

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 772192 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 772192

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
D21H

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 14.07.1977

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 14.07.1977

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 15.01.1978

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

14.07.1976 GB 7629408 04.03.1977 GB 779338

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • English Clays Lovering Pochin & Co. Ltd., John Keay House, St. Austell, Cornwall, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Taylor, John Hovering, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Mineraaliset täyteaineet

Mineraliska fyllnadsmaterial

English Clays Lovering Pochin & Company Limited; John Keay House, St. Austell,
Cornwall PL25 4DJ, Englanti.

Menetelmä paperin tai kartongon valmistamiseksi paperimassasta, joka sisältää vettä, selluloosakuituja, kaoliniittista savitäyteainetta ja kationista tärkkelystä - Förfarande för framställning av papper eller kartong från en pappersmassa, som innehåller vatten, cellulosafibrer kaolinitiskt lerfyllmedel och katjonisk stärkelse.

Keksinnön kohteena on menetelmä paperin ja kartongin valmistamiseksi. Paperia ja kartonkia valmistetaan yleensä laskemalla selluloosakuitujen vesisuspensiota massana viiralle eli sihtiverkolle, joka on muodostettu metallista tai synteettisestä muoviaineesta, ja poistamalla vesi valuttamalla ja/tai muulla tavoin esim. imemällä, pusertamalla ja lämmössä haihduttamalla. Selluloosakuidut ovat yleensä peräisin puusta, jota on käsitelty mekaanisesti ja kemiallisesti massan muodostamiseksi fibrilloituneista kuiduista, jolloin nämä kuidut paperin tai kartongin muotoiluun käytettävälle viiralle laskettaessa kietoutuvat toisiinsa rai-naksi. Muista selluloosakuitujen lähteistä mainittakoon sisalhamppu, esparto, hamppu, juutti, oljet, bagassi, puuvillalinteri ja lumput.

Valkoisen täyteaineen lisääminen selluloosakuituihin parantaa kuiduista valmistetun paperin tai kartongin läpikuultamattomuutta, valkoisuutta ja kykyä vastaanottaa mustetta. Täyteaine on myös halvempaa kuin selluloosakuidut, ja täten voidaan selluloosakuituja osittain korvaamalla täyteaineella saada tulokseksi

halvempaa tuotetta. Valkoisena täyteaineena voidaan käyttää esim. kaoliinia, kalsiumsulfaattia, kalsiumkarbonaattia, talkkia, piidioksidia tai synteettistä siliikaattia. Täyteaineen käytöllä on kuitenkin seuraavat haitat:

a) Siinä tapauksessa, että täyteaine sisältää suhteellisen karkeita, kovaa materiaalia olevia hiukkasia, toisin sanoen hiukkasia, joiden ekvivalenttinen pallohalkaisija (e.s.d) on suurempi kuin noin 10 μm , pyrkii paperi tai kartonkituote muuttumaan kuluttavaksi, niin että se kuluttaa painatustyyppien pintaa ja painatuskoneistoa, ja

b) kun täyteaine sisältää suuren osamäärän suhteellisen hienoja hiukkasia, toisin sanoen sellaisia hiukkasia, joiden ekvivalenttinen pallohalkaisija on pienempi kuin noin 2 μm , pienenee paperin tai kartonkituotteen lujuus, minkä lisäksi siinä tapauksessa, ettei ryhdytä kalliishintaisiin pidätyskeinoin, tulee osa selluloosakuituihin lisätystä täyteaineesta poistumaan kuiturainasta "valkoveden" mukana, eikä siis jäädään tähän rainaan. Valkovedellä tarkoitetaan sitä jätevetä, joka valuu rainan ja viiran läpi, jolloin uutena ongelmana on pakko ottaa talteen mineraalihiukkaset, ennen kuin jätevesi voidaan johtaa pois.

Täyteaineen ja selluloosakuitujen muodostamaan massa on sisällytetty lukuksia aineita, mm. alumiinisulfaattia, tärkkelystä ja tärkkelysjohdannaisia täyteaineen sitomiseksi selluloosakuituihin.

