkon määrän sideainetta tai alhaisen ligniinipitoisuuden omaavien muiden massatyyppien lisämäärän sekoittamista mukaan halutun lopputuloksen varmistamiseksi (käytettäessä tässä ilmaisuja "selluloosamassa" ja "selluloosakuidut", tarkoitetaan kemiallista massaa, termomekaanista massaa ja mekaanista massaa tai puuhioketta sekä siihen kuuluvia kuituja).
- 30 Selluloosakuitujen läsnäolo on olennaista, jotta keksinnössä saataisiin aikaan parannettuja lopputuloksia, jotka muodostuvat agglomeraatin ja selluloosakuitujen välisestä yhteistyöstä tai liittymisestä. Mieluummin tulee valmiin paperin sisältää yli 50% selluloosakuituja, mutta voidaan valmistaa paperia, jolla on alhaisemmat selluloosakuitupitoisuudet ja voimakkaasti parannetut ominaisuudet verrattuna paperiin, joka on valmistettu vastaavista jauhatusaineksista, mutta ilman
- 35 keksinnön mukaista sideaineagglomeraattia.

Käyttökelpoiset mineraalitäyteaineet käsittävät mitkä tahansa tavallista mineraalitäyteaineista, joiden pinnalla on vähintään osittain anioniaktiivinen luonne. Tällaisia mineraalitäyteaineita, kuten kaolii-
5 niä, bentoniittia, titaanioksidia, liitua ja talkkia voidaan kaikkia käyttää tyydyttävien lopputuloksien (ilmaisu "mineraalitäyteaine" käytetään tässä paitsi yllä mainituista materiaaleista myös wollastoniittista ja lasikuiduista sekä myös mineraalipitoisista pienitiheyksisistä täyteaineista, kuten paisutetusta perliitistä). Kun käytetään tässä esitettyä sideainekompleksia, tulee mineraalitäyteaine pysymään huomattavassa määrin paperituotteessa, eikä paperin lujuus huonone samassa määrin, kuin silloin, kun sideainetta ei käytetä.

Mineraalitäyteaine lisätään tavallisesti vesilietteen muodossa tavannomaisissa konsentraatioissa, joita käytetään tällaisten täyteaineiden yhteydessä.

Kuten yllä mainittiin, voi paperissa oleva mineraalitäyteaine muodostua täyteaineesta tai sisältää täyteainetta, jolla on alhainen tiheys tai korkea massa. Mahdollisuutta lisätä tällaisia täyteaineita tavannomaisiin paperin jauhatusaineksiin rajoittavat sellaiset tekijät kuin täyteaineen pidätykset viiralla, paperin jauhatusaineksen vedenpoisto viiralla ja valmistetun paperituotteen märkä- ja kuivalujuus. Nyt on havaittu, että ne ongelmat, jotka aiheutuvat tällaisten täyteaineiden lisäyksestä, voidaan estää tai pääasiassa eliminoida käyttämällä keksinnön mukaista sideainekompleksia, joka myös mahdollistaa korkeampien täyteainemäärien lisäyksen kuin normaalisti paperituotteen erityisten ominaisuuksien aikaansaamiseksi. Keksinnön mukaisen sideainekompleksin avulla on siten tullut mahdolliseksi valmistaa paperituote, jossa on alhainen tiheys ja siten korkeampi paperin jäykkyys neliömetripainon ollessa sama, ja samanaikaisesti säilyttää paperituotteen lujuusominaisuudet (kuten kimmomoduuli, vetoindeksi, vetomurtotyö ja nostovastus) samassa tasossa tai lisätä niitä vielä entistä korkeammalle tasolle.

Kuten edellä jo korostettiin, sideaine muodostuu kolloidisen piihapon ja kationiaktiivisen tärkkelyksen yhdistelmästä. Kolloidisella piihappolla voi olla eri muotoja, se voi olla esim. polymeerinen piihappo tai kolloidinen piihapposooli, vaikkakin parhaimmat tulokset saavute-

taan viimeksi mainitulla.

Polymeerinen piihappo voidaan valmistaa siten, että vesilasi saatetaan tunnettujen menetelmien mukaisesti reagoimaan rikkihapon kanssa, jotta molekyylipainoksi (laskettuna SiO_2 :na) tulee korkeintaan n. 100 000. Tuloksena syntyvä polymeerinen piihappo on kuitenkin epästabiili ja sitä on vaikea käyttää ja se aiheuttaa ongelman siten, että natriumsulfaatin läsnäolo tuottaa korroosio-ongelman ja muita ongelmia paperinvalmistuksessa ja kiertoveden poistossa. Natriumsulfaatti voidaan poistaa ioninvaihdolla tunnettujen menetelmien mukaisesti, mutta tuloksena syntyvä polymeerinen piihappo on epästabiili, ja ilman stabilointia se tulee huononemaan varastoitaessa. Suolaton polymeerinen piihappo voidaan valmistaa myös laimennetun vesilasin suoran ioninvaihdon avulla.

15

Tosin huomattavia sekä lujuuden että pidätyksen parannuksia on havaittu käytettäessä sideainetta, joka sisältää polymeeristä piihappoa ja kationiaktiivista tärkkelystä, mutta erinomaisia tuloksia saavutetaan, kun kationiaktiivista tärkkelystä käytetään yhdessä kolloidisen piihapon kanssa soolin muodossa, joka sisältää n. 2-60 paino-% SiO_2 :a, mieluummin n. 4-30 paino-% SiO_2 :a.

Soolissa olevan kolloidisen piihapon ominaispinta on mieluummin n. 50-1000 m^2/g ja etenkin n. 200-1000 m^2/g , jolloin parhaimmat tulokset on todettu ominaispinnan ollessa n. 300-700 m^2/g . Piihapposooli stabiloidaan alkalilla moolisuhteessa $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ 10:1 - 300:1, mieluummin 15:1 - 100:1 (M on ioni ryhmästä Na, K, Li ja NH_4). On todettu, että kolloidisten piihappohiukkasten koon tulee olla alle 20 nm ja mieluummin keskimääräisenä hiukkaskokona tulee olla n. 10-1 nm (kolloidinen piihappohiukkanen ominaispinnan ollessa n. 550 m^2/g vastaa n. 5,5 nm:n keskimääräistä hiukkaskokoa).

Mieluummin on parasta yrittää käyttää piihapposoolia, joiden kolloidisilla piihappohiukkasilla on maksimaalinen aktiivinen pinta ja keskimäärin 4-9 nm:n hyvin määritelty pieni hiukkaskoko.

Piihapposoolia, jotka täyttävät yllä esitetyt ominaisuudet, on markki-

noilla eri valmistajilta, esim. Nalco Chemical Company, Du Pont & Nemours Corporation ja EKA AB.

- Kationiaktiivinen tärkkelys, jota käytetään sideaineessa, voi olla valmistettu tärkkelyksistä, jotka ovat peräisin mistä tahansa tavallisista tärkkelystä tuottavista materiaaleista, esim. maissitärkkelyksestä, vehnätärkkelyksestä, perunatärkkelyksestä, riisitärkkelyksestä jne. Kuten tunnettua, tehdään tärkkelys kationiaktiiviseksi substituomalla ammoniumryhmien kanssa tunnettujen menetelmien mukaisesti. Parhaimmat tulokset on saavutettu, kun substituutioaste (d.s.) on n. 0,01 - n. 0,05 ja mieluummin n. 0,2 - n. 0,04 ja etenkin yli n. 0,025 - alle n. 0,04. Vaikkakin käytetään useita ammoniumyhdisteitä, mieluummin kvaternaarisia, valmistettaessa kationiaktiivisia tärkkelyksiä keksinnön mukaisesti sideainetta varten, pidetään parempana käyttää kationiaktivoitua tärkkelystä, joka on valmistettu siten, että lähtöaineena käytetty tärkkelys käsitellään 3-kloori-2-hydroksipropyylitrimetyyliammoniumkloridilla tai 2,3-epoksipropyylitrimetyyliammoniumkloridilla kationiaktivoitua tärkkelyksen valmistamiseksi, jonka substituutioaste on 0,02-0,04.
- Paperinvalmistusmenetelmässä lisätään sideaine ennen paperituotteen muodostamista paperikoneessa. Molemmat ainesosat, kolloidinen piihapponenkomponentti ja kationiaktiivinen tärkkelys voidaan sekoittaa yhteen vesilietteen muodostamiseksi piihaposta ja kationiaktiivisesta tärkkelyksestä muodostuvasta sideainekompleksista, jolloin tämä liete sitten lisätään ja sekoitetaan tarkoin jauhatusainekseen. Tämä menetelmä ei kuitenkaan tuota maksimaalisia tuloksia. Mieluummin muodostetaan kompleksii piihaposta ja kationiaktiivisesta tärkkelyksestä in situ jauhatusaineksessa. Tämä voidaan saada aikaan siten, että kolloidisesta piihaposta muodostuva komponentti lisätään vesipohjaisena soolina ja että kationiaktiivinen tärkkelys lisätään vesiliuoksena, jolloin molemmat komponentit lisätään erikseen jauhatusainekseen sekoitussäiliössä tai järjestelmän jossakin kohdassa, missä esiintyy riittävä sekoittaminen, niin että molemmat komponentit jakautuvat jauhatusainekseen ja niin että ne samanaikaisesti tulevat vaikuttamaan yhdessä keskenään ja jauhatusainekseen kuuluvien komponenttien kanssa.

Vielä paremmat tulokset saavutetaan, jos kolloidisesta piihaposta muo-

dostuva komponentti lisätään jauhatukseen ja sekoitetaan huolellisesti tämän kanssa, minkä jälkeen loput jauhatuksesta lisätään ja kationiaktiivinen tärkkelys lisätään ja sekoitetaan huolellisesti jauhatukseen ennen paperituotteen muodostusta.

5

Siinä tapauksessa, että on lisättävä mineraalitäyteaine jauhatukseen, on osoittautunut olevan edullisinta liettää mineraalitäyteaine vedessä yhdessä kolloidisesta piihaposta muodostuvan komponentin kanssa, tai, jos tämä komponentti lisätään asteittain, sen alkuosan kanssa, ja sitten johtaa täyteaineesta ja kolloidisesta piihaposta muodostuva liete sekoituslaitteeseen, jossa tämä liete sekoitetaan paperimassaan ja kationiaktiiviseen tärkkelykseen jauhatukseen muodostamiseksi.

15

Kun kolloidisesta piihaposta muodostuva komponentti lisätään asteittain, tapahtuu tämän jälkeen tämän komponentin lopullisen tai lopullisten osien lisäys, joka tai jotka sekoitetaan huolellisesti jauhatukseen, sen jälkeen kun alkuagglomeraatti on muodostettu, mutta ennen jauhatukseen johtamista tai johdettaessa se paperikoneen perälaitteeseen. Kolloidisen piihapon ensimmäisen tai alkulisäyksen tulee käsittää n. 20 - n. 90 paino-%:a koko lisäystä kolloidisen piihapon määrästä, ja sitten kun alkuagglomeraatti on muodostettu, on loput kolloidisesta piihaposta lisättävä ennen paperin muodostamista. Mieluummin alkumäärä käsittää n. 30 - n. 80% kolloidisesta piihaposta muodostuvasta komponentista.

25

On osoittautunut, että jauhatukseen pH-arvo paperivalmistusmenetelmässä, jossa käytetään keksinnön mukaista sideainekompleksia, ei ole erityisen kriittinen ja se voi olla 4-9. Korkeampi pH-arvo kuin 9 ja alhaisempi pH-arvo kuin 4 ei kuitenkaan ole sopiva. Muita paperikemikaaleja, kuten liimaa, alunaa ja vastaavaa, voidaan käyttää, mutta on oltava tarkka niin, että näiden aineiden pitoisuudet eivät ole niin suuria, että aineet vaikuttavat piihaposta ja kationiaktiivisesta tärkkelyksestä muodostuvan agglomeraatin muodostukseen ja, että kyseisten liessäineiden pitoisuuksista kiertävässä kiertovedessä ei tule niin suuria, että ne vaikuttavat sideaineagglomeraatin muodostukseen. Tästä syystä pidetään parempana lisätä kemikaalit järjestelmän kohdassa sen jälkeen, kun sideaineagglomeraatti on muodostunut.

Keksinnön mukaisesti tulee kationiaktiivisen tärkkelyksen ja kolloidisen pihappokomponentin painosuhteen olla 1:1 - 25:1. Mieluummin tämä painosuhte tai suhde on 1,5:1 - 10:1 ja etenkin 1,5:1 - 4,5:1.

5 Käytettävä sideaineen määrä vaihtelee halutun vaikutuksen ja erilais-
ten komponenttien ominaisuuksien mukaan, jotka on valittu sideaineen
valmistusta varten. Jos sideaine käsittää polymeerisen pihapon kolloi-
disesta pihaposta muodostuvana komponenttina, voidaan tarvita esimer-
kiksi enemmän sideainetta, kuin jos kolloidisesta pihaposta muodostu-
10 va komponentti muodostuu kolloidisesta pihaposta, jonka ominaispinta
on 300-700 m²/g. Jos kationiaktiivisen tärkkelyksen substituutioasteen
na on esim. 0,025 verrattuna substituutioasteeseen 0,030, voidaan tar-
vita vastaavalla tavalla suurempi määrä sideainetta olettaen, että kol-
loidisesta pihaposta muodostuva komponentti on sama.

15

Kun jauhatusaines ei sisällä mitään mineraalitäyteainetta, voi sideai-
neen pitoisuus olla yleisesti 0,1-15 paino-%, mieluummin 1-15 paino-%
laskettuna selluloosakuitujen painosta. Kuten yllä esitettiin, on si-
deaineen tehokkuus suurempi kemialliseen massaan, minkä johdosta tar-
20 vitaan pienempi sideainemäärä näissä massoissa määrätyn vaikutuksen
saavuttamiseksi kuin käytettäessä muihin massatyyppeihin. Siinä tapa-
uksessa, että käytetään mineraalitäyteainetta, voidaan sideainemäärä
perustaa täyteaineen painoon ja se voi olla 0,5-25 paino-%, tavalli-
sesti 2,5-15 paino-% laskettuna täyteaineesta.

25

Kuten yllä esitettiin, voidaan sideaine lisätä paperikoneen kiertove-
teen järjestelmässä, jossa sideainejärjestelmää ei käytetä paperin
valmistamiseksi. Sideaine muodostaa tehokkaasti agglomeraatin yhdessä
jauhatusaineksestä olevien hienojakeiden ja suspendoidun mineraalima-
30 teriaalin kanssa, ja tämä tekee mahdolliseksi saavuttaa tehokas sus-
pendoitujen kiintoaineiden saostuminen tai konsentraatio suhteellisen
kirkkaan vesijakeen aikaansaamiseksi, joka syötetään takaisin paperin-
valmistusjärjestelmään, ja jakeen aikaansaamiseksi, johon suspendoidut
kiintoaineet ovat konsentroituneet ja josta nämä voidaan poistaa suo-
35 dattamalla tai jollakin muulla tavalla. Sideainejärjestelmän tai
-kompleksin tarpeellinen määrä, kun käytetään yllä mainittuja kationi-
aktiivisen ja SiO₂:n välisiä painosuhteita (suhteita), voi olla suh-

teellisen pieni ja useimmissa tapauksissa alle n. 10 paino-%, lasket-
tuna kiintoaineiden kuivapainosta kiertovedessä ja sideainejärjestel-
män kuivapainosta. Sideainejärjestelmän tai -kompleksin käyttökelpoi-
nen laaja alue on n. 1 - n. 20 paino-%, mieluummin n. 2 - n. 10
5 paino-%.

Seuraavat erityiset suoritus-esimerkit havainnollistavat, miten side-
aine käytettäessä sitä paperinvalmistusmenetelmässä vaikuttaa mineraal-
litäyteaineen pidätykseen, valmistetun paperituotteen lujuuteen ja
10 kiertoveteen.

Esimerkki 1

Tehtiin koeajo peruspaperin valmistamiseksi tapetin valmistusta varten,
15 jolloin paperinjauhatusmassassa oli korkea savipitoisuus. Ajo suoritetiin tasoviirakoneessa, jonka arvioitu kapasiteetti oli n. 6000 kg/h. Koneennopeus oli n. 250 m/min, ja aiottu neliömetripaino oli 90 g/m². Kuvio 1 esittää prosessin kulkukaaviota.

20 Jauhatusaineksen kuitumateriaali muodostui mekaanisen ja kemiallisen massan seoksesta. Mekaaninen massa oli valkaisuamatonta ja se oli jauhettu jauhatusasteeseen (CSF-luku) 100. Käytetty kemiallinen massa oli valkaistua lehtipuusulfaattimassaa, joka oli jauhettu CSF-lukuun 400. Jauhatusessa lisättiin tietenkin sopivia määriä vettä massaan
25 halutun sakeuden aikaansaamiseksi.

Kaoliini ja kolloidinen piihappo dispergoitiin veteen lietteen muodostamiseksi, joka sisälsi 5 paino-% kaoliinia. Kaoliinin hiukkaskokojakautuma oli n. 0,5-10 µm. Kolloidinen piihappo muodostuu 15%:sta soolista, joka oli stabiloitu alkalilla SiO₂:NaO₂ moolisuhteessa 45:1.
30 Piihapon hiukkaskoko oli n. 5-7 nm ja ominaispinta n. 500 m²/g. Kolloidinen piihappo lisättiin, jotta saatiin 2,86% SiO₂:a laskettuna kaoliinin painosta. Kaoliinista ja SiO₂:sta muodostuvan lietteen pH oli n. 8.

35

Kuvio 2 esittää annostusta paperikoneeseen koeajossa, ilmaistuna kg/min:na eri ajankohtina ajon aikana. Paperikoneeseen syötetyn jauha-

tusaineksen sakeus oli n. 6 - n. 15 g/l, kuten nähdään kuviossa 2A, ja kuviossa 2A esitetyt ajankohdat on korreloitu kuviossa 2 esitettyihin ajankohtiin.

- 5 Kuten nähdään kuvioista 2, alkoi koeajo kl. 14.10 siten, että kemialliset ja mekaaniset massat sekoitettiin esitetyissä suhteissa. Klo. 14.40 avattiin jauhatusaineventtiili ja jauhatusaines virtasi paperikoneeseen. Kuvion 2 katkoviiva esittää, miten jauhatusaineventtiiliä säädettiin ajon aikana.
- 10 Alunperin muodostui koneeseen syötetty jauhatusaines yksinomaan kemiallisen ja mekaanisen massan seoksesta. Kl. 14.50 johdettiin kuitenkin kaoliinista (savesta) ja kolloidisesta piihaposta muodostuva seos sekoituslaatikkoon, ja paperikonetta ajettiin kuiduista ja savesta muodostuvan jauhatusaineen kanssa, kunnes jauhatusaineen ja kiertoveden tuhkapitoisuus saavutti tasapainotilan. N. kl. 15.35 lisättiin kationiaktiivisesta tärkkelyksestä muodostuva liete ja sekoitettiin huolellisesti massaan, saveen ja kolloidiseen piihappoon sekoituslaatikossa jauhatusaineen muodostamiseksi, joka sisälsi koko sideaineen.
- 15 Kl. 15.35 oli kationiaktiivisen tärkkelyksen lisätty pitoisuus 7,14 paino-% tärkkelystä laskettuna saven painosta, jolloin kationiaktiivisen tärkkelyksen ja kolloidisen piihapon välinen suhde oli 2,49 (tärkkelyksen tätä tasoa tai pitoisuutta nimitetään suoritusmerkissä ja piirustuksissa toisinaan nimityksellä "taso 1"). Kl. 16.25 korotettiin
- 25 kationiaktiivisen tärkkelyksen pitoisuutta 8,57 paino-%:in laskettuna saven painosta, jolloin kationiaktiivisen tärkkelyksen ja kolloidisen piihapon suhdetta korotettiin arvoon 2,99 (tätä tärkkelyksen tasoa tai pitoisuutta on esimerkissä ja piirustuksissa toisinaan nimitetty nimityksellä "taso 2"). Kl. 17.02 korotettiin kationiaktiivisen tärkkelyksen
- 30 pitoisuutta 11,43 paino-%:in laskettuna saven painosta, jolloin kationiaktiivisen tärkkelyksen ja kolloidisen piihapon välinen suhde oli 3,99 (tärkkelyksen tätä pitoisuutta tai tasoa on esimerkissä ja piirustuksissa toisinaan nimitetty nimityksellä "taso 3"). Kaikkina ajon ajankohtina oli koneeseen syötetyn jauhatusaineen pH n. 8.
- 35 Kationiaktiivinen tärkkelys oli valmistettu siten, että perunatärkkelystä käsiteltiin 3-kloori-2-hydroksipropyylitrimetyyliammoniumklori-

dilla, jotta saataisiin tärkkelyksen substituutioasteeksi 0,03. Lähtö-
aineena käytetty tärkkelys dispergoitiin kylmään veteen konsentraation
ollessa n. 4 paino-%, kuumennettiin 30 min:n ajan n. 90°C:ssa ja lai-
mennettiin sitten vedellä n. 2 paino-%:n konsentraatioon, minkä jäl-
5 keen valmistettu kationiaktiivinen tärkkelys lisättiin sekoitustank-
kiin tai -laatikkoon, kuten esitetään kuviossa 1.

Vertailua varten määrättiin, että sen jälkeen kun lisäys tai muutos
oli tehty sekoitustankissa (lisäyksen ajankohta esitetään pystysuoril-
10 la nuolilla kuviossa 2) tarvittiin n. 15 min, jotta muutos saavuttaisi
stabiloinnin paperikoneessa (esitetään vaakasuorilla nuolilla kuvios-
sa 2).

Kationiaktiivisen tärkkelyksen lisäyksen jälkeen tasoon 1, s.o. suhtee-
15 seen 2,49 pihappoon nähden, nousi paperin neliömetripaino nopeasti,
koska paperin mineraalipitoisuus lisääntyi seurauksena mineraalimateri-
aalin lisääntyvästä pidätyksestä yhdessä kuitujen kanssa koneen viiral-
la. Jauhatusainesventtiili säädettiin sitten neliömetripainon vähentä-
miseksi tasoon 90 g/m², ja säätämällä jauhatusainesventtiiliä pidettiin
20 neliömetripaino suhteellisen vakiona, samalla kun tuhkapitoisuus kohosi
hitaasti. Tämän aikajakson aikana vähentyi kiintoainepitoisuus kierto-
vedessä n. 50%:lla johtuen siitä, että yhä enemmän kiintoainetta pidä-
tettiin.

25 Kun kationiaktiivisen tärkkelyksen pitoisuus kasvoi tasoon 2, s.o. suh-
teeseen 2,99 pihappoon nähden, kasvoivat paperin neliömetripaino ja
tuhkapitoisuus uudestaan, ja kiertoveden kiintoainepitoisuus laski
edelleen, koska pidätysaste kasvoi jälleen.

