(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT

FI000116906B

(10) **FI 116906 B**

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats **31.03.2006**

(51) Kv.lk. - Int.kl.

D21B 1/32 (2006.01)

(21) Patenttihakemus - Patentansökning **953654**

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag **02.08.1995**

(24) Alkupäivä - Löpdag **27.01.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig **02.08.1995**

(86) Kv. hakemus - Int. ansökan **PCT/DK94/00045**

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

02.02.1993 DK 0117/93 P

SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(73) Haltija - Innehavare

1 •**E. Khashoggi Industries, LLC,** 800 Miramonte Drive, Santa Barbara, CA 93109-1319, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •**Gåsland,Stein,** Dreyersvej 29, 2960 Rungsted Kyst, TANSKA, (DK)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab
Annankatu 42 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä selluloosapohjaisten kuitujen erottamiseksi toisistaan vedessä sekä valumassa selluloosaa sisältävien kuitutuotteiden plastiseen muovaukseen
Förfarande för dispergering av cellulosabaserade fibrer i vatten och gjutmassa för plastisk formning av cellulosahaltiga fiberprodukter

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US 4377440 A

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee selluloosakuitujen dispergointia vedessä. Raaka-aineeseen, joka voi erityisesti olla kierrätettyä paperia, lisätään ensin vettä. Yhdistämällä vettä sitovan hydrokolloidin lisäys ja voimakas jauhaminen korkeassa kiintoainepitoisuudessa seos muutetaan muovautuvaksi pastaksi. Pastan korkea viskositeetti siirtää tehokkaasti jauhimen leikkausvoimat tehden kuidut joustaviksi ja repien ne erilleen. Kun jauhaminen lopetetaan, hydrokolloidi estää kuituja yhdistymästä uudelleen kuitukimpuiksi.

Uppfinningen behandlar dispergering av cellulosabaserade fibrer i strå med hjälp av alkali och kraftig mekanisk påverkan. Detta upplöser stråets pentosan och omvandlar blandningen till en högviskös pasta på så sätt, att krafterna från den mekaniska behandlingen river itu enskilda strån och dispergerar fibrerna. På detta sätt kan fibrerna dispergeras vid torrhalter upp till 85 % mot bara 8 % vid traditionella metoder. Behandlingen resulterar i en gjutpasta och denna kan efter neutralisering direkt användas för plastisk formning av cellulosabaserade fiberprodukter.

Menetelmä selluloosapohjaisten kuitujen erottamiseksi toisistaan vedessä sekä valumassa selluloosaa sisältävien kuitutuotteiden plastiseen muovaukseen - Förfarande för dispergering av cellulosabaserade fibrer i vatten och gjutmassa för plastisk formning av cellulosahaltiga fiberprodukter

Keksintö koskee selluloosakuitujen dispergointia voimakkaan mekaanisen sekoittamisen avulla hydrokolloidin lisäämisen jälkeen ja kiintoainepitoisuuden ollessa 80 %:in asti. Valmistaminen johtaa valumassaan, joka on sopiva selluloosapohjaisten kuitutuotteiden plastiseen muovaukseen.

Tuotettaessa paperia ja kartonkia perinteisesti raaka-ainekuitu on ensin dispergoitu vedessä pulpperiksi kutsutun sekoittimen avulla, kun kiintoainepitoisuus on hyvin alhainen eli vain muutama prosentti. Loput, tavallisesti yli 95 %, on vettä.

Erikoisrakenteiset pulperit on kuvattu EP-patenteissa 126632 ja 189379. Näissä patenteissa on ylpeydellä kerrottu pulperien kykenevän työskentelemään hieman yli 20 %:n kiintoainepitoisuudessa.

Paperiteollisuudessa on yleisesti hyväksyttyä, että mainittu korkea vesipitoisuus on välttämätöntä, jotta kuidut voidaan tehokkaasti pehmentää ja turvottaa sekä siten helpottaa kuitujen dispergointia pulperin potkurin avulla.

Matala kiintoainepitoisuus, joka on käytössä perinteisessä kuitujen sulputuksessa sekä itse paperin muovauksessa, on johtanut siihen, että paperiteollisuus käyttää erittäin suuria tuotantoyksiköitä, joiden on toimittava päivin ja öin ympäri vuoden voidakseen maksaa korkeat pääomakustannukset. Hyvin suuret määrät vettä pitää poistaa kuiduista jälkikäteen. Koska vettä käytetään paljon, tämä johtaa ympäristöongelmiin. Eniten siksi, että osa kuiduista ja osa käytetyistä lisäaineista kulkeutuu ulos saasteina virtaavan veden mukana.