Keksinnön mukaan saadaan entistä parempi menetelmä paperin tai kartongin valmistamiseksi paperimassasta, joka sisältää vettä, selluloosakuituja, kaoliniittista savitäyteainetta ja kationista tärkkelystä, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että sekoitetaan kationisen tärkkelyksen vesiliuosta tai -dispersiota kaoliniittisen savitäyteaineen vesisuspensioon tärkkelys- ja savitäyteainehöytäleitä sisältävän seoksen muodostamiseksi, jonka jälkeen saatu seos lisätään vesipitoiseen selluloosakuituja sisältävään massa paperimassan muodostamiseksi, joka sisältää tärkkelys- ja savitäyteainehöytäleitä sekä selluloosakuituja, jolloin leikkausrasitus ja leikkausrasitusaika, jota sovelletaan höytäleisiin seoksen ja paperimassan muodostumisen aikana, on sellainen, että höytäleiden koko pienenee niin paljon, että pääasiallisesti kaikki läpäisevät 200 mesh'in seulan (nimellisaukko 76 μm) mutta ei niin paljon että pääasiallisesti kaikki läpäisevät 300 mesh'in seulan (nimellisaukko 53 μm).

Kationisessa tärkkelyksessä on positiivisia varauksia, jotka parantavat sitoutumista selluloosakuituihin. Kationinen tärkkelys sisältää edullisesti, primäärisiä, sekundäärisiä tai tertiäärisiä amiiniryhmiä tai kvaternäärisiä ammoniumryhmiä. Kationisuusaste (joka yleensä lausutaan tärkkelyksen typpipitoisuutena), on tärkeä tekijä, ja yleensä käytettävän tärkkelyksen typpipitoisuuden tulisi olla alueella 0,3-1,0 paino-%, jolloin sellaiset tärkkelykset, joiden typpipitoisuus

on 0,1-0,25 paino-%, ovat erikoisen tehokkaita. Näyttää myös siltä, että sitä mukaa kuin tärkkelyksen molekyylipaino suurenee, paranee tämän tärkkelyksen vaikutus paperin lujuuteen, vaikka tärkkelyssuspension viskositeetti suurenee.

Käytetty määrä kationista tärkkelystä on yleensä rajoissa noin 1 - noin 20 paino-%, sopivasti 2-10 paino-%, laskettu kuivan kaoliniittisen savitäyteaineen painosta, ja paperissa tai kartongissa tulee yleensä olemaan noin 0,5 - noin 5,0 g kationista tärkkelystä, sopivasti 1-3,5 g kationista tärkkelystä paperin kuivien raaka-aineiden, toisin sanoen selluloosakuitujen ja savitäyteaineen 100 g kohden.

Lujuuden vieläkin suurempi paraneminen voidaan myös saavuttaa siinä tapauksessa, että sekä selluloosakuitujen vesisuspensiota että kaoliniittisen savitäyteaineen vesisuspensiota käsitellään kationisella tärkkelyksellä, ennen kuin nämä suspensiot sekoitetaan yhteen. Käytetty kokonaismäärä kationista tärkkelystä tulee tässäkin tapauksessa yleensä olemaan rajoissa 0,5-5,0 g tärkkelystä kuivien raaka-aineiden 100 g kohden.

Kaoliniittisen savitäyteaineen, kationisen tärkkelyksen ja selluloosakuitujen seoksesta muodostetun paperin tai kartongin lujuus suurenee siinä tapauksessa, että täyteaineessa pääasiallisesti ei ole mitään sellaisia hiukkasia, joiden ekvivalenttinen pallohalkaisija (e.s.d) on pienempi kuin 1 μm . Täyteaineessa ei yleensä saisi olla enemmän kuin 18 paino-%, edullisesti ei enemmän kuin 15 paino-% sellaisia hiukkasia, joiden e.s.d. on pienempi kuin 2 μm , ja enintään 10 paino-prosentilla hiukkasista on e.s.d., joka on pienempi kuin 1 μm . Sekoitettaessa kationisen tärkkelyksen vesiliuosta tai -dispersiota kaoliniittisen savitäyteaineen vesisuspensioon täyteaineen hiukkaset höytelöityvät ja sitoutuvat toisiinsa siten, että höytäleet puolestaan myöhemmin sitoutuvat selluloosakuituihin.