30 Sitten kun kationiaktiivinen tärkkelys lisättiin järjestelmään ja ha-
vaittiin saven lisääntynyt pidätys, todettiin, että kuivatussylin-
terit kuivasivat paperin liian voimakkaasti. Höyrynsyöttöä kuivatussylin-
tereihin vähennettiin, ja muutamia niistä suljettiin nopeamman kuiva-
tuksen johdosta. Huolimatta lämmönsyötön vähentämisestä kuivatussylin-
35 tereihin tuli paperista ajoittain liian voimakkaasti kuivattua. Höy-
rynkulutuksen vähennys oli tulos siitä tosiseikasta, että paperin kui-
tupitoisuus väheni merkittävästi, kun pidätys lisääntyi, ja tämä hel-

potti kuivatusta.

Vaikkakin paperin mineraalipitoisuus (ilmaistuna tuhkapitoisuutena) lisääntyi voimakkaasti, ajettiin paperikonetta samalla nopeudella ja
5 ilman vedenpoisto-olosuhteiden muutoksia koeajossa.

Koeajon suhteet ja tulokset on esitetty graafisesti kuvioissa 2A-2S.

10 Kuviossa 2A on esitetty jauhatusaineksen kiintoainekonsentraatio koeajon eri ajankohtina. Voidaan todeta, että koko kiintoainekonsentraatio ylittää hieman kuitujen ja tuhkan koko pitoisuuden. Tämä johtuu siitä, että tuhkanmäärityksessä kiteytymisvettä ja muuta savessa esiintyvää vettä poistetaan.

15 Kuviossa 2B on esitetty kiertoveden kiintoainekonsentraatio. Yllä esitettyistä syistä ylittää koko kiintoainekonsentraatio myös tässä tapauksessa kuitu- ja tuhkakonsentraatioiden summan. Kuvion 2B yhteydessä huomautettakoon, että tuhkapitoisuus (tässä tapauksessa se, joka ei
20 ole pidätetty materiaaliin) kasvaa nopeasti, kunnes kationiaktiivista tärkkelystä lisättään tasossa 1 ja sillä on mahdollisuus saavuttaa tasapainotila järjestelmässä. Kun kationiaktiivisen tärkkelyksen pitoisuus kasvoi tasoon 2, muodostui vielä merkittävä lasku.

25 Kolloidisen piihapon ja kationiaktiivisen tärkkelyksen yhdistelmä sideaineena lisää myös kiertoveden suodatusnopeutta viiran läpi, kuten nähdään kuvioista 2C. Vedenpoisto-aika tilavuusyksikköä kohden kasvoi, kunnes yhdistelmäsideaine oli tasossa 1 ja vähentyi tämän jälkeen nopeasti. Lisättäessä kationiaktiivista tärkkelystä tasoon 2 vedenpoistoajan väheneminen tilavuusyksikköä kohden oli vielä voimakkaampi.

30

Kuviossa 2D on esitetty jauhatusaineksen Z-potentiaali, joka laskee nolllaan lisättäessä kationiaktiivista tärkkelystä. Voidaan todeta, että muutos vastaa kasvavaa pidätystä ja parantuneita ominaisuuksia.

35 Kuviossa 2E esitetään graafisesti paperin neliömetripaino koeajossa. Kahdessa esitettyssä tapauksessa muodostui rainan katkos koneessa.

Kuviossa 2F on esitetty sen paperin vetoindeksi, joka on valmistettu suoritus-esimerkin mukaisesti. Huomautettakoon, että savien määrä paperissa on n. 120% esitetystä tuhkapitoisuudesta, koska vesi on poistettu tuhkasta. Voidaan todeta, että vetoindeksi paranee huomattavasti ja että savi saa aikaan vetoindeksin kasvun sideainejärjestelmän läsnäollessa, joka muodostuu kolloidisesta pihaposta ja kationiaktiivisesta tärkkelyksestä.

Kuvio 2G esittää samoin kuin kuvio 2F kaaviota vetoindeksistä, paitsi että vetoindeksi on tässä tapauksessa asetettu suhteeseen kemiallisen massan pitoisuuteen nähden.

Kuvio 2H esittää, että valmistetun paperin Z-lujuus tai delaminointilujuus paranee huolimatta siitä, että paperi sisältää huomattavia määriä savea.

Kuviot 2I-2S esittävät kaavioita suoritus-esimerkin mukaisesti valmistetun paperin eri ominaisuuksista ja pihaposta ja kationiaktiivisesta tärkkelyksestä koostuvan sideainejärjestelmän tehokkuutta. Kuvion 2M kohdalla, joka esittää paperin pintakarkeutta, on huomattava, että paperista tuli silloin tällöin liian voimakkaasti kuivattua, minkä johdosta ne päätelmät, jotka voidaan tehdä pintakarkeuden kaaviosta, eivät ehkä ole täysin oikeita.

Koeajon ja valmistetun paperin ominaisuuksien lopputuloksista nähdään selvästi, että sideainejärjestelmän käyttö aiheuttaa mineraalimateriaalin, selluloosamateriaalin ja sideaineen keskinäisen flokkulaation aikaansaaden voimakkaasti parannetun pidätyksen ja voimakkaasti parannetut paperin ominaisuudet. Sideaine mahdollistaa siten huomattavien mineraalitäyteaineiden johtamisen selluloosamassaan samojen tai parempien ominaisuuksien saavuttamiseksi kuin mitä voidaan saavuttaa paperituotteessa, joka sisältää suuremman määrän selluloosakuituja ja pienemmän määrän mineraalikuuituja, kun ei käytetä keksinnön mukaista sideainetta.

Esimerkki 2

- Laboratoriopaperin muodossa valmistettiin käsintehtyjä paperiarkkeja erilaisista jauhatuserineistä, jotka oli valmistettu valkaistusta havupuusulfaattimassasta täyteaineena käytetyn wollastoniitin kanssa ja ilman tätä, jolloin jauhatuserineeseen lisättiin kationiaktiivisesta tärkkelyksestä ja kolloidisesta piihaposta koostuvaa sideainejärjestelmää tuloksena syntyvien paperin ominaisuuksien parantamiseksi. Wollastoniitti koostui neulamaisista kiteistä, joiden läpimitta oli n. 1 - 20 μm ja pituus n. 15 kertaa läpimitta.
- Käytetty kolloidinen piihappo koostui piihapposoolista, joka sisälsi 15%:sta kolloidista piihappoa, jonka ominaispinta oli n. 500 m^2/g . Sooli oli alkalistabiloitu $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ moolisuhteella 40:1.
- Käytetty kationiaktiivinen tärkkelys (K.S.) oli samaa tärkkelystä kuin esimerkissä 1 ja sen substituutioaste oli 0,03. Kationiaktiivinen tärkkelys lisättiin 4 paino-%:sen vesiliuoksen muodossa.
- Valmistuksen yhteydessä lisättiin kolloidinen piihapposooli jauhatuserineeseen ennen kationiaktiivista tärkkelystä. Niissä esimerkeissä, jotka sisälsivät wollastoniittia, lisättiin sooli ja kationiaktiivinen tärkkelys mineraaliin mineraalista ja sideaineesta koostuvan lietteen muodostamiseksi, joka sitten lisättiin selluloosakuituihin. Tavallinen vesimäärä lisättiin jauhatuserineen muodostamiseksi halutulla sakeudella, jossa oli n. 1 paino-% kiintoaineita. Sitten kun käsintehty paperiarkki oli valmistettu, ne puristettiin ja kuivattiin olennaisesti identtisissä olosuhteissa.
- Alla olevassa taulukossa esitetään kiintoaineiden koostumuksen jokaisessa jauhatuserineessä ja Z-lujuus (Scott Bond), joka mitattiin, jotta saatiin selville tuloksena syntyneen paperiarkin ominaisuudet puristuksen ja kuivatuksen jälkeen.

koe n:o	massa g	wollastoniitti g	4% K.S. g	15% sooli g	Z-lujuus (Scott Bond)	
	1	2,1	0	0	204	
5	2	2,1	0,9	0	154	
	3	2,1	0	1,69	313	
	4	2,1	0,9	1,69	209	
	5	2,1	0	1,69	0,450	388
	6	2,1	0	1,69	0,225	622
10	7	2,1	0	1,69	0,150	586
	8	2,1	0	1,69	0,113	568
	9	2,1	0,9	1,69	0,450	266
	10	2,1	0,9	1,69	0,225	291
	11	2,1	0,9	1,69	0,150	380
15	12	2,1	0,9	1,69	0,133	410

Kuvio 3 esittää tulokset kaaviona, jossa esitetään kasvanut lujuus, joka saatiin piihaposta ja kationiaktiivisesta tärkkelyksestä muodostetun sideainejärjestelmän avulla. Kuvion 3 kaaviosta nähdään, että Z-lujuus käytettäessä sideainejärjestelmää on korkeampi paperiarkissa, joka on valmistettu jauhatusaineksesta, jossa on 30% wollastoniittia, kuin paperiarkissa, joka on valmistettu yksinomaan selluloosakuiduista koostuvasta jauhatusaineksesta. Myös kun käytetään sideainejärjestelmää paperiarkissa, joka sisälsi yksinomaan selluloosakuituja, saatiin aikaan Z-lujuuden merkittävä muutos.

Esimerkki 3

Laboratoriopaperin muodossa valmistettiin käsintehtyjä paperiarkkeja erilaisista jauhatusaineksista, jotka oli valmistettu 2,0 g:sta valkaistua havupuusulfaattimassaa ja 2,0 g:sta kaoliinia (English china clay Grade C). Kaoliini oli dispergoitu alkalistabiloituun kolloidiseen piihapposooliin, joka oli laimennettu 15 paino-%:n kiintoainepitoisuudesta 1,5 paino-%:n kiintoainepitoisuuteen, ja suspensio lisättiin massaansa 500 ml:ssa vettä laboratoriohajottimessa. Kationiaktiivisen tärkkelyksen 2%:nen liuos (d.s. = 0,03) lisättiin, ja tuloksena syntynyt jauhatusaines siirrettiin paperimuotoon. Käsintehtyt paperiarkit

puristettiin ja kuivattiin olennaisesti samanlaisissa olosuhteissa.

Kokeissa käytettiin erilaisia piihapposoolia, jolloin käytetyillä sooleilla oli erilaiset ominaispinnat ja ne oli stabiloitu erilaisilla alkalin moolisuhteilla.

Valmistettiin seuraavat koostumukset omaavat paperiarkit, jolloin kaikki sisälsivät piihapposoolin ja kationiaktiivisen tärkkelyksen esitetyt määrät ja tyypit mainittujen 2 g:n massaa ja 2 g:n savea lisäksi. Taulukossa on esitetty käsintehtyjen paperiarkkien ominaisuudet.

	1,5% sooli g	piiha- pon naispin- ta m ² /g	mooli- suhde SiO ₂ : Na ₂ O	2% KS g	neliö- metri- paino g/m ²	tiheys kg/m ³	veto- indek- si (Scan P16:76)	veny- minen %	tuhka %	
15	1	2,3	900	20	8,5	153	780	21,5	3,5	37
	2	3,3	900	40	7,5	170	780	19,7	4,0	40
20	3	1,7	900	40	8,7	151	760	22,8	5,0	36
	4	2,3	650	40	8,5	190	830	17,7	4,5	47
	5	3,8	550	20	7,1	196	810	18,0	5,0	48
	6	3,0	550	20	7,8	176	800	17,4	4,5	45
	7	3,8	500	45	7,1	199	800	16,0	4,5	45
25	8	3,0	500	45	7,8	182	790	18,0	5,0	43
	9	3,3	350	45 [*]	7,5	185	840	15,7	6,0	46
	10	3,3	200	100	7,5	170	730	16,5	6,0	33
	11	5,0	200	100	7,5	165	730	16,5	5,5	37
	12	0	-	-	10,0	141	700	19,4	6,0	28
30	13	ei SiO ₂ :a ei K.S. yksistään 2,0 massaa + 6 g kaoliinia				200	800	5,5	2,5	41

* Stabiloitu ammoniakilla NaOH:n sijasta, moolisuhde = $\frac{\text{SiO}_2}{\text{NH}_3}$

35 Tästä esimerkistä nähdään, että piihapposoolista ja kationiaktiivisesta tärkkelyksestä muodostettu sideainejärjestelmä parantaa voimakkaasti saven pidätystä ja useissa tapauksissa tuottaa tuloksena melkein

täydellisen pidätyksen. Esimerkki osoittaa myös, että saven maksimaalinen pidätys saadaan aikaan, kun kolloidisilla piihappohiukkasilla on sellainen hiukkaskoko, että ominaispinnaksi tulee n. 300 - 700 m²/g.

5 Esimerkki 4

Laboratoriopaperin muodossa valmistettiin käsintehtyjä paperiarkkeja erilaisista jauhatusaineista, jotka sisälsivät polymeeristä piihappoa kolloidisena piihappokomponenttina. 100 ml vesilasia (R = SiO₂: Na₂O = 3,3, ja SiO₂ = 26,5 paino-%) laimennettiin 160 ml:an vettä ja lisättiin hitaasti 130 ml:an rikkihappoa (10%) sekoittamalla voimakkaasti. Kun koko vesilasimäärä oli lisätty, pH-arvo oli 2,7 ja SiO₂-pitoisuus 8 paino-%. Tämä hapan sooli laimennettiin 2 paino-%:n SiO₂-konsentraatioon ja lisättiin kaoliiniin (English china clay Grade C), minkä jälkeen lisättiin 2%:n liuos kationiaktiivista tärkkelystä (d.s. = 0,03). Valmistettiin seuraavat suspensiot:

	savi g	2% sooli g	2% KS g
20 1	2,0	5,2	9,0
2	2,0	4,4	7,4
3	2,0	4,4	7,4
4	2,0	2,9	7,1
5	2,0	2,9	7,1

25

Jokainen suspensioista 1, 2 ja 4 johdettiin laboratoriahajottimeen, joka sisälsi 2,0 g valkaistua havupuusulfaattimassaa 500 ml:ssa vettä, ja sekoitettiin huolellisesti. Suspensiot 3 ja 5 varastoitiin 5 tunnin ajaksi ennen yhteensekoittamista yllä olevan mukaisesti. Välittömästi sekoittamisen jälkeen valmistettiin, puristettiin ja kuivattiin käsintehty paperiarkit. Paperiarkeilla oli seuraavat ominaisuudet:

30

	neliometri- paino ₂ g/m ²	vetoindeksi Nm/g (Scan P16:76)	venyminen %	tuhka- pitoisuus %
1	139	28,8	7,5	26
5 2	151	25,3	6,5	30
3	148	23,6	7,0	32
4	157	22,4	6,5	28
5	154	21,2	7,0	31

10 Verrattuna paperiarkkeihin, jotka valmistettiin esimerkissä 3, oli tämän suoritusesimerkin mukaisen paperiarkin vetoindeksi parantunut, mutta mineraalitäyteaineen pidätys ei ollut yhtä suuri kuin esimerkissä 3.

15 Esimerkki 5

Laboratoriopaperin muodossa valmistettiin käsintehtyjä paperiarkkeja erilaisista jauhatusaineksista seuraavasti:

20 1) 2,0 g liitua, jonka hiukkaskoko oli n. 2-20 μm (pääosa n. 5 μm), 2,0 g vettä ja 3,8 g kolloidista piihappoa (1,5% kiintoaineita ja ominaispinta 500 m^2/g) lisättiin laboratorihajottimessa jauhatusainekseen, joka koostui 2,0 g:sta täysvalkaistua havupuusulfaattimassaa ja 500 ml:sta vettä. Liidusta, piihaposta ja massasta koostuvaan jauhatusainekseen lisättiin 7,1 g kationiaktiivisen tärkkelyksen liuosta (kaikenkaikkiaan 2,0% kiintoaineita, d.s. = 0,03). Paperiarkki valmistettiin tästä jauhatusaineksesta laboratoriopaperin muodossa ja arkki puristettiin ja kuivattiin.

30 2) Paperiarkki valmistettiin jauhatusaineksesta, joka vastasi yllä olevaa jauhatusainesta paitsi, että kolloidisen piihapposoolin määrä oli 5,7 g ja kationiaktiivisen tärkkelysliuoksen määrä oli 9,7 g.

35 3) Paperiarkki valmistettiin jauhatusaineksesta, joka vastasi yllä olevaa jauhatusainesta 1 paitsi, että kolloidisen piihapposoolin määrä oli 5,0 g ja kationiaktiivisen tärkkelysliuoksen määrä oli 10,3 g.

4) Samaa menetelmää käytettiin vertailupaperiarkin valmistamiseksi ilman liitua, jolloin 3,8 g kolloidista pihapposoolia lisättiin 2,0 g:an massaa 500 ml:ssa vettä, minkä jälkeen lisättiin 7,1 g kationiaktiivista tärkkelysliuosta.

5

5) Samaa menetelmää käytettiin vertailupaperiarkin valmistamiseksi, joka ei sisältänyt mitään sideainetta. 10 g liitua lisättiin 2,0 g:an massaa 500 ml:ssa vettä, mutta mitään sideainetta ei lisätty. Lisätty liitumäärä oli niin suuri, että valmiin paperiarkin mineraalipitoisuus havaitusta huonosta pidätyksestä huolimatta oli suunnilleen sama kuin silloin, kun käytettiin sideainetta.

10

6) Eräs toinen paperiarkki valmistettiin jauhatusaineksesta, joka koostui 2,0 g:sta massaa 500 ml:ssa vettä ja joka ei sisältänyt mitään lisäaineita.

15

Tuloksena syntyneillä paperiarkeilla oli alla olevassa taulukossa esitetty ominaisuudet:

Koe n:o		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
	neliömetripaino g/m^2	192	201	200	110	174	100
	tiheys kg/m^2	740	800	760	635	820	605
	vetoindeksi SCAN P16:76						
25	Nm/g	16,0	20,0	17,3	50,7	10,5	31,4
	venyminen %	7,5	5,5	4,0	5,5	6,0	7,5
	tuhkapitoisuus %	50	47	48	4	45	1

25

Tämä esimerkki osoittaa lujuuden kasvun, joka on tulos keksinnön mukaisesti sideainejärjestelmästä mineraalisten täyteaineiden kanssa tai ilman näitä, ja esimerkki osoittaa myös lisääntyneen pidätyksen, joka saadaan aikaan sideainejärjestelmällä. Niistä sideainemääristä, joita käytettiin suhteessa massaun, voidaan nähdä, että olennaisesti koko mineraalinen täyteaine pysyi paperiarkissa kokeissa 1-3.

35

Esimerkki 6

Suspensio, joka valmistettiin 2,0 g:sta talkkia (Norwegian talc Grade

IT Extra), jonka hiukkaskoko oli n. 1-5 μm , 8,0 g:sta vettä ja 3,8 g:sta kolloidista piihappoa (kaiken kaikkiaan 1,5% kiintoaineita, ominaispinta 480 m^2/g), lisättiin laboratoriohajottimessa jauhatusainekseen, joka koostui 2,0 g:sta täysvalkaistua havupuusulfaattimassaa ja 500 ml:sta vettä. Näin saatuun jauhatusainekseen lisättiin 5,9 g kationiaktiivista tärkkelystä (kaikenkaikkiaan 2,4% kiintoaineita, d.s. = 0,033). Laboratoriopaperin muodossa valmistettiin paperiarkki, joka puristettiin ja kuivattiin.

10 Vertailukoe valmistettiin, jolloin 4,0 g talkkia lisättiin 2 g:an massaa 500 g:ssa vettä, mutta mitään sideainetta ei lisätty. (Talkin määrä on suurempi huonon pöytätyksen kompensoimiseksi, niin että valmiissa paperiarkissa olisi suunnilleen sama mineraalipitoisuus kuin paperiarkissa, joka valmistettiin yllä olevan mukaisesti käytettäessä sideainetta).

	<u>sideaineella</u>	<u>ilman sideainetta</u>
neliömetripaino , g/m^2	198	214
tiheys, kg/m^3	825	715
20 vetoindeksi SCAN P16:76, Nm/g	16,5	3,1
venyminen, %	6,5	3,0
tuhkapitoisuus, %	48	51

25 Samoin kuin esimerkissä 5 nähdään tästä esimerkistä, että paperiarkin lujuus ja pöytätyksen paranee selvästi, kun käytetään sideainejärjestelmää yhdessä talkista koostuvan mineraalitäyteaineen kanssa.

Esimerkki 7

30

Tässä esimerkissä lisättiin keksinnön mukaista sideainejärjestelmää erilaisiin jauhatusaineksiin sen osoittamiseksi, että keksintöä voidaan käyttää myös jauhatusaineksissa, jotka sisältävät huomattavia määriä toisen tyyppisiä kuituja kuin selluloosaa.

35

Selluloosakuituina käytettiin täysvalkaistua havupuusulfaattimassaa, ja ei-selluloosakuituina käytettiin lasikuituja, joiden läpimitta oli

n. 5 μm ja joita oli käsitelty fenolihartsilla. Kolloidinen pihappo-
sooli sisälsi pihappohiukkasia, joiden ominaispinta oli n. 400 m^2/g ,
ja soolin pihappopitoisuus oli alkujaan 15 paino-%, mutta sooli lai-
mennettiin vedellä 1,5 paino-%:n pihappopitoisuuteen, ennen kuin si-
5 tä käytettiin sideainejärjestelmässä. Käytetyn kationiaktiivisen tärk-
kelyksen substituutioaste oli 0,02 ja sitä käytettiin 2 paino-%:n
liuoksena.

Valmistettiin seuraavat jauhatuseränsä (jauhatukset n:ot 1-3 ovat
10 vertailujauhatuseränsä):

	jauhatuseränsä	selluloosa- kuituja g	lasi- kuituja g	pihappo- soolia g	kationiaktiivista tärkkelystä g	suhde tärkkelys/ sooli
15	1	1,6	-	-	-	-
	2	1,6	0,3	-	-	-
	3	1,6	0,3	-	1,12	
	4	1,6	0,3	0,187	1,12	8
20	5	1,6	0,3	0,372	1,12	4
	6	1,6	0,3	0,496	1,12	3
	7	1,6	0,3	0,744	1,12	2

Seitsemästä jauhatuseränsästä valmistettiin paperiarkit laboratorio-
25 paperin muodossa, jolloin näin saaduilla paperiarkeilla oli seuraavat
ominaisuudet:

	paperi jauhatuseränsästä	neliömet- ripaino g/m^2	tiheys kg/m^3	veto- indeksi Nm/g	Z-lujuus (Scott- Bond)	venyminen %
30	1	68	650	55	135	9
	2	91	530	33	84	11
	3	88	520	40	120	10
	4	90	520	44	132	10
35	5	85	520	44	138	11
	6	94	540	48	152	12
	7	93	550	47	149	11

Tästä esimerkistä nähdään, että Z-lujuus väheni, kun lisättiin lasikuidut (vrt. jauhatusainekset 1 ja 2) ja sitten se lisääntyi suunnilleen alkuperäiseen arvoon (vrt. jauhatusainekset 1 ja 4), kun lisättiin sekä piihapposooli että kationiaktiivinen tärkkelys. Jauhatusaineksista 5,6 ja 7 valmistetuissa paperiarkeissa oli korkeampi Z-lujuus kuin jauhatusaineksesta 1 valmistetussa paperiarkissa, jossa ei ollut lasikuituja.