Tämä keksintö on ratkaissut nämä ongelmat uudella menetelmällä, jolla dispergoidaan selluloosakuidut vedessä. Tällä menetelmällä voidaan dispergoida jopa 80 %:n kiintoainepitoisuudessa, kun yhtä tai useampaa hydrokolloidia on lisätty voimakkaan mekaanisen vaikutuksen aikana.

Vaikkakaan keksijä ei halua sitoutua mihinkään keksinnön taustalla olevaan teoriaan, voidaan kuitenkin olettaa, että hydrokolloidilla on kaksitahoinen vaikutus dispergoinnin aikana. Ensiksi se nostaa seoksen viskositeetin korkeammaksi, mikä

pystyy siirtämään voimat sekoittimesta yksittäisiin kuituihin repien ne erilleen. Toiseksi kuitujen hydroksyyliryhmien ja hydrokolloidin välillä vaikuttaa kemiallinen affiniteetti siten, että kolloidi tunkeutuu kuitujen väliin, peittää ne ja estää niitä yhdistymästä uudelleen.

Dispergointi tehdään erityisen voimakkaassa sekoittimessa, mieluiten jauhimella, jota voidaan lämmittää.

Keksintö on tarkoitettu erityisesti alustavaksi vaiheeksi uusille paperin ja kartongin muovausmenetelmille, jotka perustuvat plastiseen muovaukseen pursutuksen, injektiovalun, päällystämisen, puristamisen ja valssauksen avulla. Jotta saataisiin hyvä valumassa näitä menetelmiä varten, ei edes täydellinen kuitujen dispergointi ole riittävä. On myös välttämätöntä käyttää niin paljon hydrokolloidia, että vesi on kokonaan sitoutunut. Täsmällisemmin sanottuna, kun vapaata vettä ei ole nähtävissä valupastan pinnalla heti sen jälkeen, kun valupasta on puristettu ulos ekstruuderin suulakkeen läpi. Jos vapaata vettä on nähtävissä suulakkeesta ulos tulevan langan pinnalla, on huomattu käytännössä, että vain lyhyen ajan kuluttua kuidut, jotka ovat menettäneet vettä ja hydrokolloidia, tukkivat suulakkeen. Täydellinen veden sitoutuminen on myös etu valumassan valmistamisessa.

Valumassaa voidaan valmistaa eri lämpötiloissa. Korkea lämpötila on erityisen kiinnostava, koska silloin on mahdollista dispergoida kuituja vielä korkeammassa kiintoainepitoisuudessa kuin huoneen lämpötiloissa. Lämpötilan yläraja on noin 200 °C, jolloin selluloosa ja hydrokolloidi alkavat muuttaa väriä ja hajota.

On osoitettu, että valumassa kestää korkean paineen, joka esiintyy jauhamisen aikana ja muovattaessa massaa ekstruudereissa.

Selluloosaa sisältävien kuitutuotteiden valmistus voidaan yksinkertaistaa tämän keksinnön mukaisesti, jos raaka-aineen kuitujen erottamisesta ja kuitutuotteiden muovauksesta tehdään keskeytymätön prosessi, esimerkiksi niin, että seos ensin jauhetaan korkeassa lämpötilassa keittoekstruuderin alkuosassa ja sen jälkeen, mahdollisen jäähdytyksen jälkeen, se muovataan kulkiessaan ekstruuderin suulakkeen läpi tai injektoitaessa valumuottiin (injektiovalu).

Kuituja, joita voidaan käyttää hyödyksi, ovat selluloosakuidut, puolikemiallinen massa, puuhioke tai kierrätetty jätepaperi.

Hydrokolloideja, joita voidaan käyttää, voivat olla tärkkelystä, tärkkelyksen johdannaisia, dekstriiniä, polyvinyylialkoholia, selluloosan johdannaisia kuten karboksi-

metyyliselluloosaa tai hydroksietyyliselluloosaa, eläinproteiinia kuten kaseiinia, kasviproteiineja esimerkiksi soijapavuista, kasvikumia kuten guargumia tai johanneksenleipäpuun pavun kumia, alginaattia, synteettisiä hydrokolloideja kuten esimerkiksi polyakryyliamidia tai jauhetta viljakasveista kuten vehnästä, kaurasta, rukiista, ohrasta, riisistä jne. tai juurimukuloista, kuten esimerkiksi perunasta tai tapiokasta.