Keksinnön mukaisen menetelmän avulla valmistetun paperin suurimman lujuuden saavuttamiseksi on tärkeää, että se leikkausrasitus, joka kohdistetaan kaoliniittisen savitäyteaineen ja kationisen tärkkelyksen seokseen, ei ole liian pieni eikä myös liian suuri. Leikkuurasitusmäärällä tarkoitetaan tässä yhteydessä sitä leikkuurasitusta ja sitä leikkuurasitusaikaa, jota sovelletaan höytäleisiin.

Leikkausrasituksen, jolle kaoliniittisen savitäyteaineen ja kationisen tärkkelyksen seos saatetaan alttiiksi, on oltava ainakin niin suuri, että höytälärakenne murtuu niin pitkälle, että tärkkelyksen ja täyteaineen seos pääasiassa läpäisee 200 mesh'in seulan, (British Standard-seula, nimellisaukko 76 μm). Tämä leikkausrasitus ei toisaalta myöskään saa olla niin suuri, että höytelöinen rakenne murtuu siinä määrin, että tärkkelyshöytälöiden ja täyteaineen hiukkaskoko on pääasiassa sama kuin käsittelemättömän täyteaineen hiukkaskoko ja seos läpäisee 300 mesh'in seulan (nimellinen aukko 53 μm). Ellei höytelöinen rakenne murru edellä mainitussa määrin, on täyteainetta sisältävä paperi käyttökelvotonta, koska siinä on dispergoitumattoman täyteaineen kimpaleita, ja jos toisaalta höytelöinen rakenne murtuu liian paljon, ei käsitelty täyteaine parantaisi täytetyn paperin lujuutta, verrattuna käsittelemättömän täyteaineen käyttöön. Se leikkausrasitus, jolle kaoliniittisen savitäyteaineen ja kationisen tärkkelyksen seos saatetaan alttiiksi, on tärkeä tekijä sekä vaiheessa, jossa tärkkelys sekoitetaan savitäyteaineeseen, että myös myöhemmissä käsittelyissä, kuten tärkkelyshöytälöiden ja savitäyteaineen ja selluloosakuitujen sekoitusvaiheessa, jossa paperimassa muodostetaan.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä.

Esimerkki 1

Tässä esimerkissä selitettyjä kokeita suoritettaessa käytettiin oheisen piirustuksen kaaviollisesti näyttämää laitteistoa.

A. Vesisuspensioon, jossa oli 2 paino-% selluloosakuituja (jotka oli saatu holanteroimalla ja raffinoimalla valkaistua sulfiittimassaa), sekoitettiin sekoittimella varustetussa säiliössä 1, 1,5 paino-% laskettu kuivien selluloosakuitujen painosta, lujitettua hartsiliisteriä ja 3,0 paino-% jauhemaista alumiinisulfaattia. Pumppu 2 syötti saadun, liisteröityjä kuituja sisältävän suspension johtoa 3 myöten vakiopaineen alaiseen säiliöön 4, josta ylivirtaava suspensio virtasi takaisin säiliöön 1 johtoa 5 myöten. Puhdasta vettä syötettiin johtoa 16 myöten toiseen vakiopaineen alaiseen säiliöön 6, josta ylivirtaava vesi virtasi johtoa 7 myöten ei-näytettyyn säiliöön.

Liisteröityjen kuitujen suspensio virtasi säiliöstä 4 johtoa 8 myöten ja vettä säiliöstä 6 johtoa 9 myöten säiliöön 10, jossa

ne sekoitettiin suhteessa 3 paino-osaa vettä ja 1 paino-osa suspensiota suspension laimentamiseksi siten, että siinä oli 0,5 paino-% selluloosakuituja.