Esimerkki 8

10

Kaupallinen koeajo suoritettiin päällystetyn, superkalanteroidun offsetpaperin valmistamiseksi, jonka neliömetripaino oli 85 g/m^2 . Käytetty kone oli kaksoisviirakone (Beloit "Bel-Baie"), jonka kapasiteetti oli n. 10000 kg/h ja koneennopeus 600 m/min. Päällystys suoritettiin suoraan koneessa 100 g/illa/m^2 kalsiumkarbonaattia, joka ohjattiin paperirainan molemmille sivuille. Selluloosakuidut koostuivat 70%:sta lehtipuusulfaattimassaa ja 30%:sta havupuusulfaattimassasta, jolloin molemmat massat olivat täysvalkaistuja. Kiertoveden pH-arvo oli n. 8,5.

20

Laatuvaatimukset paperituotteelle, joka valmistettiin tässä koneessa, olivat hyvin ankarat. Tuloksena tästä suuri osa valmiista päällystetystä paperituotteesta, n. 25% luokiteltiin "jätteeksi" koneen normaalissa käytössä. Jäte oli epätydyttävää paperia, joka syötettiin takaisin jauhatusainekseen ja muodostettiin uudestaan paperiksi. Se jauhatusaines, joka syötettiin koneen perälaatikkoon, sisälsi siten suuren määrän täyteainetta jättepaperista peräisin olevan uudestaanlieteytyn päällystysmassan muodossa. Jättepaperin osuus oli usein niinkin korkea kuin 50% laskettuna koko jauhatusaineksen kiintoaineesta.

30

Jättepaperista peräisin olevan ylimääräisen täyteaineen läsnäolo tuotti todellisen ongelman koneen normaalissa käytössä, koska tämän täyteaineen pidätys paperikoneen viiralla on erittäin huono ja koska pääosa tästä täyteaineesta löytyi jälleen kiertovedestä ja vähitellen poistossa. Koska jätteen määrä aina vaihtelee, vaihtelee peruspaperin täyteainepitoisuus, mikä aiheuttaa paperiradan epätasaiset ominaisuudet sillä seurauksella, että muodostuu lukemattomia katkoksia paperi-

35

rataan valmistuksen aikana, mikä puolestaan johtaa tuotantotappioihin.

Kuvio 4 esittää kulkukaaviota esillä olevan esimerkin mukaisen koe-
ajon käyttömenetelmästä, jolloin asteittain käytettiin kolloidisen
5 pihapon lisäystä keksinnön mukaisesti.

Molemmat täysvalkaistut sulfaattimassatyypit, joita tyypillisesti käy-
tettiin paperikoneessa, s.o. 70% lehtipuumassaa ja 30% havupuumassaa,
sekoitettiin keskenään ja kuidutettiin jätepaperiin. Jauhatusaineksen
10 täyteainemäärien vaihteluiden kompensoimiseksi, jotka aiheutuivat jä-
temäärän vaihteluista, suoritettiin toimenpiteet ylimääräisen täyteai-
neen (kalsiumkarbonaatin) halutun määrän lisäämiseksi. Tässä kohdassa
oli ylimääräisen täyteaineen lisätty määrä riippuvainen tuhkapitoisuu-
desta, joka mitattiin keskeytymättä peruspaperista koneessa, ja riit-
15 tävästi kalsiumkarbonaattitäyteainetta lisättiin, jotta valmiin perus-
paperin tuhkapitoisuus pysyisi 15 paino-%:ssa laskettuna kuivasta pa-
peripainosta.

Sekoitustankkiin n:o 1 lisättiin vielä kolloidista pihappoa vesiliuok-
20 sen muodossa, joka sisälsi 15 paino-% SiO_2 :a per metrinen tonni kuivaa
peruspaperia (ennen päällystystä). Kolloidisesta pihaposta muodostet-
tu sooli oli stabiloitu alkalilla $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ moolisuhteessa 45:1. Pii-
hapon hiukkaskoko oli 5-7 nm ja ominaispinta n. $500 \text{ m}^2/\text{g}$.

25 Materiaalit sekoitettiin huolellisesti ja syötettiin sekoitustankkiin
2, jossa kationiaktiivinen tärkkelys lisättiin jauhatusainekseen mää-
rässä, joka oli ekvivalenttinen 10,2 kg:n kationiaktiivista tärkkelys-
tä nähden per metrinen tonni kuivaa peruspaperia. Kationiaktiivinen
tärkkelys oli valmistettu käsittelemällä perunatärkkelystä 3-kloori-
30 2-hydroksipropyylitrimetyyliammoniumkloridilla, jotta saatiin substi-
tuutioasteeksi (d.s.) 0,03. Tärkkelys dispergoitiin kylmään veteen
n. 4 paino-%:n konsentraatiossa, kuumennettiin 30 min. n. 90°C :ssa,
laimennettiin kylmällä vedellä n. 2 paino-%:n konsentraatioon ja li-
sättiin tämän jälkeen sekoitustankkiin 2.

35

Sitten kun kationiaktiivinen tärkkelys oli sekoitettu huolellisesti,
syötettiin jauhatusaines sekoitustankkiin 3, jossa tehtiin yllä esi-

tetyn tyyppisen kolloidisen piihapon toinen lisäys jauhatusainekseen, jolloin lisäysmäärä vastasi 2,1 kg SiO₂:a per metrinen tonni kuivaa peruspaperia.

5 Sekoitustankista 3 syötettiin jauhatusainesta paperikoneen perälaatik-
koon, jota konetta käytettiin peruspaperin valmistusta varten olevilla
normaalinopeuksilla, mikä paperi sitten kuivattiin, päällystettiin
päällystysmassalla, joka sisälsi kalsiumkarbonaattia, ja kalanteroi-
ttiin samalla tavalla kuin aikaisemmin.

10

Kuvio 5 esittää graafisesti yllä olevalla tavalla tapahtuvan kolloidi-
sen piihapon ja kationiaktiivisen tärkkelyksen lisäyksen vaikutukset.

Kaavion vasen osa esittää olosuhteita jauhatusaineksessa ja kiertove-
dessä kaupallisessa ajossa ennen yllä esitetyllä tavalla tapahtuvaa

15 kolloidisen piihapon ja kationiaktiivisen tärkkelyksen lisäästä. Voi-
daan todeta, että koko kiintoainepitoisuus jauhatusaineksessa paperin-
muodostajassa tai perälaatikossa oli n. 15,5 g/l, josta 8,5 g/l oli
kuituja ja 7 g/l oli tuhkaa. Tästä jauhatusaineksesta valmistettu pe-
ruspaperi sisälsi n. 3% tuhkaa.

20

Kuten nähdään kuviosta 5, sisälsi kiertovesi n. 10,5 g/l kiintoaineita,
6,0 g/l tuhkaa ja 4,5 g/l kuituja kaupallisessa ajossa ennen kolloi-
disen piihapon lisäästä.

25 Yllä olevan mukaisesti lisätyn kolloidisen piihapon ja kationiaktiivi-
sen tärkkelyksen merkittävä vaikutus nähdään kuvion 5 oikeasta osasta,
jossa koko kiintoainepitoisuus perälaatikossa väheni n. 6 g:n/l, hie-
man vähemmän kuin 5 g:n/l kuituja ja n. 1,5 g:n/l tuhkaa. Kiertoveden
koko kiintoainepitoisuus laski n. 1 g:an/l, n. 0,5 g:an/l kuituja ja
30 n. 0,5 g:an/l tuhkaa. Peruspaperi sisälsi n. 15% tuhkaa, ja paperirai-
nan katkot olivat koneen käytössä olennaisesti alhaisempia kuin kau-
pallisessa ajossa, jossa paperiraina sisälsi vain 3% tuhkaa.

35

Vaikkakin yllä olevan esimerkin mukaisesti valmistetussa valmiissa
peruspaperissa oli lisääntynyt täyteainepitoisuus, s.o. kasvu n.
3%:sta n. 15%:in, mikä normaalisti huonontaa paperin ominaisuuksia,
osoittivat testitulokset, että ylimääräinen täyteaine ei aiheuttanut

mitään selvää paperin ominaisuuksien tai paino-ominaisuuksien huonone-
 mista. Päinvastoin määrätyt ominaisuudet paranivat selvästi. Siten li-
 sääntyi Z-lujuus eli delaminointilujuus mitattuna Scott-Bond-menetel-
 män mukaisesti 85%:lla 15%:n täyteainepitoisuudessa verrattuna 3%:n
 5 täyteainepitoisuuteen kaupallisessa ajossa. Pintalujuus eli nousuvas-
 tus (mitattuna IGT Instituut Voor Grafische Techniek, Amsterdam mukai-
 sesti) lisääntyi 40%:lla, ja puhkaisulujuus lisääntyi 40%:lla.

Muutamia viikkoja kestävässä koeajossa todettiin, että on mahdollista
 10 lisätä enemmän jätettä jauhatukseen kuin aikaisemmin. Aikajakso-
 na, joka kesti n. 16 h, muodostui koko jauhatusaines jätteistä. Todet-
 tiin edelleen, että ylimääräisen täyteaineen lisäyksen johdosta oli
 mahdollista ylläpitää täyteainepitoisuus 15%:na peruspaperissa kaksi-
 viikkoisen jakson aikana ja että näin saatu tasainen tuhkapitoisuus-
 15 taso mahdollisti paperikoneen kapasiteetin kasvun harvemmin tapahtu-
 vien rainakatkojen ja kuitujen säästön ansiosta.

Todettiin myös, että kasvaneen pidätyksen ja alentuneen jauhatusaines-
 konsentraation kytkentä perälaatikossa tuotti tuloksena jauhatusaines-
 20 sen vedenpoistonopeuden huomattavan parannuksen viiralla. Tämä tarkoit-
 taa tietenkin sitä, että koneennopeutta voidaan lisätä, mikä puoles-
 taan nostaa edelleen tuotantokapasiteettia.

Kuitujen ja hienojakeiden pidätys paperikoneen viiralla parantui myös
 25 voimakkaasti. Prosentuaalinen pidätys määritettiin siten, että perä-
 laatikon koko kiintoaineiden konsentraation ja kiertoveden koko kiin-
 toaineiden konsentraation välinen erotus jaettiin perälaatikon kiin-
 toaineiden koko konsentraatiolla ja kerrottiin luvulla 100. Kaupallises-
 sa ajossa ennen pihapposoolin ja kationiaktiivisen tärkkelyksen lisä-
 30 ystä yllä olevan mukaisesti oli prosentuaalinen pidätys siten
 $\frac{15,5-10,5}{15,5} \times 100$ eli 32%. Tulos keksintöä käytettäessä oli procentu-
 aalisen pidätyksen kasvu n. 83%:in $\frac{(6,0-1,0)}{6,0} \times 100$). Tämä korkea pi-
 tystaso yksinkertaisti kiertoveden puhdistusta ja poistamista.

35 Esimerkki 9

Kaksivaihelisäyksen etujen lisähavainnollistamiseksi suoritettiin pit-
 kääkaisia koeajoja erilaisissa olosuhteissa esimerkissä 8 esitetyllä

koneella. Näiden ajojen tulokset selviävät seuraavasta taulukosta.

Ajo 1 kuvaa esimerkissä 8 käytetyn koneen käytön keskiarvoa valmistet-
taessa päällystettyä, superkalanteroitua painopaperia pitkän aikajak-
son aikana. Selluloosakuidut koostuivat 70%:sta lehtipuusulfaattimas-
sasta ja 30% havupuusulfaattimassasta, jolloin molemmat massat olivat
täysvalkaistuja. Normaalit määrät jätettä syötettiin takaisin konee-
seen. Peruspaperi päällystettiin 10 g/lla/m² kalsiumkarbonaattia si-
vua kohden.

10

	<u>Ajo 1</u>	<u>Ajo 2</u>	<u>Ajo 3</u>
neliömetripaino g/m ²	85	85	85
tuhkapitoisuus %	17	28	24
vetoindeksi			
15 koneensuunta Nm/g	66,2	64,2	64,5
poikittaissuunta Nm/g	21,7	22,5	26,8
puhkaisulujuus kPa	214	294	310
nostovastus IGT			
20 yläsivu	73,4	92	112
viirasivu	68,7	83	112
delaminointilujuus Scott Bond J/m ²	225	506	525
25 konsentraatio perälaatikossa g/l kiintoaineita	15,5	10,1	6,3
kiertovesikonsentraatio g/l kiintoaineita	10,5	5,2	1,2
pidätys %	32,3	48,5	81,0

30

Ajo 2 kuvaa esimerkissä 8 käytetyn koneen käytön keskiarvoja pitkähkön
käyttöjakson kuluessa valmistettaessa päällystettyä, superkalanteroitua
painopaperia, jossa käytettiin samaa kuitujauhatusainesta ja normaalit
määrät jätettä syötettiin takaisin koneeseen, jolloin käytetty kolloi-
dinen piihappo koostui 15%:sta vesipitoisesta soolista, jolla oli esi-
merkissä 8 esitetyt ominaisuudet. Tämä sooli lisättiin sekoitustankkiin
35 n:o 1 ja määrä oli 3,8 kg SiO₂:a per metrinen tonni kuivaa peruspape-
ria. Kationiaktiivinen tärkkelys lisättiin sekoitustankkiin n:o 2 ja

määrä oli 11,8 kg kationiaktiivista tärkkelystä per metrinen tonni kuivaa peruspaperia, jolloin kationiaktiivisella tärkkelyksellä oli esimerkissä 8 esitetyt ominaisuudet ja käytettiin esimerkissä 8 esitettyjä lisäyksen menetelmiä. Sekoitustankkiin 3 ei tehty mitään lisäyksiä. Kuivatuksen jälkeen peruspaperi päällystettiin kalsiumkarbonaattilla, jonka määrä oli 10 g/m² sivua kohden.

Ajo 3 suoritettiin samalla tavalla kuin ajo 2, paitsi, että pihapposooli lisättiin kahdessa vaiheessa. Sekoitustankkiin 1 lisättiin 2,9 kg SiO₂:a per metrinen tonni kuivaa peruspaperia. Sekoitustankkiin 2 lisättiin tärkkelystä, jolloin määränä oli 13,7 kg kationiaktiivista tärkkelystä per metrinen tonni kuivaa peruspaperia. Sekoitustankkiin 3 tehtiin toinen pihapposoolin lisäys määrän ollessa 1,5 kg SiO₂:a per metrinen tonni kuivaa peruspaperia.

15

Esimerkki 10

Keksinnön ja sideaineen kationiaktiivisesta tärkkelyksestä koostuvan komponentin erilaisten substituutioasteiden lisäselventämiseksi valmistettiin kaksi sarjaa käsintehtyä paperia käyttämällä laboratorio-paperimuotoa ja erilaisia jauhatusaineita, jotka kaikki sisälsivät samantyyppistä ja saman määrän kolloidista pihapposoolia, mutta jotka sisälsivät kationiaktiivisia tärkkelyksiä, joilla oli erilainen substituutioaste (d.s.).

25

Tässä esimerkissä käytettiin kationiaktiivisia tärkkelyksiä, jotka oli valmistettu kahdesta erilaisesta lähtötärkkelyksestä (A ja B) alla olevassa taulukossa esitettyjen substituutioasteiden aikaansaamiseksi.

Kaikki käsintehtyjä paperiarkkeja varten olevat jauhatusaineet valmistettiin sekoittamalla yhteen 1,09 g kaoliinia (English China Clay Grade C) 2,72 g:an kolloidista pihapposoolia (1,5% koko kiintoainepitoisuus ja pinta-ala 530 m²/g) ja syöttämällä tämä liete laboratoriohajottimeen tai -desintegraattoriin, joka sisälsi 1,63 g täysvalkautua havupuusulfaattimassaa 500 ml:ssa vettä. 30 sekuntia kestävä komponenttien sekoituksen jälkeen hajottimessa lisättiin kyseessä oleva kationiaktiivinen tärkkelys. Sekoitusta jatkettiin sitten n. 15 s,

minkä jälkeen jauhatuserine kaadettiin paperinmuodostajaan.

Erilaisten tärkkelysten substituutioasteet ja lisäysmäärät jauhatuserineksiin sekä valmistettujen paperiarkkien ominaisuudet on esitetty
5 seuraavassa taulukossa.

arkki n:o	tärkkelys			suhte tärkkelys/ SiO ₂	neliö metri- paino g/m ²	tiheys kg/m ³	vetoindeksi Scan P16:76 Nm/g	venymi- minen %	tuhkapi- toisuus %	
	merkki	lisäys								
		d.s.	g							%
A1	A	0,020	49,0	3,6	2,4	91,6	619	22,0	7	30
A2	A	0,020	57,1	4,2	2,8	91,6	621	24,4	7	32
A3	A	0,020	65,3	4,8	3,2	94,3	624	23,8	7,5	33
A4	A	0,033	40,8	3,0	2,0	78,9	556	25,0	8,5	24
A5	A	0,033	49,0	3,6	2,4	80,7	564	25,4	8	27
A6	A	0,033	57,1	4,2	2,8	82,8	587	23,7	8	27
A7	A	0,033	65,3	4,8	3,2	85,3	575	21,6	8	29
B1	B	0,026	49,0	3,6	2,4	95,9	586	17,7	6	34
B2	B	0,026	57,1	4,2	2,8	91,1	562	19,8	6	31
B3	B	0,026	65,3	4,8	3,2	87,0	572	20,4	6,5	25
B4	B	0,047	49,0	3,6	2,4	75,4	546	19,5	6	30
B5	B	0,047	57,1	4,2	2,8	81,0	542	20,5	6,5	25
B6	B	0,047	65,3	4,8	3,2	76,1	575	18,4	6	22

Erilaisten paperituotteiden vetoindeksi esitetään graafisesti lisätyn tärkkelyksen määrän funktiona (laskettuna paineprosenttiosuutena täyteaine- ja kuitupitoisuuksien summasta) kuviossa 6, joka selvästi osoittaa, että alhaisempi substituutioaste (d.s.) vaatii suuremman määrän tärkkelystä maksimaalisen lujuuden (vetoindeksi) aikaansaamiseksi. Si-
 5 ten tuotti tärkkelys A, jonka substituutioasteena oli 0,033, maksimaalisen lujuuden lisäspitoisuuden ollessa n. 3,5%, kun taas tärkkelys A, jonka substituutioasteena d.s. oli 0,020, tuotti maksimaalisen lujuuden n. 4,3%:n lisäysmäärässä. Sama koskee tärkkelystä B, joka tuotti
 10 substituutioasteessa 0,047 parhaimman lujuuden n. 4,2%:n lisäysmäärässä ja substituutioasteessa 0,026 tuotti parhaimman tuloksen n. 4,8%:n lisäysmäärässä.

Esimerkki 11

15

Tämä esimerkki koskee keksinnön käyttökelpoisuutta kevyen hienopaperin valmistamiseksi.

Sarja kokeita suoritettiin koepaperikoneessa kevyen hienopaperin valmistamiseksi, jonka neliömetripaino oli 75 g/m^2 . Koneen perälaatikkoon syötetty jauhatusaines koostui 50 paino-%:sta täysvalkaistua lehtipuumassaa, 20 paino-%:sta täysvalkaistua havupuumassaa ja 30 paino-%:sta täyteainetta, jolloin molemmat massat olivat sulfaattimassoja. Käytettiin kahta täyteainetyyppiä, tavanomaista täyteainetta, joka koostui
 20 paperinvalmistuslaatuna käytetystä liidusta (CaCO_3), ja pientiheyksistä täyteainetta, joka koostui paisutetusta perliitistä, jonka tiheys oli n. $0,2 \text{ g/m}^3$ ja hiukkaskoko 99% alle $10 \mu\text{m}$. Vertailuajossa (ajo A) lisättiin 0,2 paino-% polyakryyliamidi-pidätysapuainetta jauhatusainekseen, joka sisälsi CaCO_3 :a ainoana mineraalitäyteaineena. Ajoissa
 25 B - E muutettiin mineraalitäyteaine peräkkäin yksistään liidusta liidun ja paisutetun perliitin seoksien kautta yksistään perliittiin. Kaikissa tämän suoritusesimerkin ajoissa oli lisätty sideaineen määrä sama, s.o. 0,5 paino-% pihapposoolia (ominaispinta n. $500 \text{ m}^2/\text{m}$) ja 1,5 paino-% kationiaktiivista tärkkelystä (substituutioaste 0,03) laskettuna
 35 kiintoaineena sideaineessa ja perustuen jauhatusaineksen painoon kokonaisuutena.

Koeajojen tulokset nähdään alla olevasta taulukosta ja kuvioista 8A-8G, jotka havainnollistavat graafisesti taulukon määrättyjä tuloksia.

		vertailu keksinnön mukaisesti					
		A	B	C	D	E	
5	CaCO ₃	paino-%	30	30	25	15	-
	perliitti	paino-%	-	-	5	15	30
	tiheys	kg/m ³	630	645	610	570	500
10	jäykkyys (SCAN P29:65)						
	koneensuunta	mN	4,7	4,2	4,6	5,4	6,9
	poikittaissuunta	mN	2,8	2,5	3,2	3,0	4,4
	vetoindeksi (SCAN P16:76)						
	koneensuunta		28	38	33	30	29
15	poikittaissuunta		15	22	20	19	20
	vetomurtotyö						
	koneensuunta	J/m ²	27	48	41	35	32
	poikittaissuunta	J/m ²	18	37	30	25	23
	nostovastus (Dennison vahansitomisluku)						
	yläsivu		9	16	12	12	10
	viirasivu		12	18	12	13	12

Kuten nähdään tämän suoritusesimerkin taulukosta ja kuvioista 8A-8G on keksinnön mukainen sideainekompleksi mahdollistanut paisutetun perliitin huomattavien määrien lisäyksen ja paperituotteen samojen tai entistä parempien ominaisuuksien saavuttamisen.

Kuvio 8A esittää, että keksinnön mukainen sideaine on huomattavasti parantanut kimmomoduulia verrattuna tunnettuun lisäaineeseen (ajo A) sekä koneen suunnassa (käyrä M.D.) että poikittaissuunnassa (käyrä C.D). Tosiasia on, että kimmomoduuli oli ajoissa C ja D, joihin oli lisätty paisutettua perliittiä, korkeampi kuin vertailuajossa A ja oli jatkuvasti suunnilleen samassa tasossa ajossa E kuin ajossa A huolimatta liidun täydellisestä korvaamisesta paisutetulla perliitillä.

Kuviot 8D,8C,8E ja 8F esittävät, että samat hyvät ominaisuudet on saatu vetoindeksissä, vetomurtotyössä, paperin jäykkyydessä ja nostovastuksessa (ilmaistuna Dennison-vahansitomislujuutena).

- 5 Kuvio 8D esittää tiheyden laskua, joka saadaan aikaan korvaamalla liitu paisutetulla perliitillä.

Kuvio 8G esittää pintakarkeutta ilmaistuna pintakarkeuslukuna Bendtsen'in mukaan (SCAN P-21) erilaisissa paperitiheyksissä. Vertailupaperin (ajo A) ja ajon B mukaisen paperin (liitu ainoana mineraalipitoisena lisäaineena käyttämällä keksinnön mukaista sideainekompleksia) käyrät olivat niin lähellä toisiaan, että ne oli piirrettävä ainoaksi käyräviivaksi kaaviossa. Kuten nähdään kaaviosta, mahdollistivat keksinnön mukainen sideainekompleksi ja paisutetusta perliitistä koostuva täyteaine suurissa suhteissa mahdolliseksi saada aikaan si-
15 leitä papereita (alhaiset pintakarkeusluvut Bendtsen'in mukaisesti) tiheyksien ollessa alhaisia.