Täydellisen veden sitoutumiseen tarvittava hydrokolloidin määrä riippuu seoksen veden määrästä ja vielä enemmän kolloidin vettä sitovasta kyvystä. Halvalla hydrokolloidilla, kuten jauholla, tarvittava kolloidimäärä on noin 4-20 % veden määrästä, ja supertehokkaalla kolloidilla, kuten esimerkiksi polyakryyliamidilla, 0,4-2 % veden määrästä on riittävä.

On erityisen kiinnostavaa käyttää halpoja hydrokolloideja, joita pitää kuumentaa hyytymisen aikaansaamiseksi, esim. normaalia luonnon tärkkelystä. Tärkkelys voidaan lisätä hyytymättömässä muodossa ja se hyydytetään sen jälkeen, kun se on sekoitettu kuitujen ja veden kanssa, joko lämmöllä, joka on syötetty sellaisenaan, tai lämmöllä, joka on vapautunut jauhamiseen käytetystä energiasta. Tärkkelyksen hyytyminen on selvästi havaittavissa, kun seos muuttuu epähomogeenisesta seoksesta homogeeniseksi korkeaviskoosiseksi pastaksi; samanlaiseksi kuin pehmeä taikina.

Sekä kuitujen dispergointi että kuitutuotteiden muovaus on helpointa suorittaa kohtuullisessa kiintoainepitoisuudessa, joka on noin 55 %. Muovausta pitää kuitenkin seurata kuivatus, ja tämä on monimutkaisempaa alhaisilla kiintoainepitoisuuksilla. Siksi kannattaa suorittaa kuitujen dispergointi alhaisemmassa kiintoainepitoisuudessa kuin muovauksessa.

Esimerkkinä kuitujen dispergointi pitäisi voida aloittaa kuumalla jauhamisella kiintoainepitoisuuden ollessa 40 %. Tämän käsittelyn aikana vesi haihtuu jauhimesta ja saadaan erinomainen kuitujakauma, kun kiintoainepitoisuus saavuttaa 55 %. Kuituja käsitellään edelleen jauhimessa syöttämällä lämpöä laitteeseen, kunnes kiintoainepitoisuus on saavuttanut 75 %. Seuraavaksi tuleva muovaus tarvitsee jonkin verran korkeamman paineen 75 %:n kiintoainepitoisuudessa kuin 55 %:n pitoisuudessa, mutta helpompi lopullinen kuivatus tasapainottaa tätä varjopuolta ja ylimääräisen haihduttamisen haittaa.

Hydrokolloideilla on taipumus tehdä valumassasta tahmeaa ja ne saattavat siksi aiheuttaa tuotanto-ongelmia. Tätä tahmeutta voidaan vähentää lisäämällä proses-

sin apuaineita kuten vahaa ja lateksiemulsioita. Tahmeutta voidaan myös vähentää lisäämällä kiintoainepitoisuutta esimerkiksi, kuten edellisessä kappaleessa on kuvattu. Samalla valumassan adheesion muihin materiaaleihin pienenee ja sen sisäinen koheesio kasvaa. Vahan lisäys oikein valitun sulamispisteen kanssa saattaa myös nostaa muovausnopeutta, kun pasta kiinteytyy nopeammin jäähtyessään, esimerkiksi injektiovalussa.

Jäljessä seuraa kuvaus joistakin kokeista, joita tehtiin niiden olosuhteiden määrittämiseksi, joita tarvitaan sellaisen valumassan aikaansaamiseksi, joka ohueksi levyksi puristamisen ja tarkan tutkimuksen jälkeen näyttää täydellisen homogeeniselta ilman kuitukimppujen esiintymistä.

Neljä ensimmäiseksi kuvattua koetta on tehty laboratoriomittakaavaisessa sekoittajassa, joka on tyyppiä Brabender Plasti-Corder PI 2000. Tämä on sekoitin, joka saa aikaan hyvin voimakkaan jauhamisen ja jota voidaan lämmittää. Se on suunniteltu jäljittelemään sekoitusta, joka tapahtuu muoviteollisuudessa käytettävässä ekstruuderissa. Sekoittajassa on kaksi paksua siipeä, jotka pyörivät pienellä etäisyydellä toisistaan ja sekoitusastian seinistä, hyvin samalla tavalla kuin hammaspyöräpumpussa. Valittu pyörimisnopeus näille kuvatuille kokeille oli 30 rpm. Sekoituslämpötila asetettiin 105 °C:een. Seoksen lämpötila ja siipien vääntömomentti tallennettiin automaattisesti diagrammiin.