Sekoittimella varustetussa säiliössä 11 sekoitettiin toisiinsa vettä, höytelöityneessä tilassa olevaa posliinisavi-täyteainetta ja kationista tärkkelystä, jossa oli tertiäärisiä amiiniryhmiä. Posliinisaven hiukkaskoon jakautuma oli sellainen, että 25 paino-% oli hiukkasia joiden ekvivalenttinen pallohalkaisija e.s.d. oli suurempi kuin 10 μ m, ja 20 paino-% oli hiukkasia, joiden e.s.d. oli pienempi kuin 2 μ m. Tärkkelystä lisättiin 5 paino-%, laskettu kuivan saven painosta. Saven ja tärkkelyksen höytelöitynyt seos virtasi johtoa 12 myöten säiliöön 10 ja sekoitettiin liisteröityjen kuitujen suspensioon eri suurin määrin siten, että valmiissa kuivassa paperissa saatiin neljä eri määrää posliinisavea. Saadut seokset johdettiin johtoa 13 myöten Fourdrinier-paperikoneen 15 painelaatikkoon 14, ja jokaista savipiloisuutta varten muotoiltiin viiralla paperiraina, joka valutettiin ja kuivattiin lämmössä.

Jokaisen eri savimäärän sisältävän paperirainan näytteet punnittiin kuivina ja poltettiin siten, ja tuhkan painoa käytettiin kuivassa paperissa olevan saven painoprosenttimäärän laskemiseksi, kun oli otettu huomioon menetykset savea poltettaessa.

Jokaisesta paperista tehtyjä muita näytteitä kokeiltiin puhkaisulujuuden suhteen soveltamalla julkaisussa Tappi Standard T 403-/s-74 selitettyä koetta, jolloin puhkaisulujuus on määritetty sellaisena hydrostaattisena paineena, kilonewtoneina/m², joka on tarpeen materiaalin puhkaisemiseksi, kun painetta suurennetaan säädetyllä vakionopeudella ja paine kohdistetaan kumikalvon läpi ympyrämäiseen alueeseen, jonka halkaisija on 30,5 mm. Kokeiltava materiaali on alkuaan laakea ja pidetään jäykästi kiinni kehältään siten, että se pääsee vapaasti pullistumaan kokeen aikana.

B. Valmistettiin toinen panos paperinäytteitä samalla tavoin kuin kohdassa A on selitetty, paitsi että kationista tärkkelystä sekoitettiin kuitujen, liisterin ja alumiinisulfaatin suspensioon sekoittimella varustetussa säiliössä 1, eikä säiliössä 11 olevaan täyteaineeseen. Tärkkelystä käytettiin 2 paino-%, laskettu kuivien selluloosakuitujen painosta. Suspensio laimennettiin vedellä säiliössä 10, kuten kohdassa A, ja lisättiin eri suuret määrät saman

posliinisavi-täyte-aineen vesisuspensiota siten, että saatiin savitäyteaineen neljä eri pitoisuutta. Savitäyteaineen jokaista pitoisuutta varten valmistettiin paperiraina, ja mitattiin kuivassa paperissa olevan saven painoprosenttimäärä, samoin kuin puhkaisulujuus.

C. Valmistettiin kolmas panos paperinäytteitä samalla tavoin kuin edellä kohdassa A on selitetty, paitsi että posliinisavitäyteainetta sekoitettiin kuitususpensioon, liisteriin ja alumiinisulfaattiin sekoittimella varustetussa säiliössä 1. Nytkin vaihdettiin posliinisavi-täyteaineen määriä siten, että lopullisessa paperissa saatiin neljä eri savipitoisuutta. Suspensio laimennettiin vedellä säiliössä 10, kuten edellä kohdassa A on selitetty, ja kationisen tärkkelyksen liuosta syötettiin sekoittimella varustetusta säiliöstä 11 niin suurin määrin, että saatiin 5 paino-% tärkkelystä, saven painosta laskettuna. Jokaista savipitoisuutta varten muotoiltiin paperiraina ja mitattiin kuivassa paperissa olevan saven painoprosenttimäärä ja paperin puhkaisulujuus.

D. Valmistettiin neljäs panos paperinäytteitä samalla tavoin kuin edellä kohdassa A on selitetty, paitsi että ei lisätty mitään tertiääristä kationista tärkkelystä. Kuitujen, liisterin ja alumiinisulfaatin suspensiota sekoitettiin sekoittimella varustetussa säiliössä 1, ja seos laimennettiin vedellä säiliössä 10, kuten kohdassa A on selitetty. Tässäkin tapauksessa lisättiin neljä eri suurta määrää posliinisavi-täyteainetta säiliössä 10 siten, että saatiin valmiin paperin neljä eri savipitoisuutta. Jokaista savipitoisuutta varten muotoiltiin paperiraina, ja mitattiin kuivassa paperissa olevan saven painoprosenttimäärä samoin kuin paperin puhkaisulujuus.