Esimerkki 12

20

Tämä esimerkki osoittaa, että keksintöä voidaan käyttää erikoispaperien valmistamiseksi jauhatusaineista, jotka sisältävät sekä selluloosakuituja että ei-selluloosakuituja ja joita on jatkettu mineraalipitoisilla täyteaineilla, jolloin erittäin hyvät tulokset saavutetaan sil-
25 loin, kun käytetään mineraalipitoisia täyteaineita, joilla on alhainen tiheys, jatkoaineena.

Käytettiin kolmea erilaista jauhatusainesta. Kaikki jauhatusaineet sisälsivät 50 paino-% täysvalkaistua havupuusulfaattimassaa, 20 paino-%
30 mineraalipitoisia kuituja (mineraalivillakuituja), 1,43 paino-% kolloidista pihapposoolia (ominaispinta n. $500 \text{ m}^2/\text{g}$) ja 3,57 paino-% kationiaktiivista tärkkelystä (substituutioaste 0,03). Jäljelle jäävä 25
paino-% jauhatusaineksestä koostui joko liidusta tai paisutetusta perliitistä tai näiden seoksesta. Kaikki prosenttimäärät on laskettu kui-
35 vista kiintoaineista ja laskettu jauhatusaineksestä kokonaisuutena.

Valmistettaessa jauhatusaineet, jotka tuli muodostaa laboratoriopape-

riformerissa, käytettiin piihapposoolia 1,5%:na liuoksena ja kationi-
 aktiivista tärkkelystä 1%:na liuoksena. Valmistettaessa jauhatusainek-
 set kokeita A ja C varten lietettiin mineraalitäyteaine (yksistään
 5 sooliliuokseen. Valmistettaessa jauhatusaines koetta B varten sekoitet-
 tiin mineraalitäyteaineet (15% liitua ja 10% paisutettua perliittiä)
 alunperin keskenään ja lietettiin sitten piihapposooliliuokseen. Kaikis-
 sa kolmessa tapauksessa mineraalin ja soolin liete lisättiin etukäteen
 sekoitettuun mineraalikuitu-sulfaattimassaan 500 ml:ssa vettä labora-
 10 toriohajottimessa tai -desintegraattorissa. 30 sekuntia kestävän se-
 koitusajan jälkeen hajottimessa muodostettiin erilaiset paperiarkit
 laboratoriopaperin muodossa ja puristettiin 5 kg/cm^2 :n paineessa. Kui-
 vattujen papereiden ominaisuudet nähdään alla olevasta taulukosta.

15 koe	A	B	C
selluloosakuituja paino-%	50	50	50
mineraalikuituja paino-%	20	20	20
liitua paino-%	25	15	0
20 paisutettua perliittiä paino-%	0	10	25
sideainetta piihapposoolia paino-%	1,43	1,43	1,43
kationiakt. tärk- kelystä paino-%	3,57	3,57	3,57
neliömetripaino g/m^2	315	325	320
paksuus mm	0,62	0,72	0,77
tiheys kg/m^3	510	450	415
vetoindeksi Nm/g	12,6	12,9	11,7
venyminen %	6	6	6
paperinjäykkyys N	0,275	0,328	0,284
tuhkapitoisuus %	45,1	46,8	45,1
pidätys, laskettuna tuhkapitoisuudesta %	97,0	100	97,0

Kokeet A, B ja C osoittavat, että oli mahdollista korvata osa tai koko liitu paisutetulla perliitillä täyeaineena tiheyden alentamiseksi, jolloin muut ominaisuudet pysyivät jatkuvasti samassa tasossa kuin käytettäessä liitua ainoana mineraalipitoisena jatkoaineena tai täyteaineena.

- 5 On huomattava, että pidätys, laskettuna tuhkapitoisuudesta, oli lähes 100% kaikissa kokeissa, mikä on korkea ottaen huomioon, että paisutetun perliittitäyteaineen pidätys on alhainen, kun ei käytetä keksinnön mukaista sideainekompleksia.

10 Esimerkki 13

- Tämä esimerkki koskee kaksoisviirakoneesta peräisin olevan kiertoveden puhdistusta, jota konetta käytettiin puusta vapaan päällystetyn paperin valmistamiseksi. Kiertovesikokeet otettiin paperikoneen normaalis-
15 ta tuotantoajosta ja analysoitiin kiintoainepitoisuuden ja kiintoainetyyppien suhteen. Kiintoainepitoisuus oli 7 g/l ja n. 60 paino-% kiintoaineista koostui kaoliinista ja liidusta.

- Kiertoveden kokeisiin lisättiin erilaisia määriä kationiaktiivista
20 tärkkelystä ja piihappoa. Kationiaktiivisen tärkkelyksen substituutioaste oli 0,033 ja sitä käytettiin liuoksen muodossa, joka sisälsi 4 paino-% tärkkelystä. Kolloidisen piihapposoolin hiukkaskoko oli n. 6 nm, ominaispinta n. $500 \text{ m}^2/\text{g}$ ja piihappokonsentraatio 15 paino-%.

- 25 Taulukossa esitetyissä jokaisessa kokeessa kaadettiin 500 ml kiertovettä maljaan, ja esitetyt määrät piihapposoolia ja kationiaktiivista tärkkelystä lisättiin. Maljan sisältöä sekoitettiin voimakkaasti, ja tämän jälkeen sekoittaminen keskeytettiin. Esitettyjen aikajaksojen
30 jälkeen otettiin 20 ml sameuskokeita pipetin avulla 5 mm pinnan alapuolelta jokaisesta säiliöstä. Sameusmittaus suoritettiin ruotsalaisen standardin SIS mukaisesti sameusmittarissa (Hach malli 2100A), joka antaa tuloksen Formazine Turbidity-yksikköinä (FTU). Mitä alhaisempi mittausarvo on, sitä parempi on aikaansaatu puhdistus.

- 35 Lisäaineet kiertovesikokeisiin ja koetulokset nähdään alla olevasta taulukosta.

testi	kiertovettä ml	4% tärkkelys- liuosta g	15% piihap- posoolia g	paino- suhde R	lisäys ^{xx} (kuiva- paino) %	sameus FTU		
						15 s	1 min	5 min
5	1	500	-	-	-	x	x	900
	2	500	1,75	-	2	x	x	550
	3	500	1,17	0,15	2	x	580	270
	4	500	2,93	0,39	2	x	100	91
	5	500	5,85	0,78	2	23	18	17

10 ^x ei mitattavissa, yli 1000 FTU

15 ^{xx} lisäys laskettu toisaalta lisätyn kationiaktiivisen tärkkelyksen ja lisätyn piihapposoolin kuivapainosta ja toisaalta 3,5 g:sta kiintoaineita, jotka esiintyivät kiertovesikokeessa, jonka tilavuus oli 500 ml

R = painosuhte kationiaktiivisen tärkkelyksen ja piihapposoolin välillä

20 Edellä esitetyn taulukon tulokset osoittavat, että keksinnön mukaisen sideainejärjestelmän lisäys kiertoveteen saa aikaan korkeamman laskeutumisenopeuden kiintoaineille kiertovedessä ja siten sameuden vähenemisen. Tulokset osoittavat myös, että lähes puhdasta kiertovettä saatiin kokeessa 5, joka on olennainen parannus verrattuna kokeen 1 mukaiseen
25 käsittelemättömään kiertoveteen.

Esimerkki 14

30 Tämä esimerkki koskee kiertoveden puhdistusta, joka on peräisin yhdistetystä kartonki- ja painepaperitehtaasta. Kiertovesikoe otettiin sekoitetusta kiertovedestä tehtaasta ja analysoitiin kiintoainepitoisuuksien ja kiintoainetyyppien suhteen. Kiintoainepitoisuus oli 1,1 g/l ja n. 25% kiintoaineista muodostui pigmentistä (pääasiassa kaoliinia). Joukko kokeita suoritettiin laskeutumisenopeuden ja kiertoveden sameuden määrittämiseksi käsiteltäessä PERCOL[®] 1697 nimisellä aineella
35 (tyypillinen lisäaine kiertoveden käsittelemiseksi) ja keksinnön mukai-

sella sideaineella, joka sisälsi pihapposoolia ja kationiaktiivista tärkkelystä.

Laskeutumisnopeudet määritettiin käyttämällä hyväksi asteisiin jaet-
5 tua kartiomaista suppiloa, jonka läpimitta oli 110 mm sen leveimmässä
yläosassa ja korkeus 400 ml ja joka oli jaettu asteisiin. 1200 mm:n
kiertoveden koe-eriin lisättiin pihapposoolia ja kationiaktiivista
tärkkelystä sekoittamalla voimakkaasti. Koe-erät kaadettiin sitten
asteisiin jaettuun suppiloon ja niiden annettiin seistä, samalla kun
10 lähes kirkkaan ylemmän faasin ja sakean alemman faasin välinen raja-
pinta laski asteittain. Aika, jolloin tämä rajapinta kulkisi joka
50 ml:n tai 100 ml:n merkin ohi, kirjoitettiin ylös, ja laskeutumis-
nopeudet laskettiin ja merkittiin kuvioon 7. Lähes kirkas ylempi faasi
oli lähes vapaa höytäleistä, mutta kuultava johtuen erilaisista määris-
15 tä hienokuitujakeita ja pigmenttihiukkasia. Tästä syystä mitattiin sa-
meus kokeessa, joka otettiin suppilon ylemmästä päästä selvästi raja-
pinnan yläpuolelta 15 min sen jälkeen, kun koe oli kaadettu suppiloon.
Kokeet otettiin myös suppilosta kiintoainepitoisuuden määrittämiseksi
kiertovedessä tämän laskeutumisajan jälkeen.

20

Sameus mitattiin ruotsalaisen standardin SIS mukaan sameuskoelaittees-
sa (Hach modell 2100A), joka tuottaa kokeen Formazin Turbidity-yksi-
köissä (FTU). Mitä alhaisempia FTU-arvot ovat, sitä parempi on puhdis-
tus. Koetulokset esitetään alla olevassa taulukossa yhdessä kirkkaan
25 faasin kiintoainepitoisuuksien ja laskeutumisnopeuksien kanssa. Taulu-
kon laskeutumisnopeudet on laskettu kuvion 7 suorista viivoista taso-
jen 200 mml ja 600 ml välissä.

Vertailukoe suoritettiin ilman lisäaineita, ja laskeutumisnopeus mää-
30 ritettiin ja merkittiin (koe A) kuvioon 7.

Vertailukoesarja suoritettiin käyttämällä PERCOL[®] 1697 nimistä ainet-
ta lisäaineena (0,5%:nen liuos). 1200 ml:an kiertovettä lisättiin 2 ml,
1 ml, 0,8 ml, 0,6 ml ja vast. 0,4 ml 0,5%:sta PERCOL[®] 1697-liuosta,
35 ja tämän jälkeen määriteltiin laskeutumisajat. Tämän lisäaineen avulla
antoi 0,6 ml:n lisäys parhaimmat tulokset (koe B esitetään kuviossa 7).

Tämän jälkeen suoritettiin koe keksinnön mukaisella sideaineella. Piihapposoolin ja kationiaktiivisen tärkkelyksen lisäykset vaihtelivat koesarjoissa ja myös tärkkelyksen ja piihapposoolin välinen moolisuhde (R) vaihteli. Kaksi parhaista tuloksista saavutettiin lisäyksellä, jossa 3,7 g kationiaktiivisen tärkkelyksen 2%:sta liuosta, jonka substituutioaste oli 0,047, ja 3,3 g piihapposoolin (koe C) 1,5%:sta liuosta, sekä lisäyksellä, jossa oli 2,5 g kationiaktiivisen tärkkelyksen 2%:sta liuosta, jonka substituutioaste oli 0,047, ja 1,65 g piihapposoolia (koe D). Painosuhteet (R) tärkkelyksen ja SiO₂:n välillä olivat 1,5:1 kokeessa C ja 2,0:1 kokeessa D, ja molemmissa tapauksissa koostui käytetty piihapposooli alkalistabiloidusta piihapposoolista, jonka ominaispinta oli n. 500 m²/g ja alkuperäinen konsentraatio 15%, vaikka piihapposooli oli laimennettu 1,5%:n konsentraatioon käyttöä varten.

15 Kokeiden A-D tulokset nähdään seuraavasta taulukosta:

koe	sameus 15 min:n kuluttua FTU	kiintoainepitoisuus mg/l	laskeutumisnopeus mg/l	puhdistusaste ^x
20 A	80	580	340	52
B	38	320	400	73
C	23	280	-	77
D	20	270	690	78

25 ^x kiintoainepitoisuus "kirkaassa faasissa", jaettuna alkukonsentraatiolla 1100 ml/g.

Kuten nähdään ylläolevasta taulukosta, saavutettiin parhaimmat tulokset keksinnön avulla, s.o. kokeissa C ja D, etenkin viimeksi mainitussa.

Kuten nähdään ylläolevasta, kolloidisesta piihapposta ja kationiaktiivisesta tärkkelyksestä koostuva sideainejärjestelmä (etenkin kompleksi, jossa kolloidinen piihappo lisätään asteittain, jolloin osa lisätään alkuperäisen agglomeraatin kehittymisen jälkeen) mahdollistaa sekä olennaisen taloudellisuuden saavuttamisen paperinvalmistuksessa että ainutlaatuisen paperituotteen valmistamisen. Kun sideainejärjestelmää käytetään

tään pelkästään paperimassaan, voidaan saadun paperituotteen lujuutta parantaa sellaisessa määrin, että mekaaninen massa voi korvata huomattavia määriä kemiallista massaa samanaikaisesti, kun säilytetään jatkuvasti haluttu lujuus ja muut halutut ominaisuudet. Jos tarvitaan erityisiä lujuusominaisuuksia, voidaan toisaalta vähentää paperin neliömetripainoa ja kuitenkin säilyttää halutut ominaisuudet.

Vastaavalla tavalla voidaan käyttää mineraalitäyteainetta merkittävästi suurempina määrinä kuin mitä tähän asti on ollut mahdollista, jolloin kuitenkin säilytetään tai parannetaan paperin ominaisuuksia. Vaihtoehtoisesti voidaan parantaa täyteainepitoisen paperin ominaisuuksia.

Kun käytetään keksinnön mukaista sideainejärjestelmää, saadaan aikaan sekä mineraalipitoisen täyteaineen että kuitujen hienojakeiden lisääntynyt pidätys, minkä johdosta kiertoveden ongelmat ovat minimaaliset. Kuten korostettiin, voidaan keksinnön mukaista sideainejärjestelmää käyttää edullisesti myös kiintoaineiden agglomeroimiseksi kiertovedessä, jotta tämän avulla helpotettaisiin kiertoveden takaisinsyöttöä tai kiertoveden poistamista. Koska on mahdollista vähentää paperin neliömetripainoa tai lisätä paperin mineraalitäyteainepitoisuutta, on lisäksi mahdollista vähentää sitä energiamäärää, joka tarvitaan paperin kuivaamiseksi ja massan valmistamiseksi puukuiduista, koska voidaan käyttää pienempi määrä kuituja. Lisääntynyt vedenpoistonopeus ja lisääntynyt pidätys viiralla mahdollistavat myös nopeammat konenopeudet.

Keksinnön mukainen sideainejärjestelmä mahdollistaa myös kiintoainepitoisuuden alentamisen kiertovedessä ja siten ympäristöongelmien vähentämisen myös paperitehtaassa, joka ei käytä keksinnön mukaista sideainejärjestelmää lisäyksenä itse paperimassaan. Sideainejärjestelmä parantaa siis kiintoaineiden talteenoton kiertovedestä ja parantaa koko paperinvalmistusmenetelmän taloudellisuutta.

Tosin tässä on esitetty parhaimpana pidettyjä suoritusmuotoja, mutta on selvää, että tätä selitystä ei saa pitää rajoittavana keksinnölle, joka kuitenkin käsittää kaikki muunnemat ja vaihtoehdot seuraavien patenttivaatimusten puitteissa.

Patenttivaatimukset

1. Paperituote, joka sisältää selluloosakuituja vähintään 50 paino-%, laskettuna paperituotteesta, ja jolle on ominaista parannetut lujuusominaisuudet, t u n n e t t u siitä, että selluloosakuitujen välistä liitosta on parannettu sideainejärjestelmän avulla, joka
- 5 sisältää kolloidista piihappoa ja kationista tärkkelystä, jonka substituutioaste on n. 0,01 - n. 0,05, mieluummin n. 0,02 - n. 0,04, jolloin kationisen tärkkelyksen ja SiO_2 :n välinen suhde on 1:1 - 25:1, mieluummin 1,5:1 - 10:1.
- 10 2. Paperinvalmistusmenetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen paperituotteen valmistamiseksi, jossa vesipitoinen paperimassa, joka sisältää selluloosamassaa, muodostetaan ja kuivataan, t u n n e t t u siitä, että selluloosamassan määrä paperimassassa säädetään antamaan vähintään 50 paino-% selluloosakuituja sisältävä valmis paperi ja
- 15 että paperimassaan sekoitetaan ennen paperin muodostusta sideaine, joka sisältää kolloidista piihappoa ja kationista tärkkelystä, jonka substituutioaste on n. 0,01 - n. 0,05, mieluummin n. 0,02 - n. 0,04, jolloin kationista tärkkelystä ja piihappoa sekoitetaan painosuhteessa kationinen tärkkelys: SiO_2 1:1 - 25:1, mieluummin 1,5:1 - 10:1.
- 20 3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kolloidinen piihappo lisätään kolloidisena piihapposoolina, jolloin piihappohiukkasten ominaispinta on n. 50 - n. 1000 m^2/g , edullisesti n. 200 - n. 1000 m^2/g ja mieluummin n. 300 - n. 700 m^2/g .
- 25 4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että paperimassan pH-arvoksi säädetään n. 4-9.
5. Patenttivaatimuksen 2,3 tai 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sideainetta lisätään sellaisessa määrässä, että sideaineen kiintoaineet muodostavat 0,1 - 15 paino-%, mieluummin 1,0 - 15 paino-%, laskettuna massan painosta.
- 30 6. Jonkin patenttivaatimuksen 2-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesipitoinen paperimassa sisältää selluloosamassaa ja mineraalitäyteainetta.
- 35

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että sideainetta lisätään sellaisessa määrässä, että sideaineen kiintoaineet muodostavat n. 0,5 - 25 paino-%, mieluummin n. 2,5 - 15 paino-%, laskettuna mineraalitäyteaineen painosta.

5

8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kolloidinen piihappo lisätään ja sekoitetaan mineraalitäyteaineeseen, ennenkuin tämä sekoitetaan massasta, täyteaineesta ja kolloidisesta piihaposta koostuvaan seokseen.

Patentkrav

1. Pappersprodukt, som innehåller cellulosa-fibrer i en mängd av minst 50 vikt%, beräknat på pappersprodukten, och som särpräglas av förbättrade styrkeegenskaper, k ä n n e t e c k n a d därav, att förbandet mellan cellulosa-fibrerna har förbättrats medelst
- 5 ett bindemedelssystem, som omfattar kolloidal kiselsyra och katjonisk stärkelse med en substitutionsgrad av ca 0,01 till ca 0,05, företrädesvis från ca 0,02 till ca 0,04, varvid förhållandet katjonisk stärkelse:SiO₂ är mellan 1:1 och 25:1, företrädesvis mellan 1,5:1 och 10:1.
- 10
2. Papperstillverkningsförfarande för framställning av pappersprodukten enligt patentkravet 1, vid vilket en vattenhaltig pappersmassa, som innehåller cellulosa-massa, formas och torkas, k ä n n e t e c k n a t därav, att mängden cellulosa-massa i pappersmassan
- 15 regleras för att ge ett färdigt papper med minst 50 vikt% cellulosa-fibrer, och att i pappersmassan inblandas före formningen av papperet ett bindemedel, som omfattar kolloidal kiselsyra och katjonisk stärkelse med en substitutionsgrad av från ca 0,01 till ca 0,05, företrädesvis från ca 0,02 till ca 0,04, varvid den katjoniska
- 20 stärkelsen och kiselsyran inblandas i ett viktförhållande katjonisk stärkelse:SiO₂ av mellan 1:1 och 25:1, företrädesvis mellan 1,5:1 och 10:1.
3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att den kolloidala kiselsyran tillföres som en kolloidal kiselsyrasol med kiselsyrapartiklar med en specifik yta av från ca 50 till ca 1000 m²/g, företrädesvis från ca 200 till ca 1000 m²/g och helst från ca 300 till ca 700 m²/g.
- 25
4. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att pappersmassans pH inställes på ca 4-9.
- 30
5. Förfarande enligt patentkravet 2,3 eller 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att bindemedlet tillföres i en sådan mängd, att binde-

medlets fastämnen utgör 0,1-15 vikt%, företrädesvis 1,0-15 vikt%, räknat på massans vikt.

5 6. Förfarande enligt något av patentkraven 2-5, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att den vattenhaltiga pappersmassan innehåller cellulosa-
massa och mineralfyllmedel.

10 7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t därav,
att bindemedlet tillsättes i en sådan mängd, att bindemedlets fastämnen
utgör ca 0,5-25 vikt%, företrädesvis ca 2,5-15 vikt%, beräknat på
mineralfyllmedlets vikt.

15 8. Förfarande enligt patentkravet 6 eller 7, k ä n n e t e c k n a t
därav, att den kolloidala kiselsyran sättes till och blandas med
mineralfyllmedlet, innan detta inblandas i pappersmassan, och att
den katjoniska stärkelsen blandas med den av massa, fyllmedel och
kolloidal kiselsyra bestående blandningen.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB)
1 387 744 (C 02 B 1/20). USA(US) 3 253 978 (162-152).
Muita julkaisuja:-Andra publikationer: Tappi 59, (1967) Nro 6, p. 120-122,
(Moore, E.E.: Charge relationships of dual polymer retention aids.)