Kaikkiin kokeisiin käytettiin 115 g esisekoitettua painamatonta sanomalehtipaperia, joka oli kostutettu 260 ml:lla vettä. Nämä kaksi peruskomponenttia sekoitettiin yhteen kotitalouskäyttöön tarkoitetulla mix-masterilla nimeltä Braun KM 32, jossa sekoittaminen tehdään koukulla. Tämä sekoittaminen ei ollut sopiva hajoittamaan paperia, joten esiseos koostui pienistä paloista paperia, joka oli imenyt itseensä vettä.

Koe 1 tehtiin referenssikokeena ilman hydrokolloidia. Koe osoitti hyvin selvästi, että sekoitin ei onnistunut muuttamaan seosta pastaksi. Sen sijaan sekoittimen suuret voimat puristivat veden ulos seoksesta sellaisella voimalla, että vesi roiskui ulos laitteesta. Vääntömomentti saavutti nopeasti yli 3 Nm:n tasot, ja oli mahdotonta saavuttaa homogeenista kuitujakaumaa.

Koe 2 tehtiin kuten koe 1, kuitenkin sillä erolla, että 30 g maissitärkkelystä lisättiin esiseokseen. Tärkkelys hyytyi nopeasti sekoittimessa. Tänä aikana seos muuttui pastaksi, ja vääntömomentti oli sen jälkeen vain 0,5 Nm. Jauhaminen jatkui 7 minuutin ajan, jolloin kiintoainepitoisuus kasvoi veden haihtumisen vuoksi. 7 minuu-

tin jälkeen vääntömomentti saavutti 3 Nm, ja käytettäessä kierrosnopeutta 30 rpm tämän momentin on kokemusperäisesti tiedetty olevan lähellä sitä maksimia, mitä voidaan käyttää muovin injektiovalussa. Kun pasta otettiin ulos sekoittimesta, sen havaittiin olevan suhteellisen homogeenista ja kiintoainepitoisuudeksi mitattiin 45 %.

Koe 3 tehtiin kuten koe 2 vain sillä erolla, että maissitärkkelyksen määrä kaksinkertaistettiin 60 g:an. Seoksen käyttäytyminen oli samanlaista, mutta pasta oli tahmeaa ja sillä oli taipumus kiinnittyä sekoitusastian seinämiin. Vääntömomentti oli alussa 0,5 Nm ja saavutti 3 Nm 6 minuutin jälkeen. Sekoitin pysäytettiin ja näyte otettiin ulos. Näyte oli täydellisen homogeenista, ja kiintoainepitoisuus oli 52 %.

Koe 4 tehtiin kuten koe 3, mutta 60 g:n maissitärkkelyksen lisäksi lisättiin myös 8 g stearііnihappoa. Stearііni osoittautui antavan kaksi etua: tahmeus katosi ja edelleen tuli mahdolliseksi saavuttaa korkeampi kiintoainepitoisuus ennen kuin vääntömomentti saavutti 3 Nm. Viimeksi mainittu vaikutus johtuu luultavasti siitä, että sulanut stearііni parantaa pastan virtaavuutta. Höyryä vapautui näytteestä sekoittimessa koko 10 minuutin aikana, ennen kuin vääntömomentti saavutti 3 Nm. Kun näyte otettiin tämän jälkeen ulos, sen kiintoainepitoisuus oli 58 %. Kuitujen jakautuma oli erinomainen.

Koe 5 tehtiin osoittamaan voimakkaan jauhamisen tärkeys. Koe 4 toistettiin, mutta kokeessa käytettiin Braun KM 32 mixeriä kotitaloussekoittimen mix-master Brabenderin sijasta. Näyte Vuorotellen kuumennettiin 95 °C:een mikroaaltouunissa ja sekoitettiin mix-masterilla. Vaikkakin tämä käsittely tehtiin nopeassa järjestyksessä ja toistettiin moneen kertaan, oli mahdotonta saada aikaan homogeenista pastaa. Täten voidaan todeta, että voimakkaampi mekaaninen sekoittaminen on tarpeellinen, jotta keksintö toteutuisi.

Koe 6 tehtiin suoraan kaksoisruuviekstruuderilla, jota käytetään muoveille, ja on tyyppiä
Berstorf EO 7618/86. Seos oli suurempi kuin yllä esitetyissä kokeissa, mutta sekoituksen suhde oli suunnilleen sama kuin kokeissa 4 ja 5: 115 g painamatonta sanomalehtipaperia kostutettuna 260 ml:lla vettä ja lisäksi 60 g maissitärkkelystä ja 13 g stearііnihappoa. Lämpötila ekstruuderissa asetettiin 95 °C:een. Ekstruuderi muutti tehokkaasti epähomogeenisen seoksen homogeeniseksi pastaksi, joka tuli ekstruuderin suulakkeesta ulos halkaisijaltaan 1 mm:n lankana. Kuitujakauma oli erinomainen.