FIG. 1

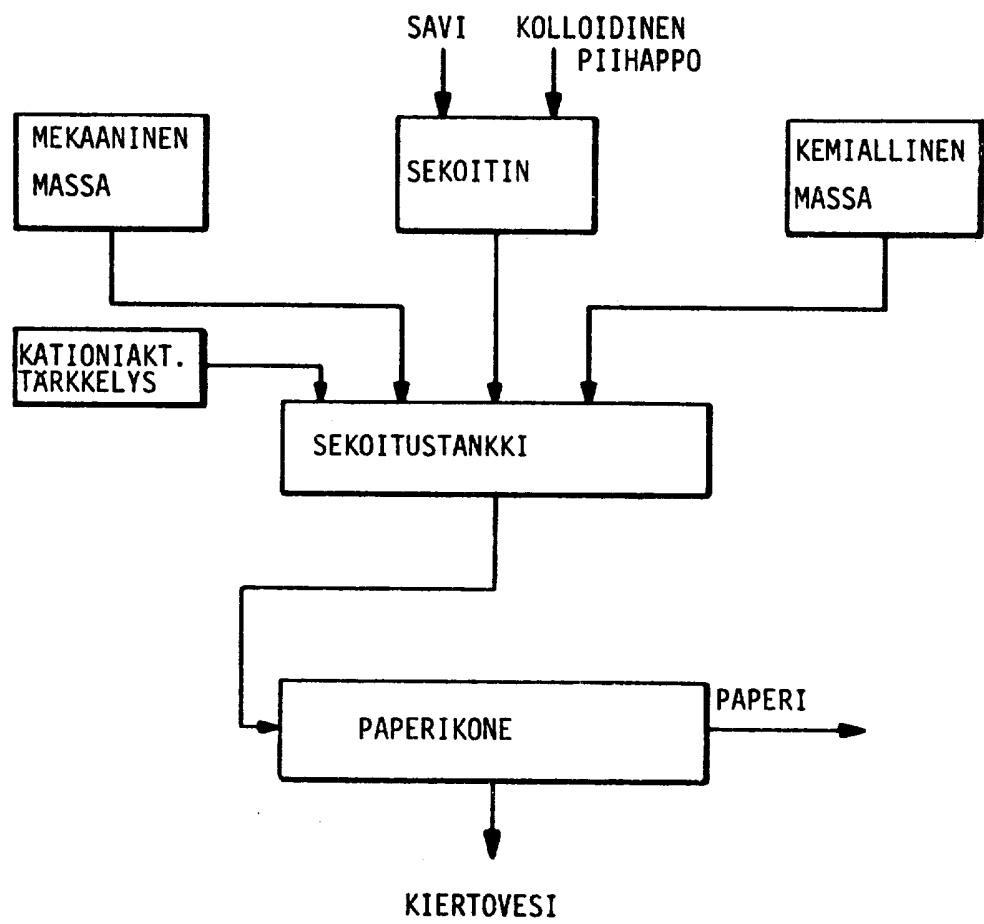
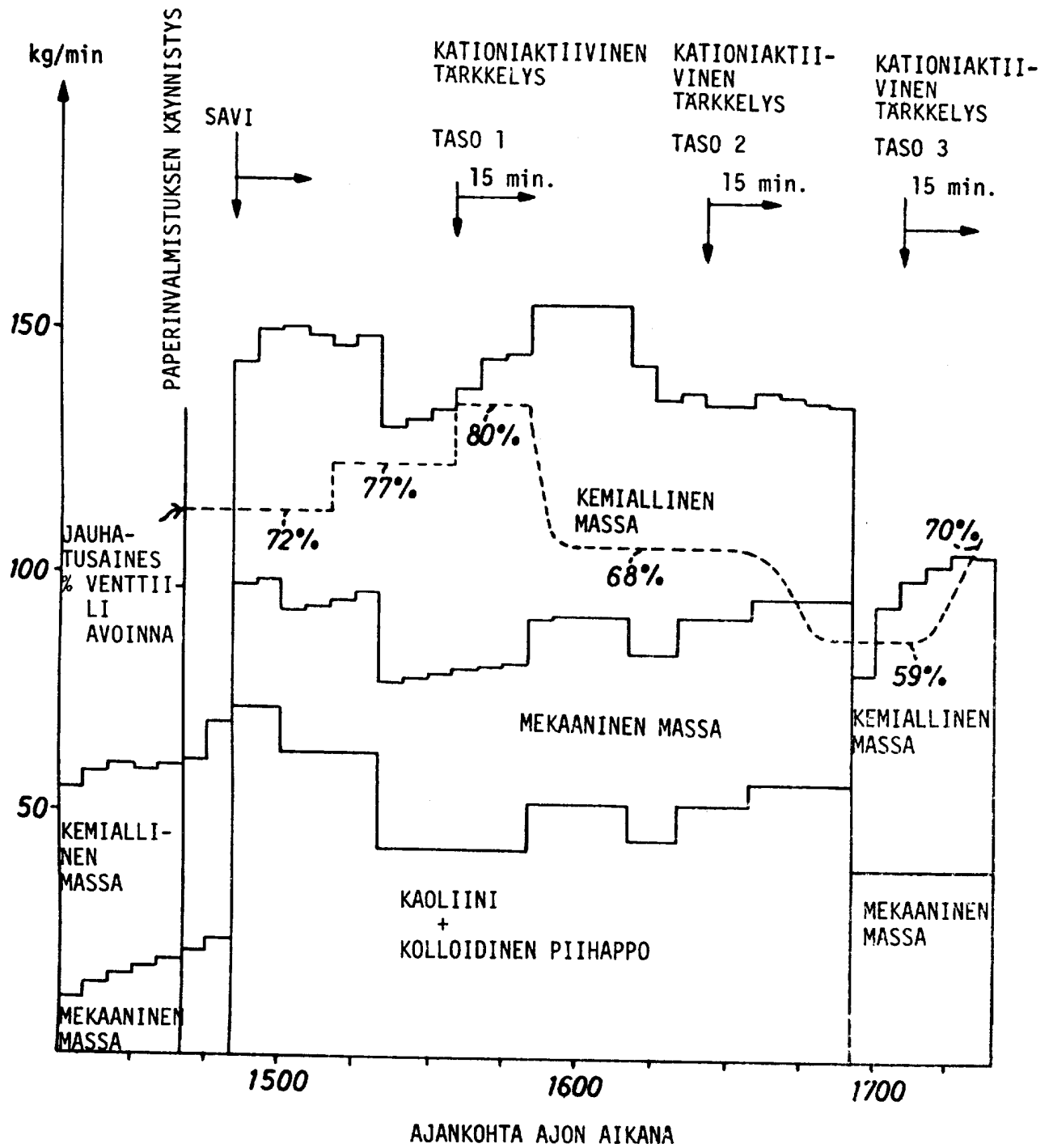
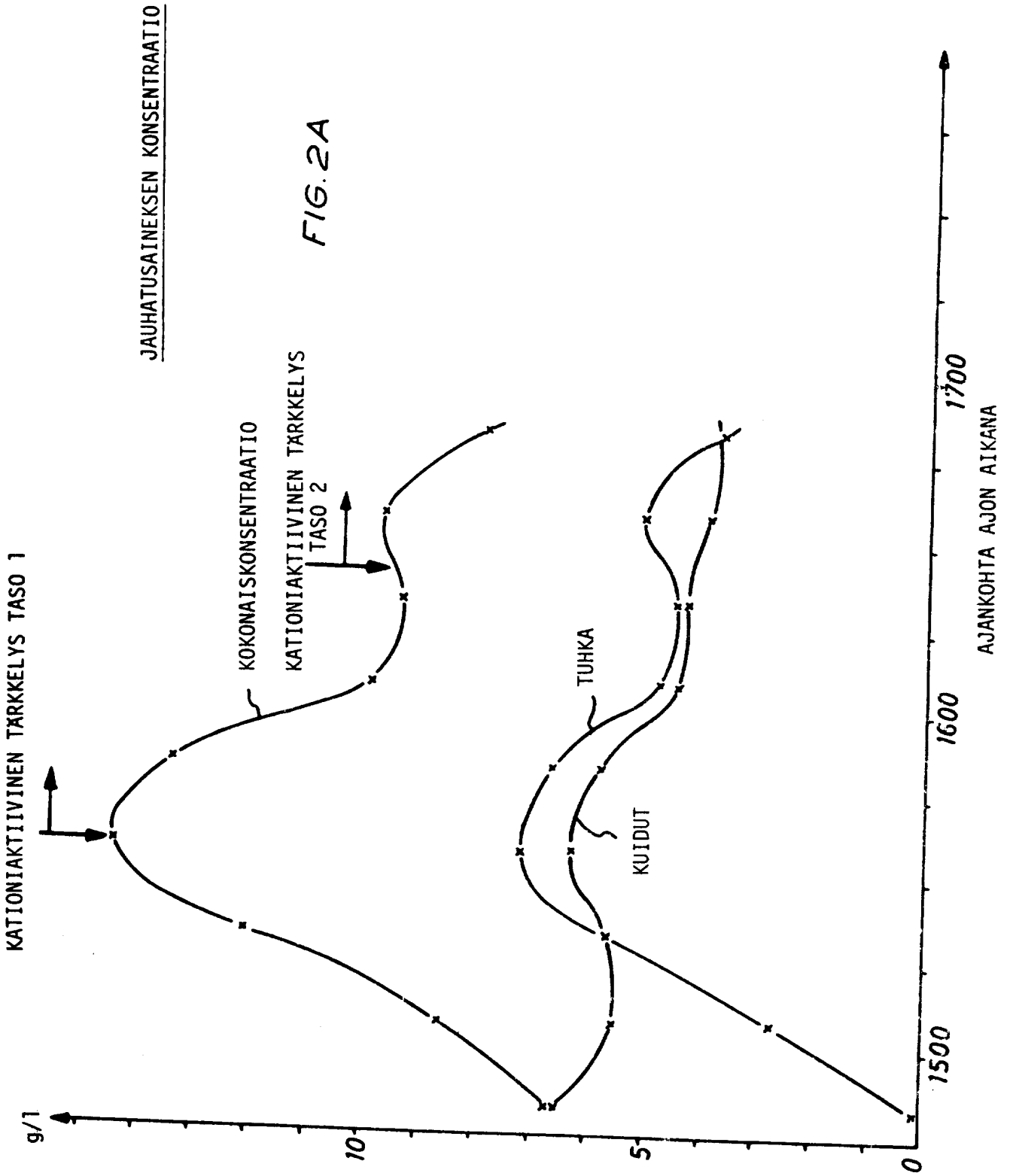