Kuumasta langasta haihtui vettä nauhan tullessa suulakkeesta ulos. Kun pastan annettiin kulkea ekstruuderin läpi monta kertaa, oli mahdollista nostaa kiintoainepitoisuus 80 %:in, ennen kuin 95 °C:ssa pasta tuli niin kovaksi ja särkyväksi, että se menetti muovattavuutensa.

5

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä kuitujen dispergoimiseksi veteen kuitupitoiseksi seokseksi, **tunnettu** siitä, että kuitujen dispergointi tapahtuu korkeassa, enintään 80 %:n kiintoainepitoisuudessa sen jälkeen, kun yhtä tai useampaa hydrokolloidia on lisätty määrä, joka riittää veden täydelliseen sitomiseen, saattamalla seos voimakkaan mekaanisen vaikutuksen alaiseksi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuitujen dispergointi tapahtuu korotetussa lämpötilassa, joka on enintään 200 °C.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuitujen dispergointi tapahtuu sellaisessa korkeassa paineessa, joka saattaa muodostua ekstruudereissa.

4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että dispergoidaan selluloosapohjaisia kuituja, jotka ovat selluloosaa, puolikemiallista selluloosaa, puuhioketta tai kierrätettyä paperia.

5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hydrokollioidi on tärkkelystä tai tärkkelysjohdannaista.

6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hydrokolloidi lisätään hyytymättömässä muodossa ja että se hyydytetään seosta kuumentamalla.

7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että seokseen lisätään vahaa tai lateksia sen muovautuvuuden parantamiseksi.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hydrokolloidi on polyvinyylialkoholia, selluloosajohdannaista, proteiinia, kasvikumia, synteettistä hydrokolloidia tai jauhoa.

9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuituseoksen kiintoainepitoisuus dispergoinnin alussa on vähintään 40 %.

10. Menetelmä kuitupohjaisen tuotteen valmistamiseksi plastisella muovauksella, **tunnettu** siitä, että muodostetaan dispergoitu kuitupitoinen seos jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaisesti ja muovataan seos tuotteen haluttuun muotoon.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että tuotteen muovaus tapahtuu jatkuvatoimisena prosessina.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuitujen dispergointi tapahtuu jatkuvatoimisesti kuitujen hierron yhteydessä ekstruuderin alkupäässä ja että kuitupitoinen seos muovataan sen jälkeen suoraan ekstruuderin suulakkeessa tai injektiovalukoneen muotissa.

Patentkrav

1. Förfarande föra att dispergera fiber i vatten till en fiberhaltig blandning, **kännetecknat** av att dispergeringen av fibrer utförs vid hög fastämneshalt på upp till 80 % efter tillsats av en mängd av en eller flera hydrokolloider som räcker till att binda vattnet fullständigt, genom att underkasta blandningen en kraftig mekanisk påverkan.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att fibrernas dispergering sker vid förhöjd temperatur, som är högst 200 °C.

3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, **kännetecknat** av att fibrernas dispergering utförs under ett så högt tryck som kan åstadkommas i extruderapparater.

4. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknat** av att man dispergerar cellulosabaserade fibrer, vilka är cellulosa, halvkemisk cellulosa, slipmassa eller återanvänt papper.

5. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknat** av att hydrokolloiden är stärkelse eller stärkelsederivat.

6. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknat** av att hydrokolloiden tillsätts i ogelaniterad form och att den gelatineras genom att värma blandningen.

7. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknat** av att till blandningen tillsätts vax eller latex för att förbättra dess formbarhet.

8. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknat** av att hydrokolloiden är polyvinylalkohol, cellulosaderivat, protein, växtgummi, syntetisk hydrokolloid eller mjöl.

9. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknat** av att fiberblandningens fastämneshalt i början av dispergeringen är minst 40 %.

10. Förfarande för att framställa ett fiberbaserad produkt genom plastisk formning, **kännetecknat** av att man bildar en dispergerad fiberhaltig blandning enligt något av föregående patentkrav och blandningen formas till den för produkten önskade formen.

11. Förfarande enligt patentkrav 10, **kännetecknat** av att formningen av produkten utförs som en kontinuerlig process.

12. Förfarande enligt patentkrav 11, **kännetecknat** av att fiberdispergeringen utförs kontinuerligt i samband med fiberraffineringen i början av extrudern och att den fiberhaltiga blandningen därefter formas direkt i extruderns munstycke eller i formen hos en formsprutmaskin.