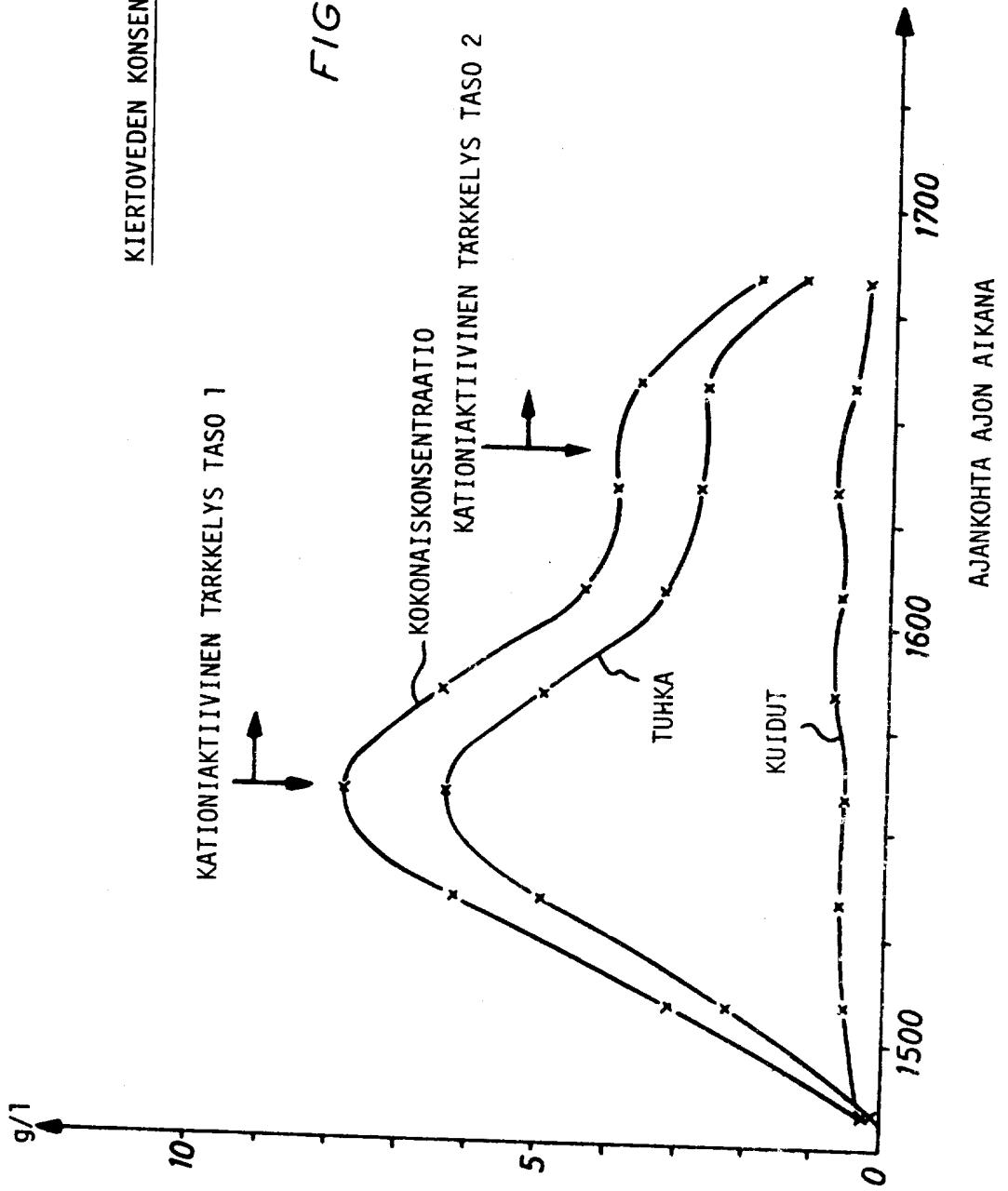
FIG. 2

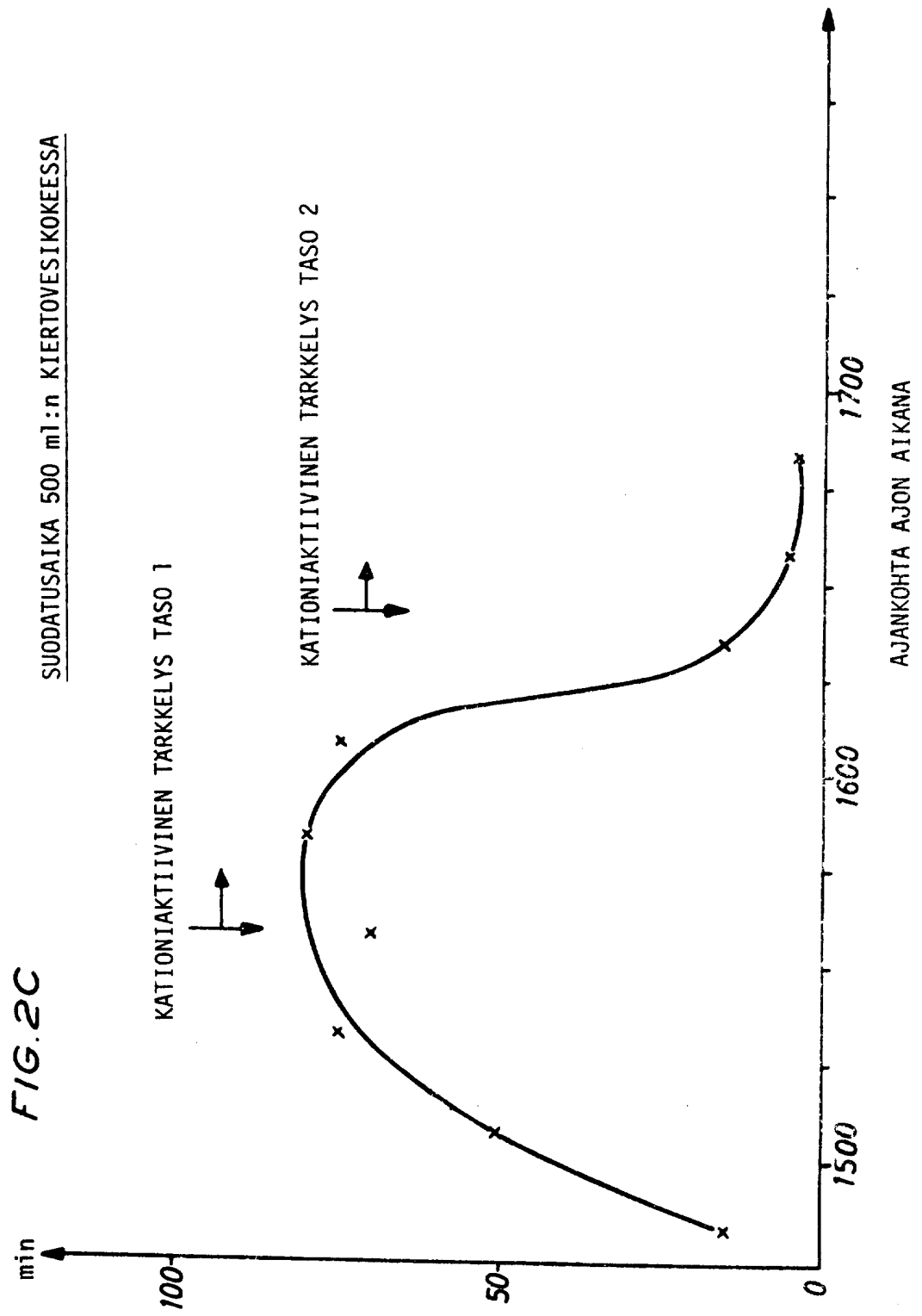


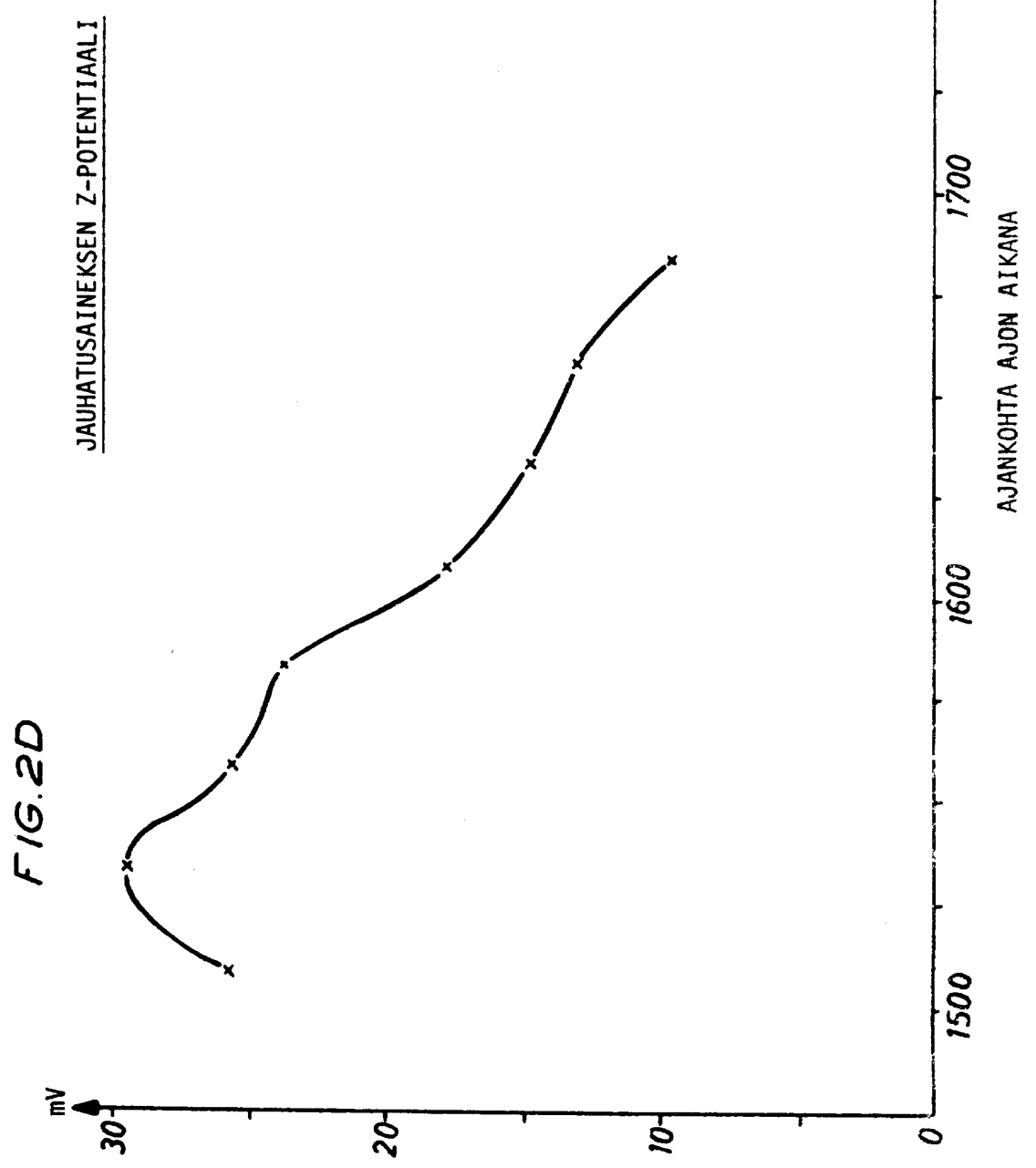


KIERTOVEDEN KONSENTRAATIO

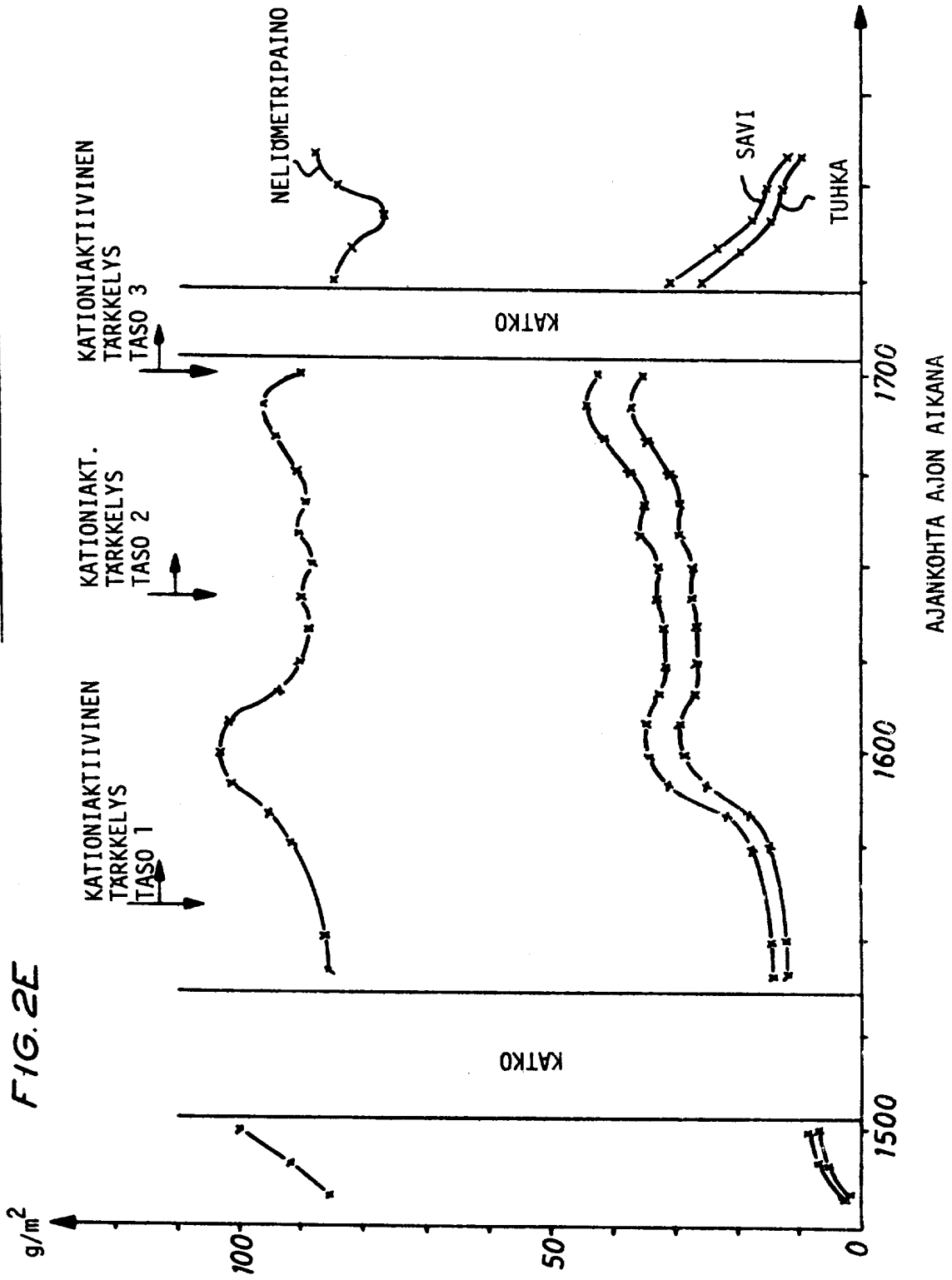
FIG. 2B







PAPERIN NELIÖMETRIPAINO, TUHKAPITOISUUS JA SAVIPITOISUUS



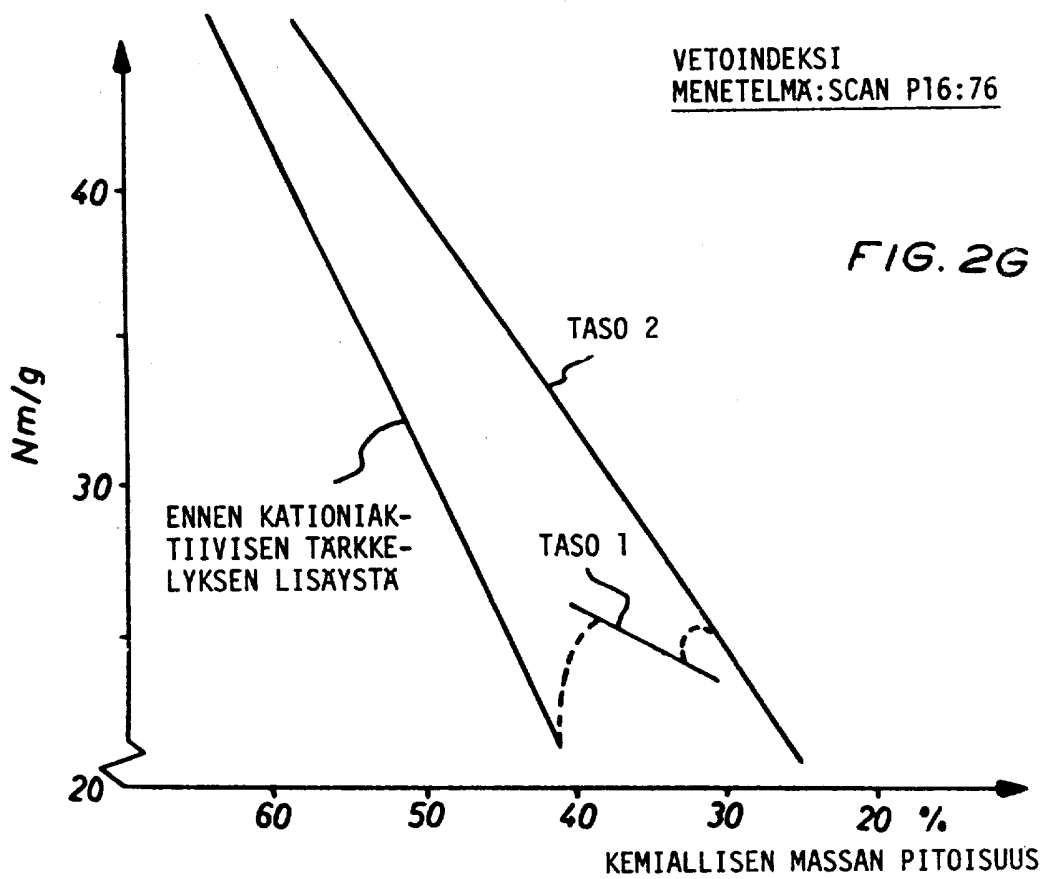
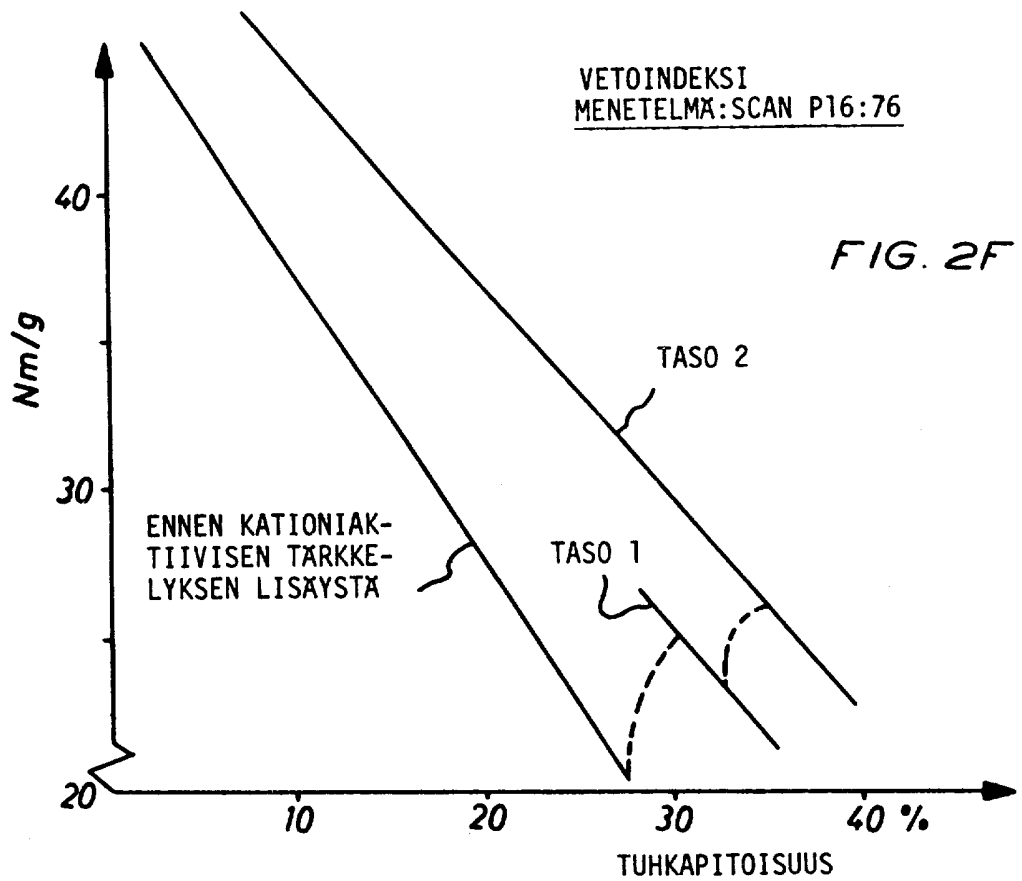
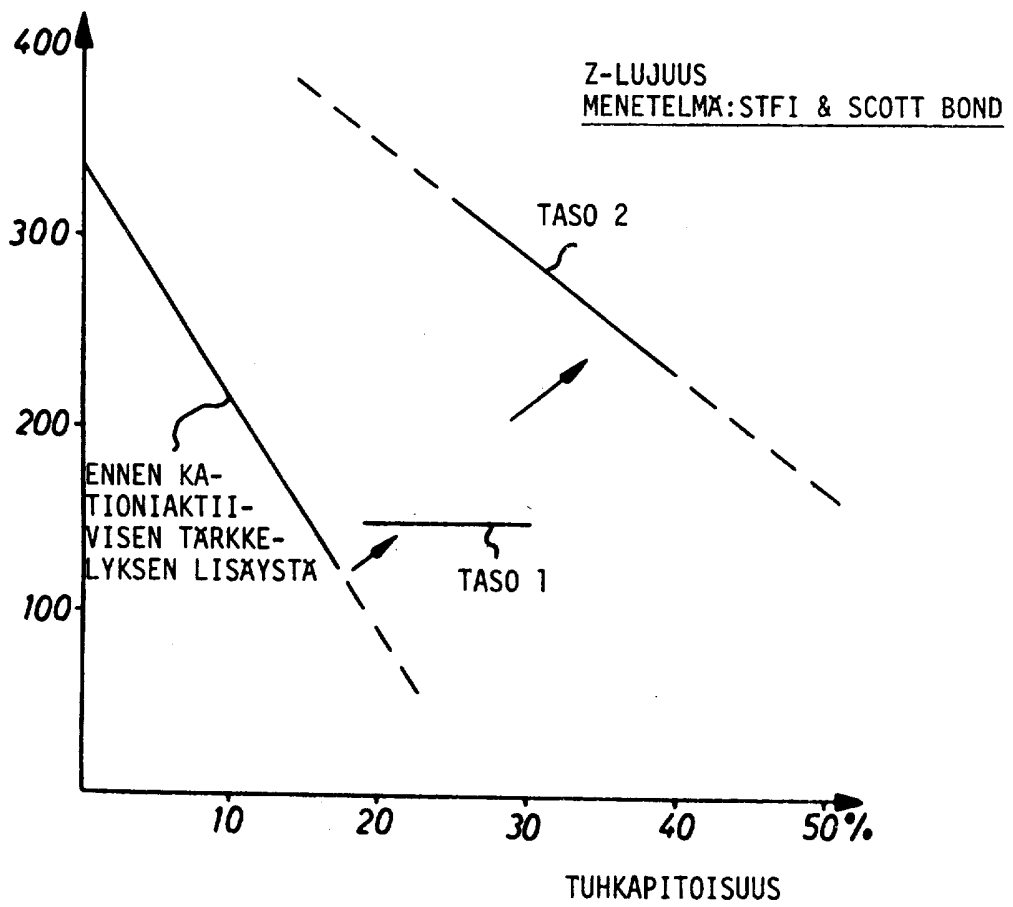
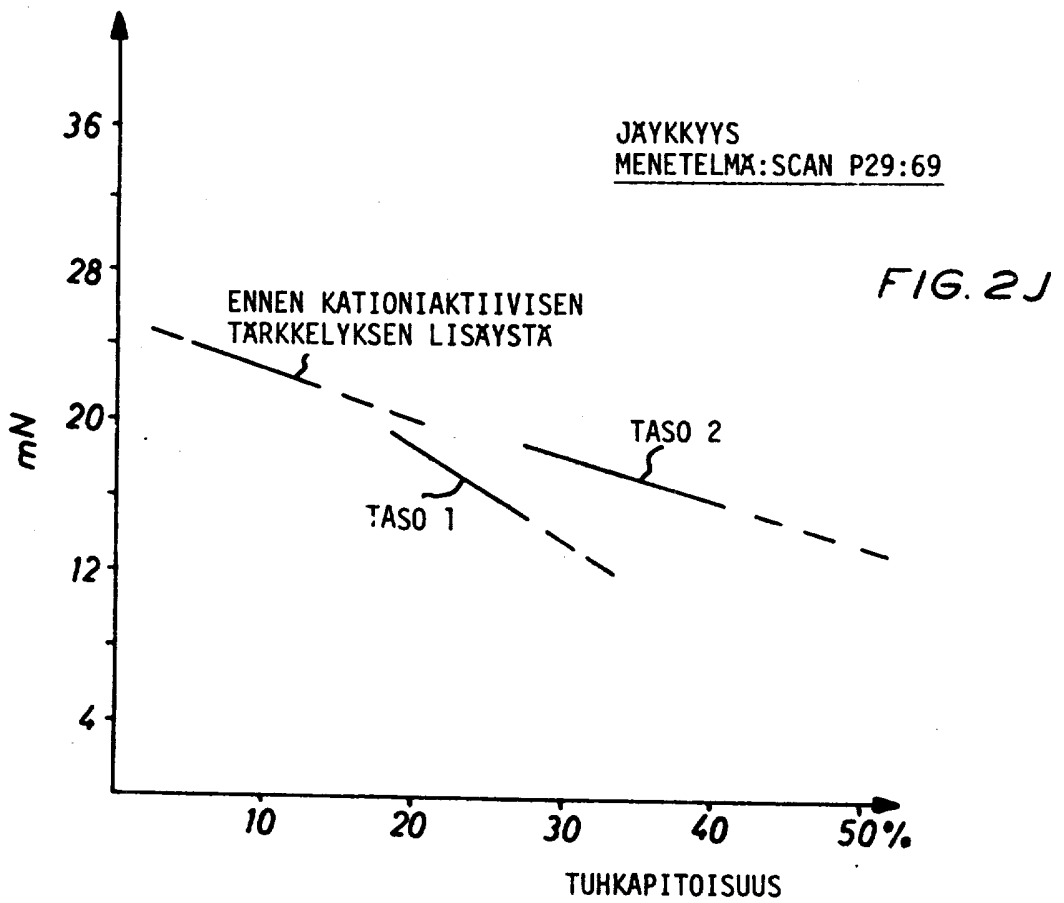
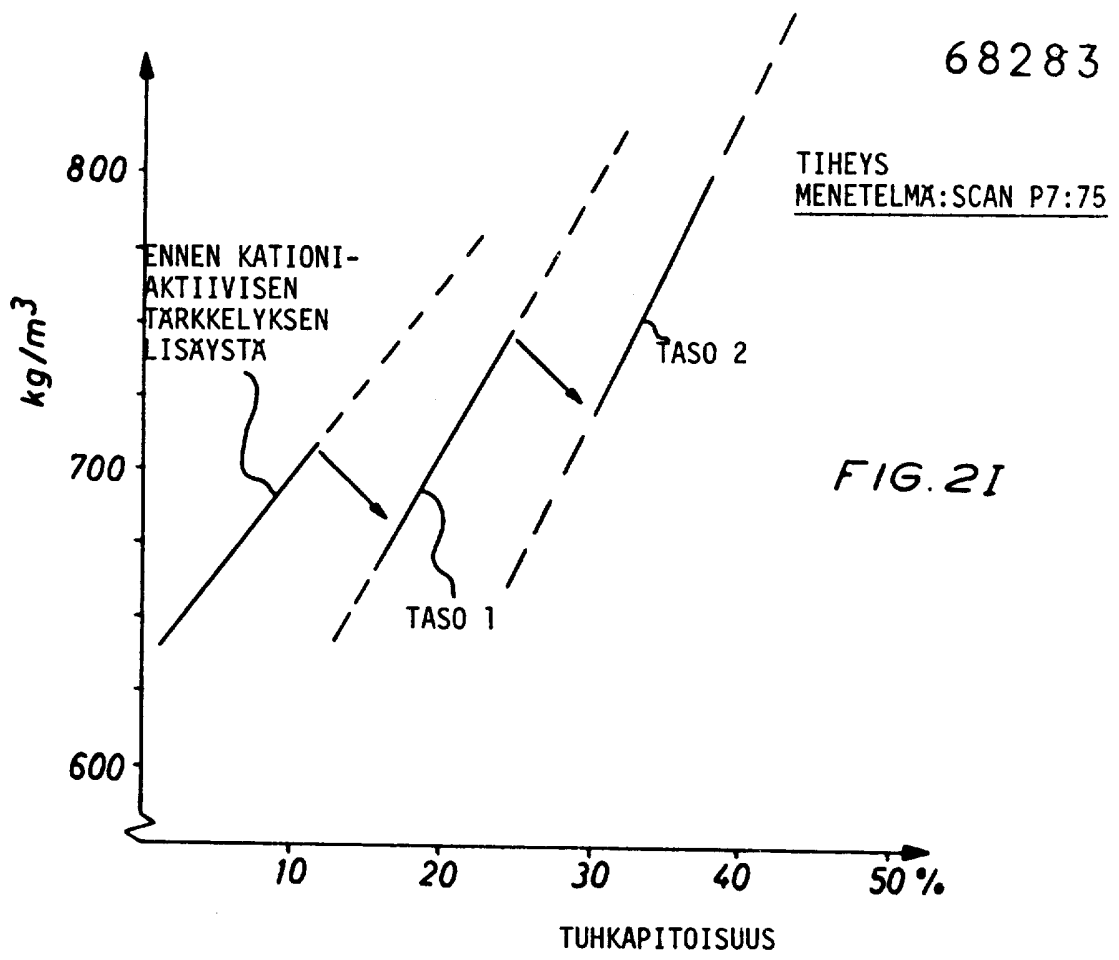
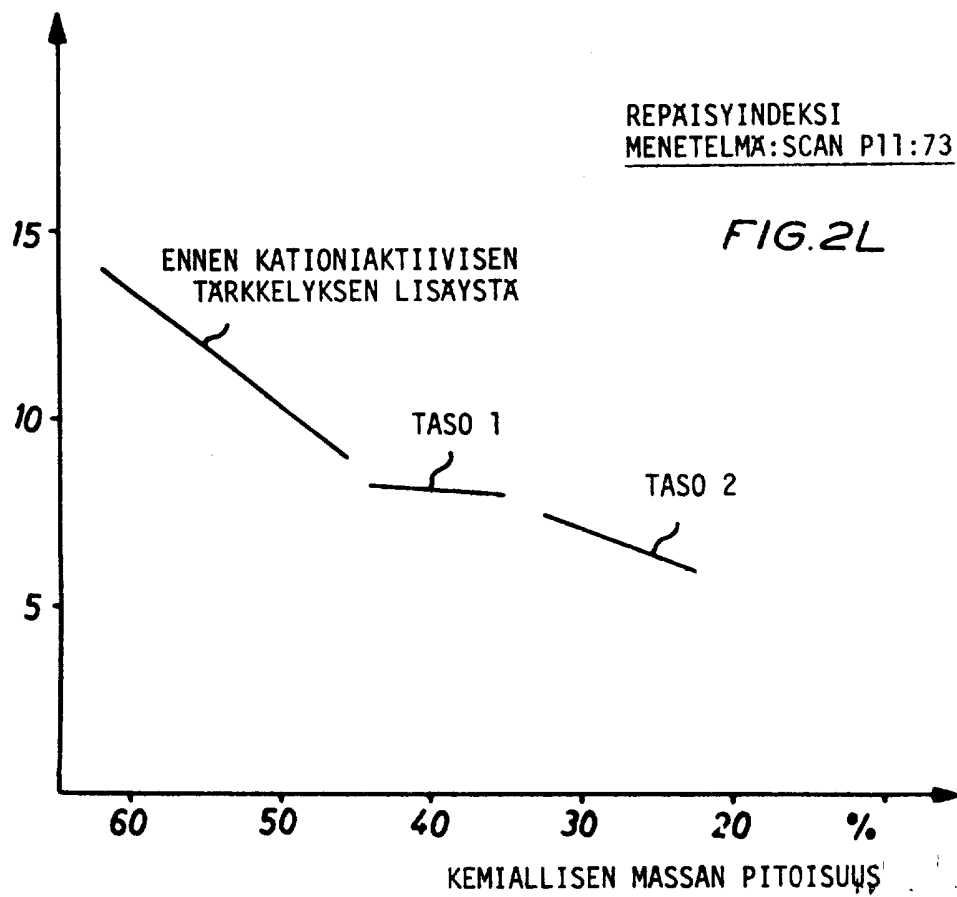
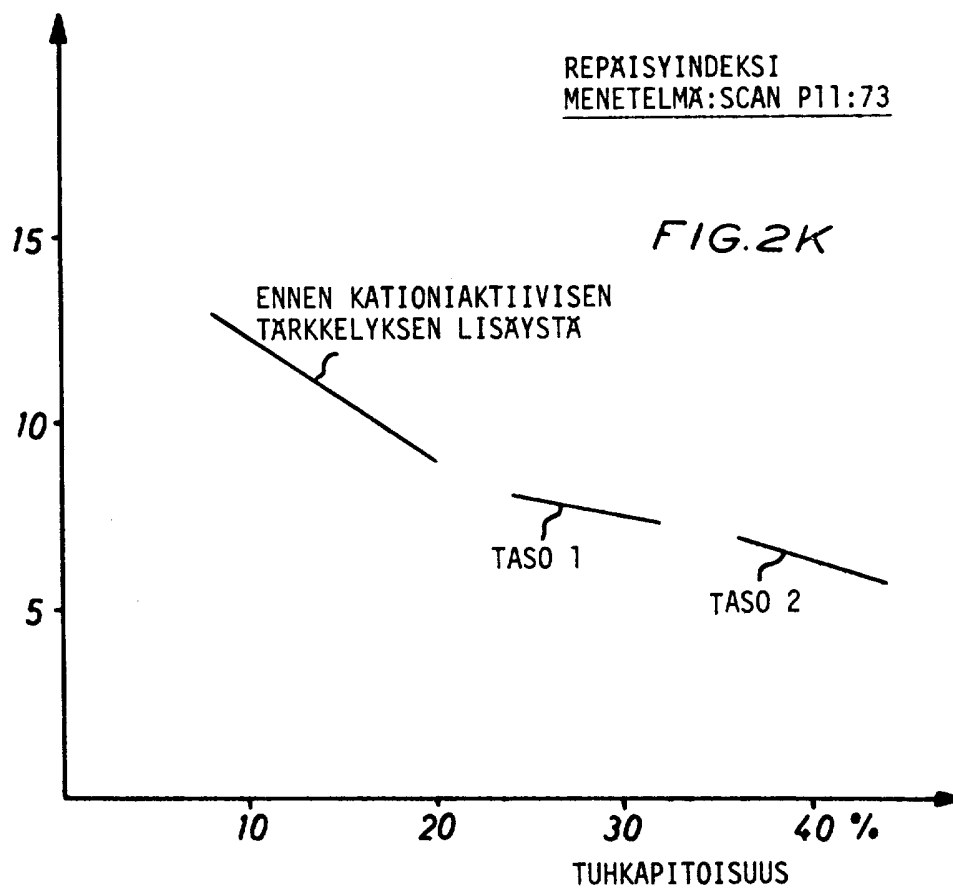


FIG. 2H



68283





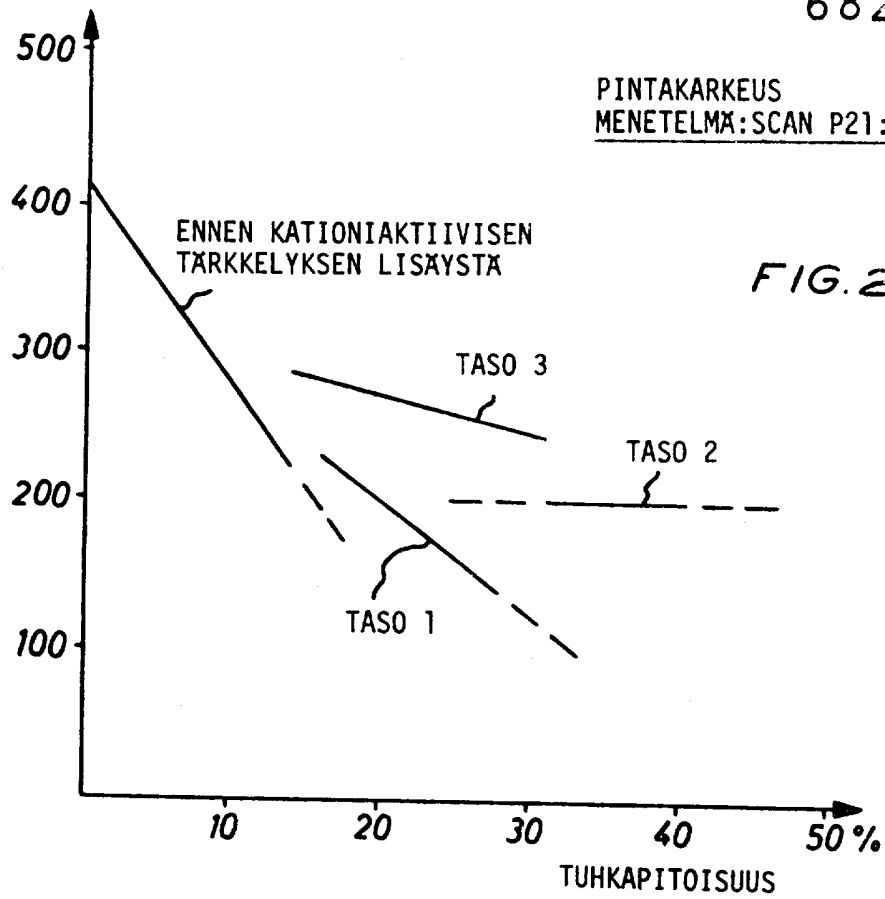


FIG. 2M

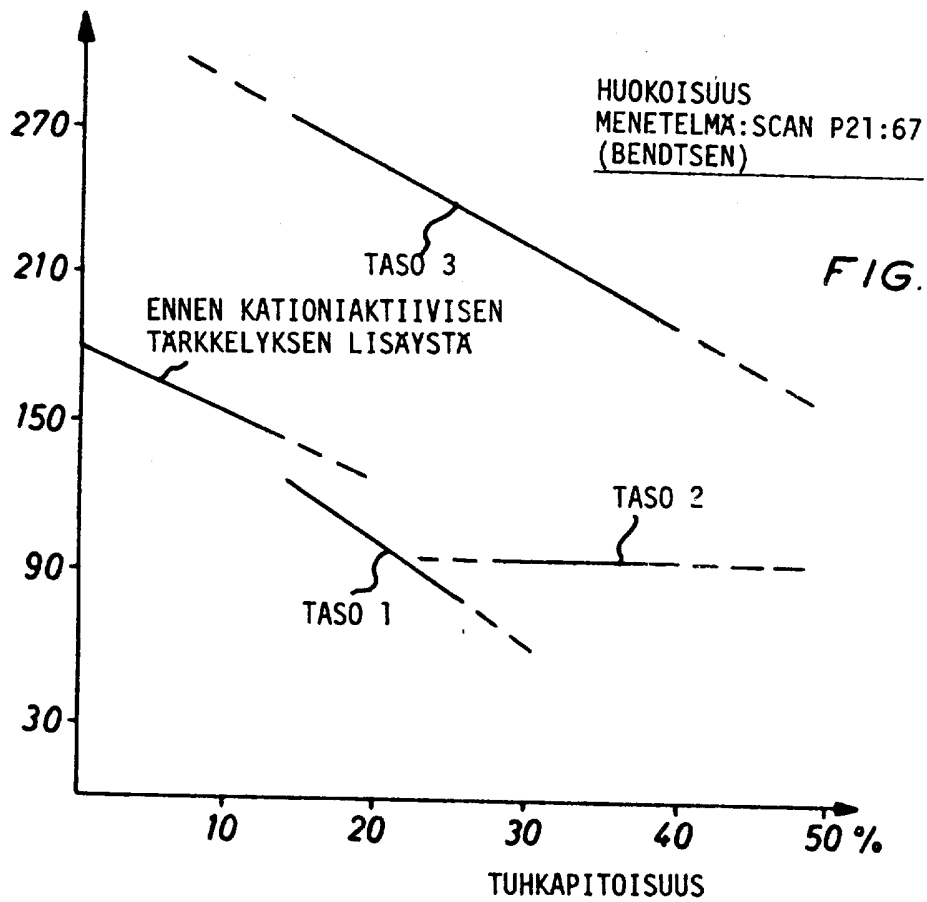


FIG. 2N

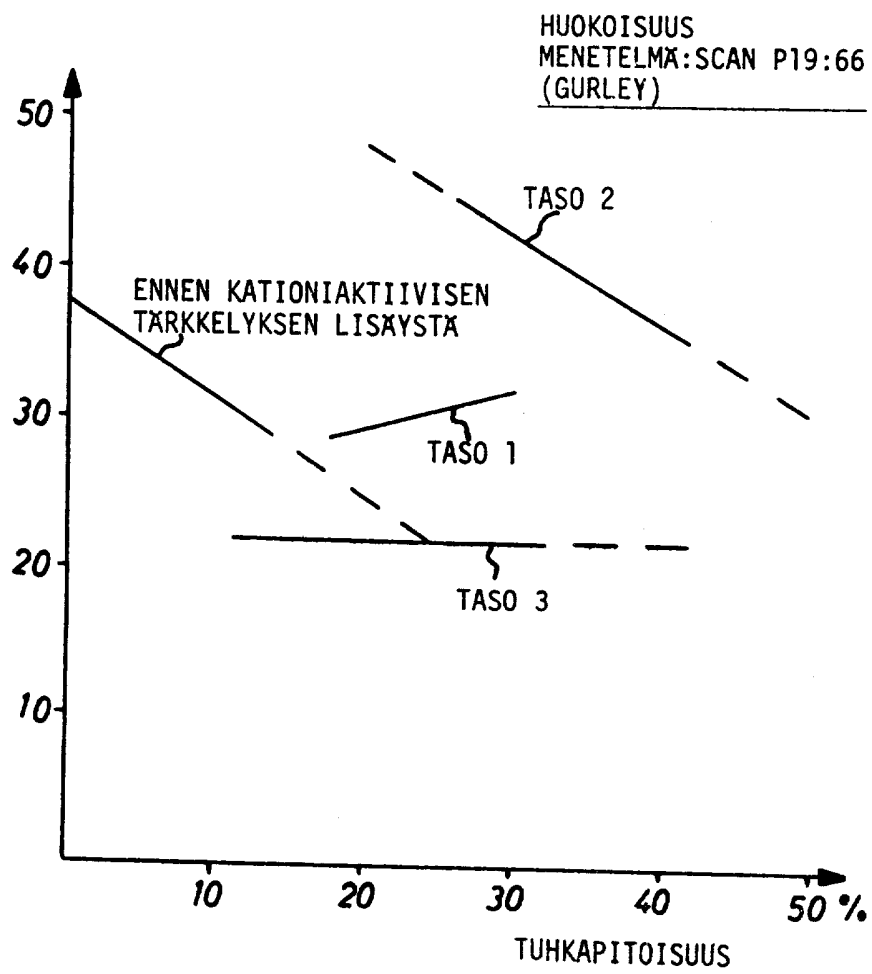
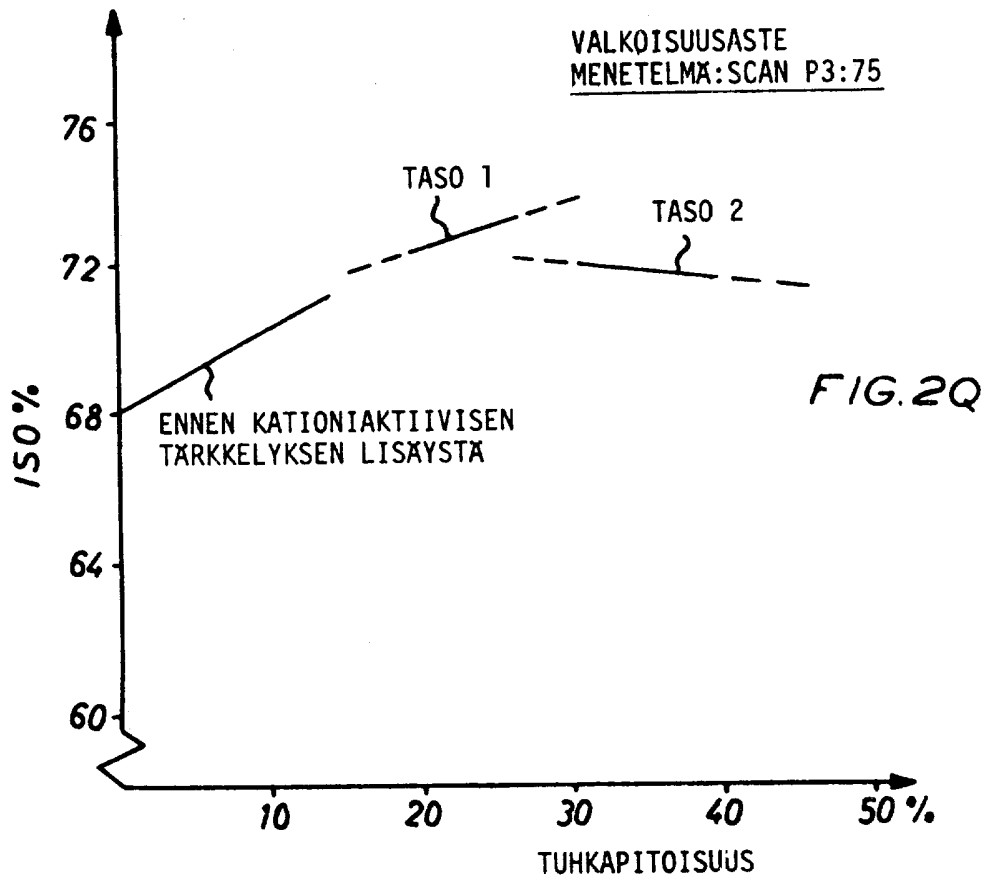
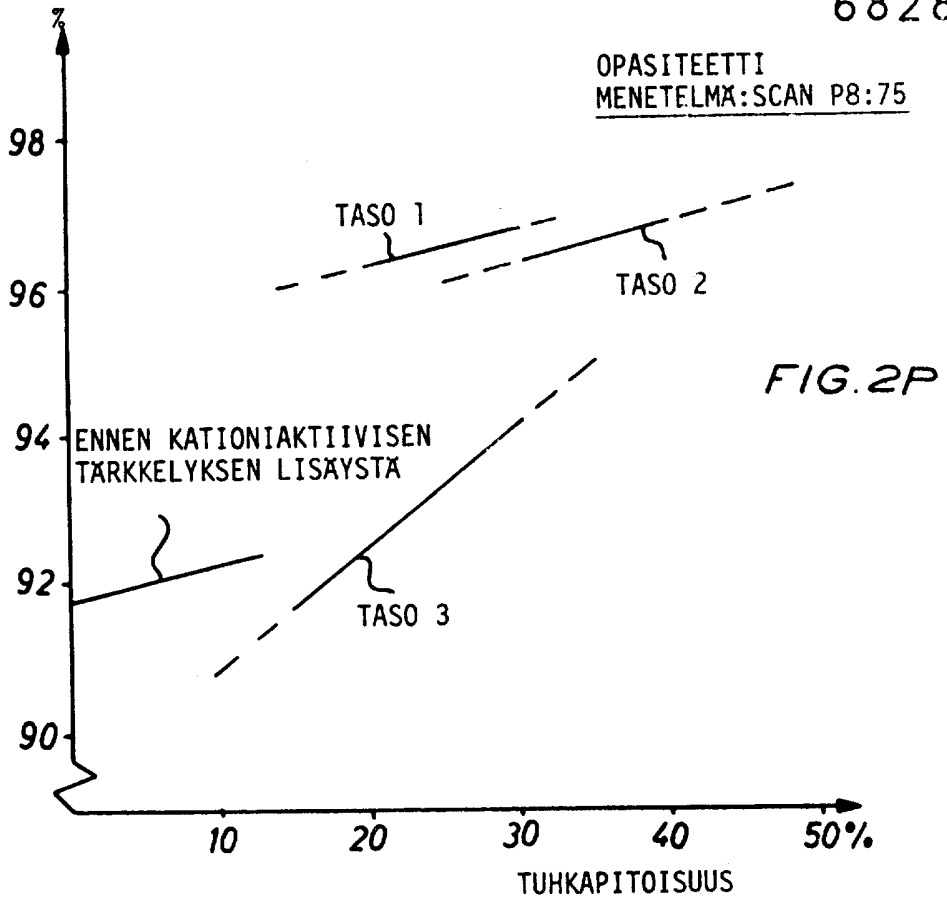
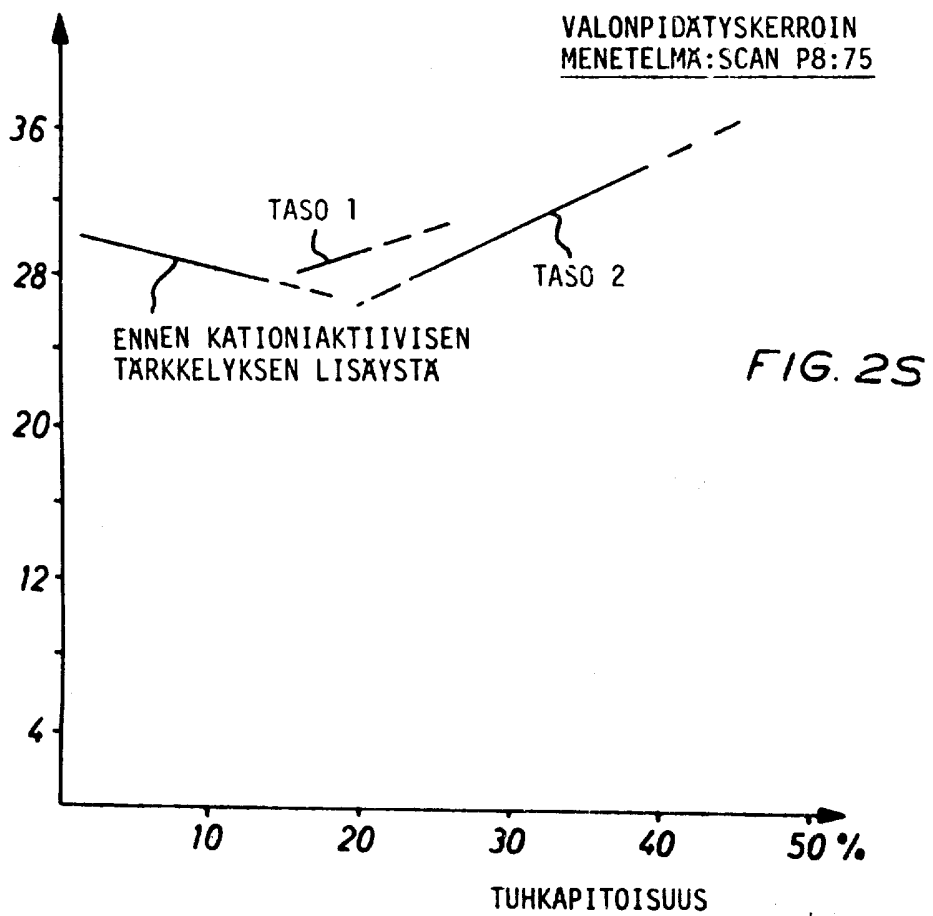
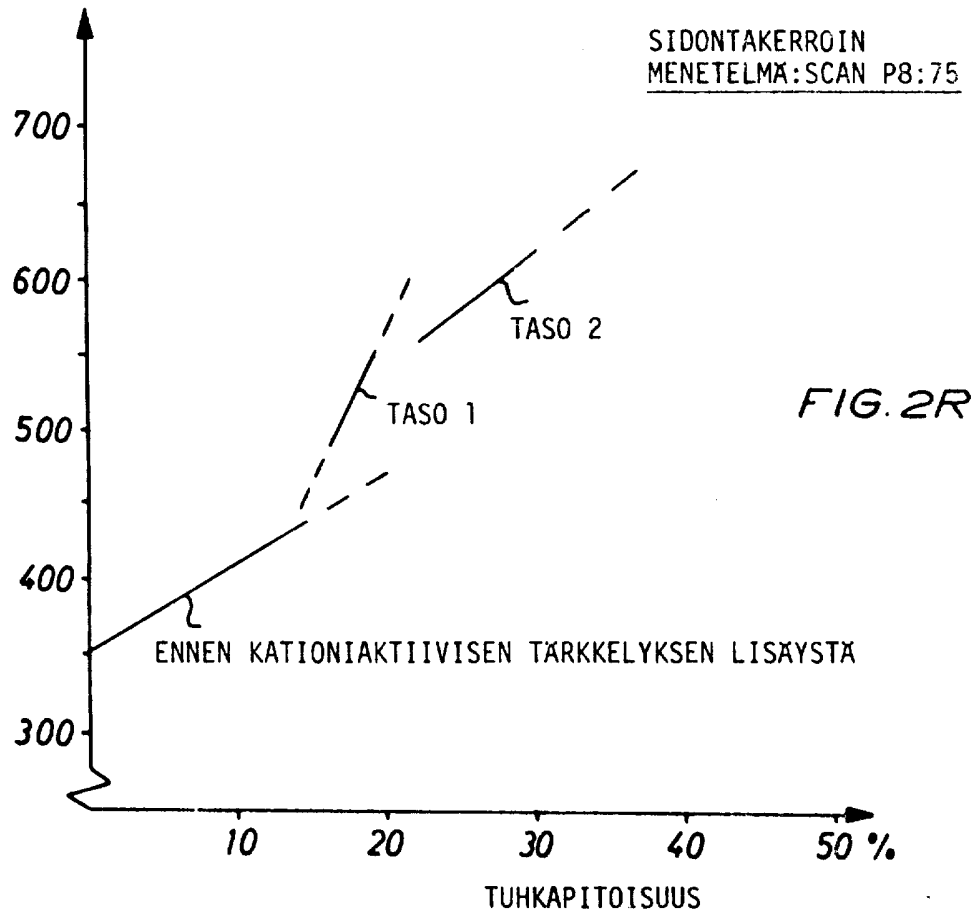


FIG. 2.0





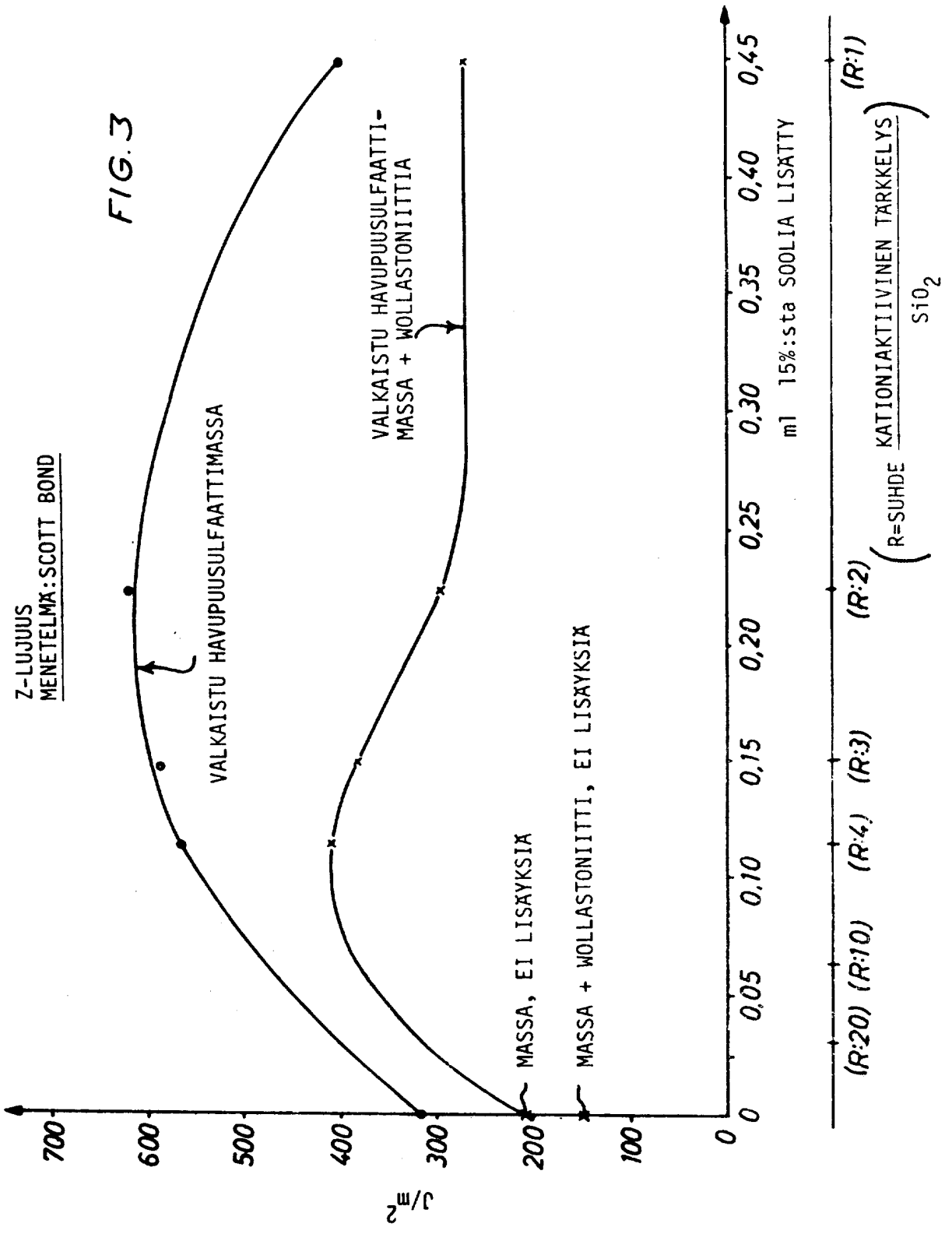
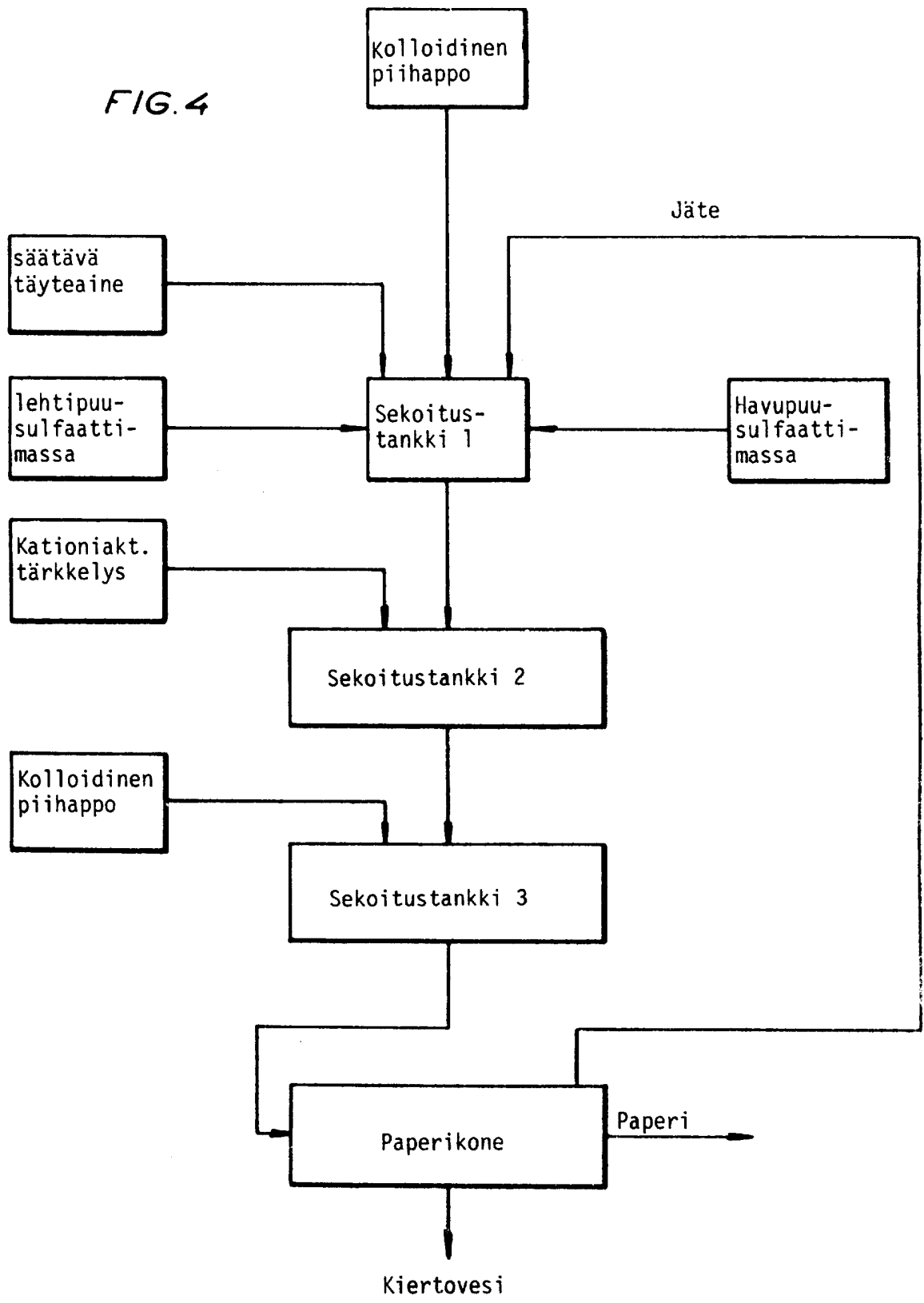


FIG.4



Peruspaperi \approx 3% tuhkaa

Peruspaperi \approx 15% tuhkaa

FIG. 5

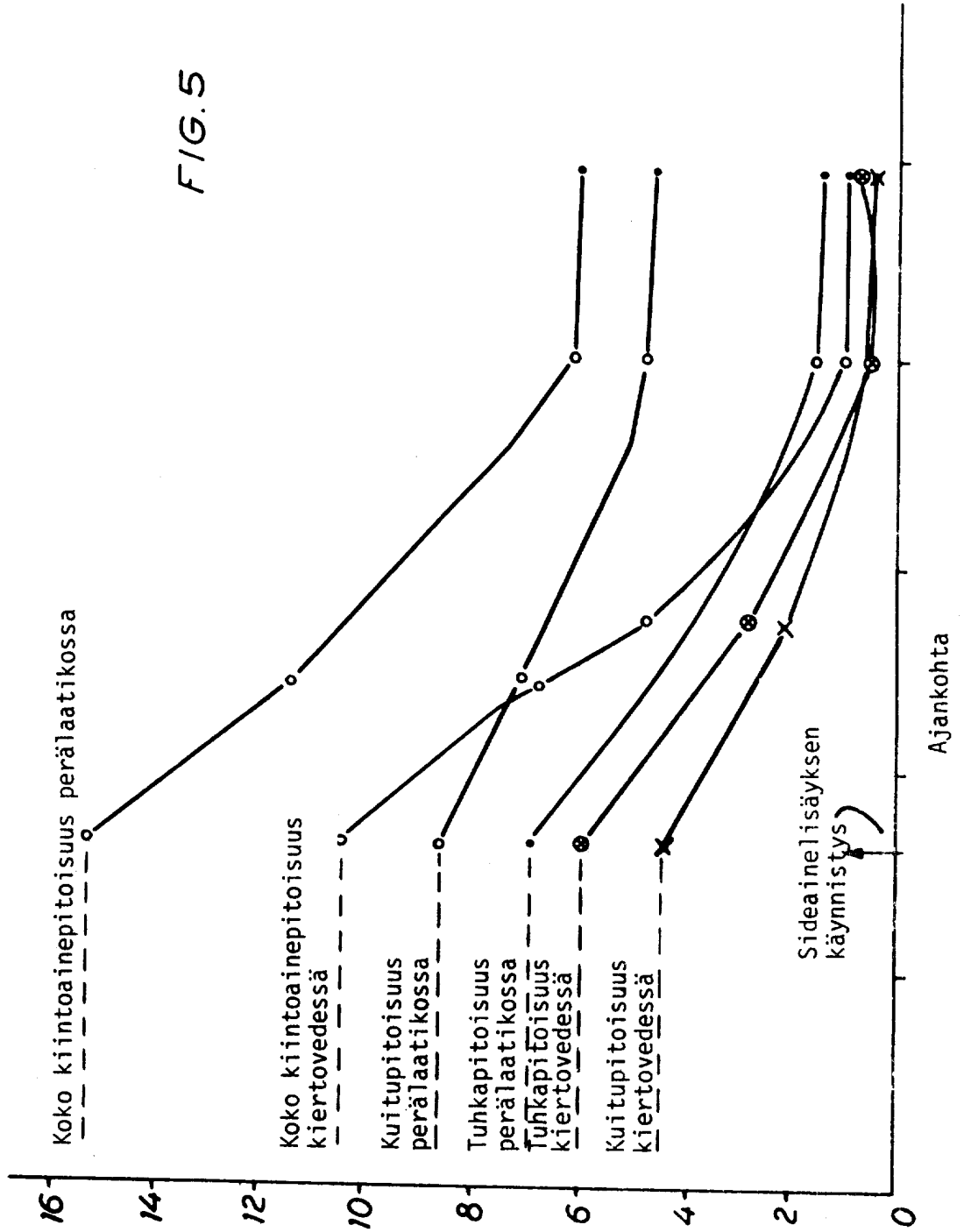
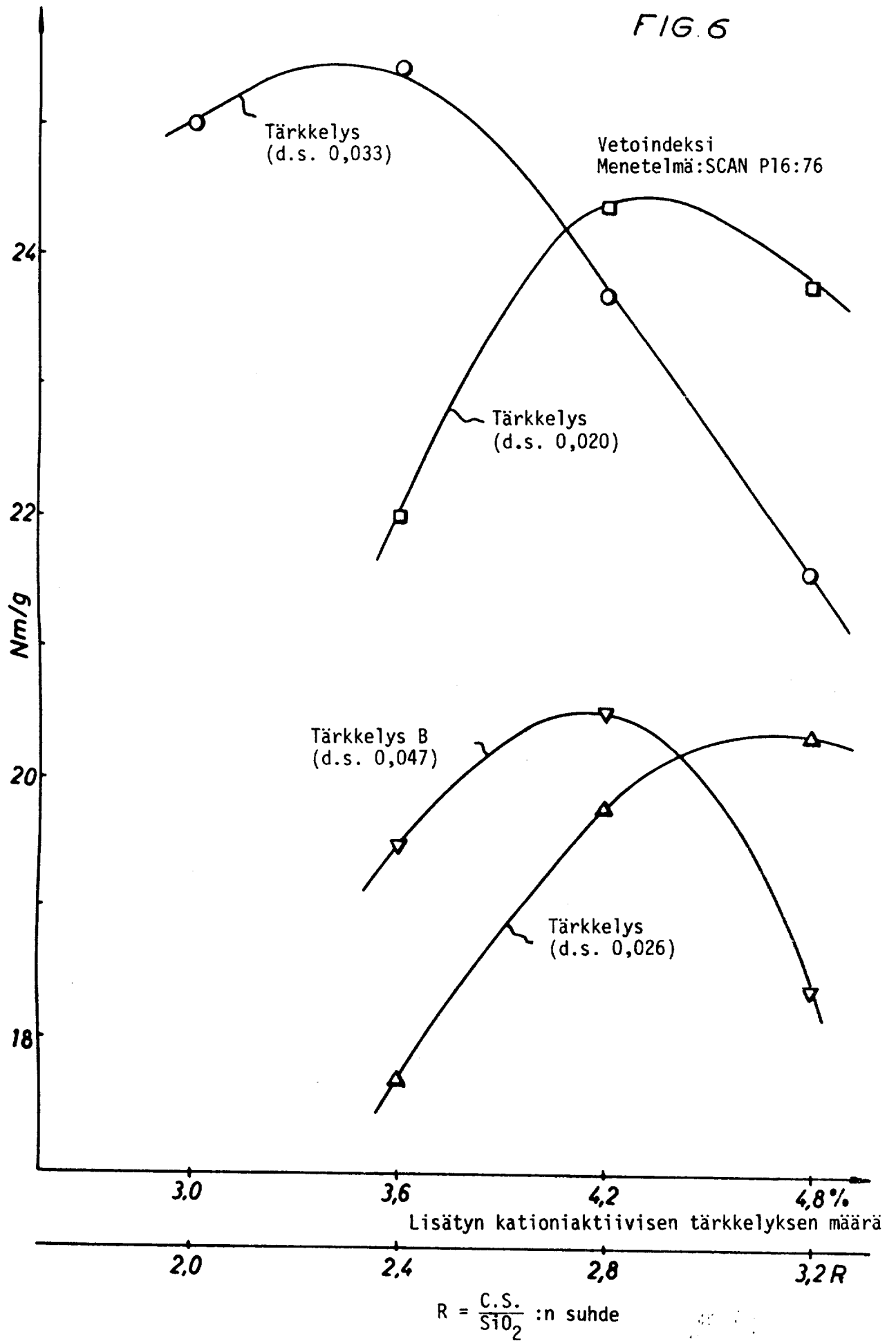


FIG. 6



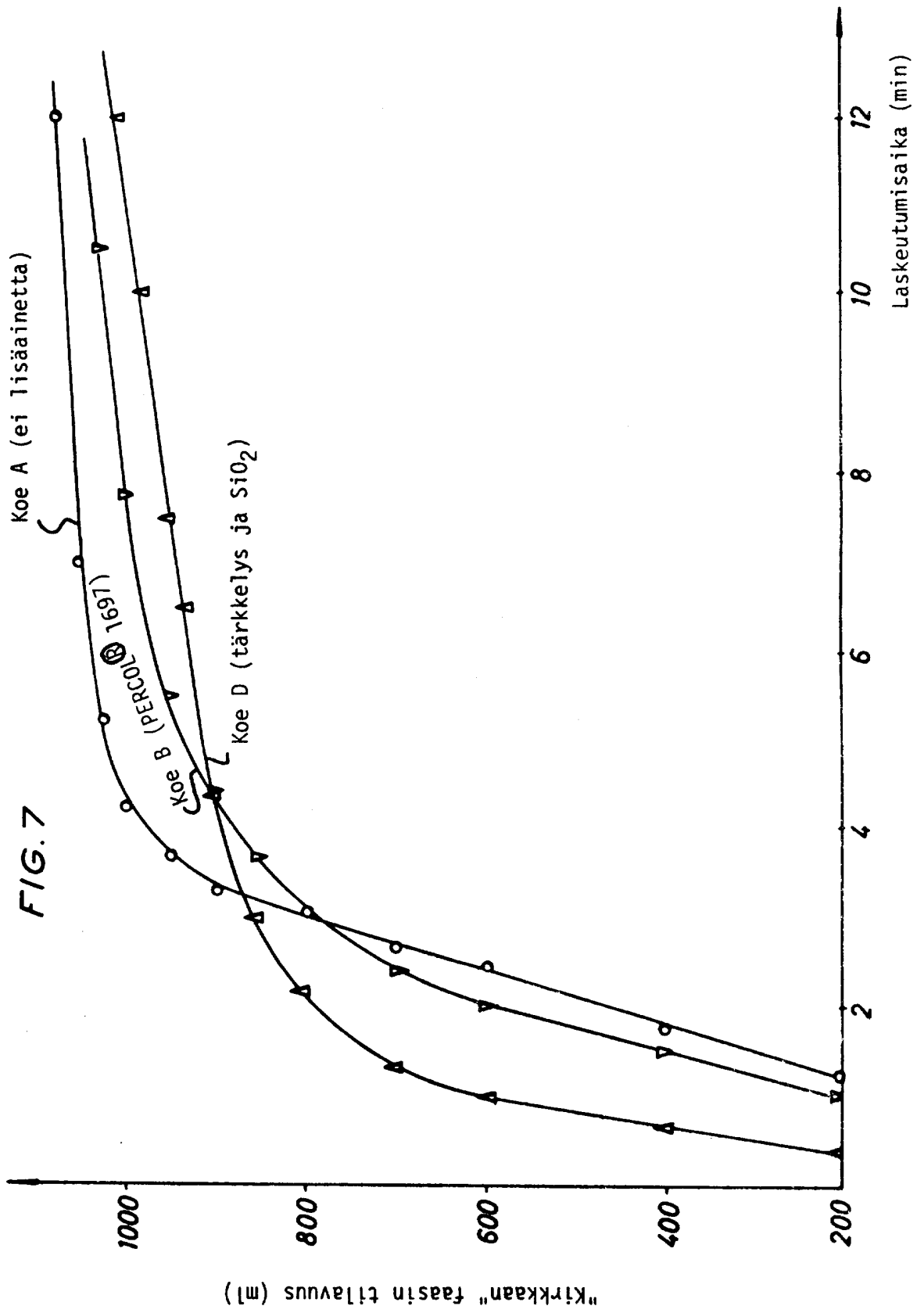


FIG. 8A

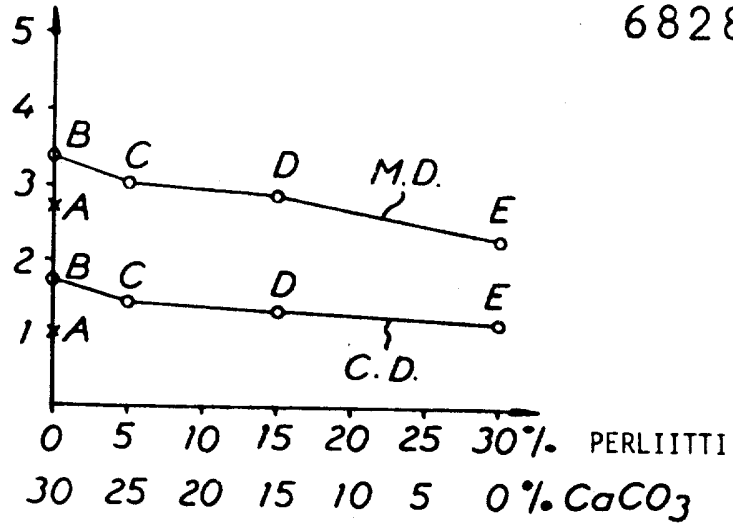


FIG. 8B

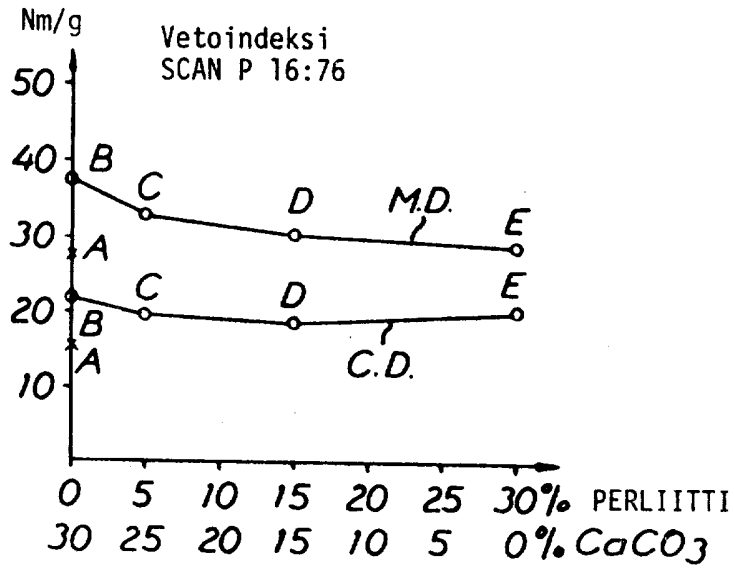
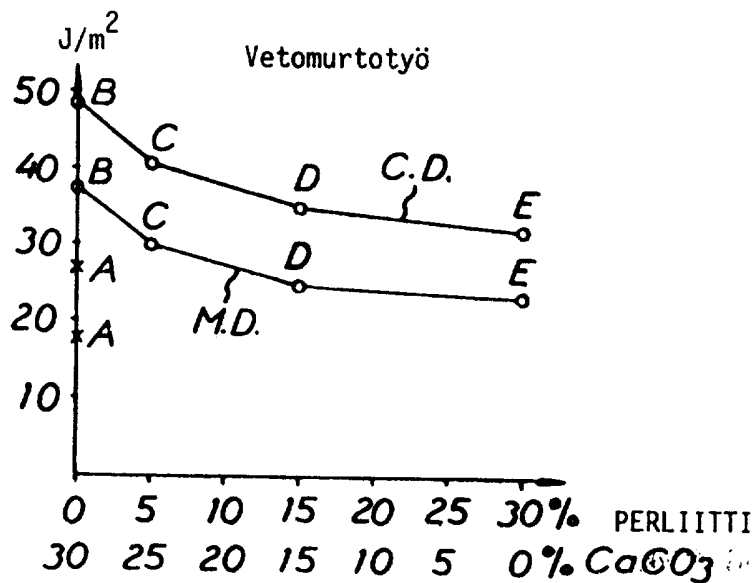


FIG. 8C



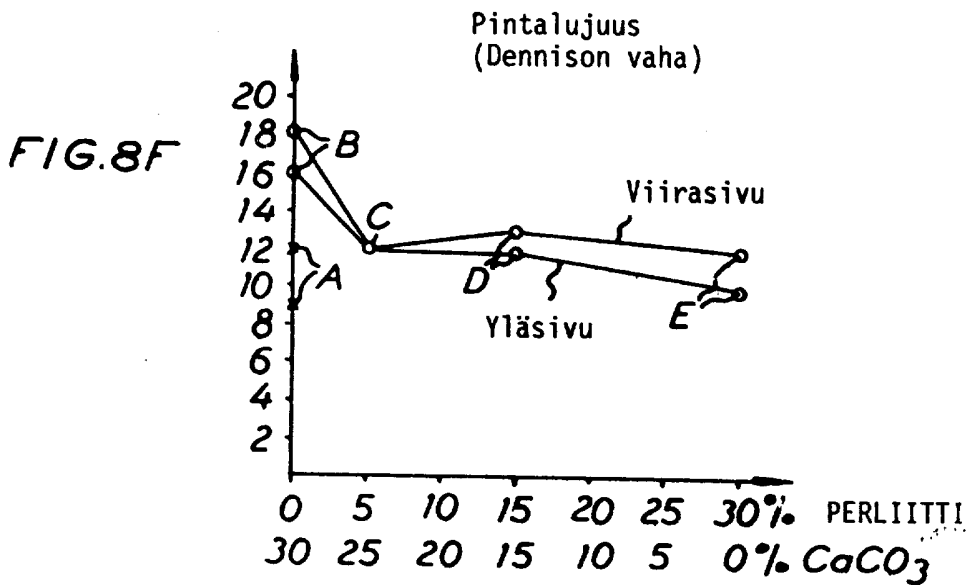
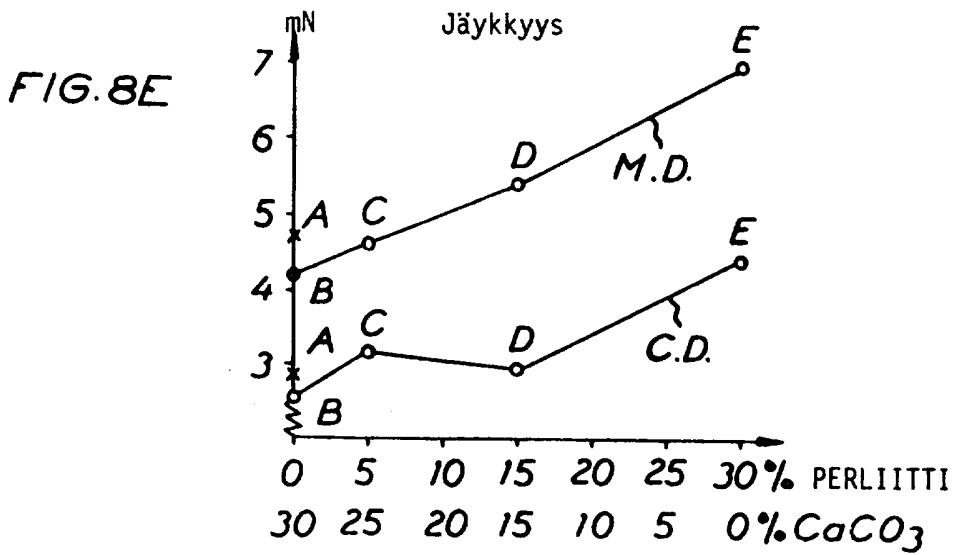
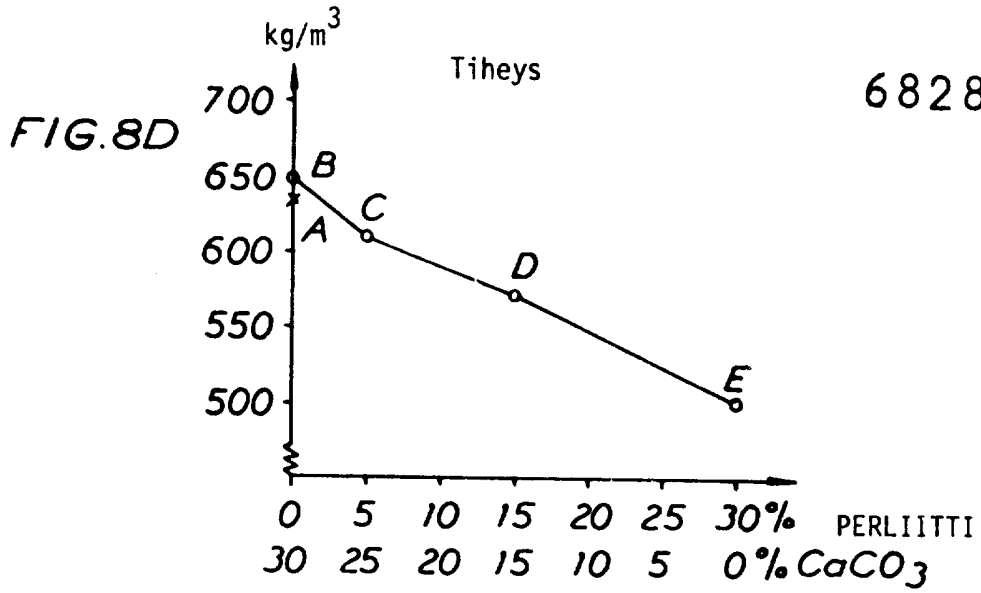


FIG 86