Kokeiden A, B, C ja D tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa 1. Puhkaisulujuuden lukuarvot on lausuttu prosentteina sellaisen liisteröidyn paperirainan puhkaisulujuudesta, jossa ei ollut mitään täyteainetta eikä mitään tärkkelystä, ja saadut suhteelliset puhkaisulujuudet piirrettiin graafisesti rainassa olevan saven painoprosenttimäärän funktiona. Täten saaduista käyristä saatiin suhteelliset puhkeamislujuudet, jotka vastasivat jokaista paperipanosta varten 10, 17,5, ja 25-paino-% suuruisia savitäyteaineen pitoisuutta. Taulukossa 1 on myös osoitettu kationisen tärk-

kelyksen painoprosenttimäärä, joka on laskettu kuivien raaka-aineiden (saven ja kuitujen) painosta jokaista eri paperirainaa varten.

Taulukko I

Koe	A		B		C		D	
Savipi- toisuus, paino-%	Suhteelli- nen puh- kaisulu- juus	Paino-% tärkkelys- tä kui- vissa raa- ka-aineissa	Suhteelli- nen puh- kaisu- lujuus	Paino-% tärkkelys- tä kui- vissa raa- ka-aineissa	Suhteel- linen puhkai- sulujuus	Paino-% tärkke- lystä kuivis- sa raa- ka-ai- neissa	Suh- teel- linen puhk- lu- juus vassa raaka- ainees- sa	Pai- ho-% tärk- kelys- tä kui- vassa raaka- ainees- sa
10	88	0,50	111	1,80	85	0,50	75	0
17,5	79	0,88	89	1,65	74	0,88	56	0
25	70	1,25	66	1,50	63	1,25	41	0

Tulokset osoittavat, että varsinkin suuremmilla savipitoisuuksilla kationisen tärkkelyksen sekoittaminen savitäyteaineeseen ja sitten tärkkelyksen ja saven seoksen lisääminen liisteröityjen selluloosakuitujen suspensioon antaa saadulle paperille yllästyksellisen suuren lujuusarvon, kun käytetään tietty painomäärä kationista tärkkelystä kuivien raaka-aineiden 100 g kohden.

Esimerkki 2

Valmistettiin muita paperipanoksia soveltamalla esimerkissä 1 A selitettyä menetelmää ja käyttämällä samaa laitteistoa, paitsi että posliinisaveen säiliössä 11 sekoitetun kationisen tärkkelyksen määrää vaihdeltiin jokaisessa panoksessa, jolloin nämä tärkkelysmäärät olivat 5, 7,5, 10, 15 ja 20 paino-% kuivan saven painosta. Jokaista tärkkelyksen ja saven eri suhdetta varten valmistettiin paperirainoja, jotka sisälsivät tärkkelyksellä käsiteltyä savitäytettä kolmena eri pitoisuutena. Jokaisen rainan näytteitä kokeiltiin puhkaisulujuuteen ja kuivassa paperissa olevan savitäyteaineen prosenttimäärään nähden. Tulokset piirrettiin graafisesti, ja todettiin jokaista paperipanosta varten suhteellinen puhkaisulujuus kuivan saven 20 paino-% pitoisuudelle, laskettu kuivien kuitujen pai-

nosta. Saadut tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa:

Taulukko II

Paino-% tärkkelystä savessa	Paino-% tärkkelystä kuivissa raaka-aineissa	Suhteellinen puhkaisulujuus, kun savitäyte- aineen pitoisuus on 20 paino-%
5	1,0	74
7,5	1,5	77
10	2,0	79
15	3,0	82
20	4,0	84

Näistä tuloksista nähdään, että paperin lujuutta voidaan edelleen lisätä suurentamalla tärkkelyksen osuutta, mutta että parannus tulee sitä pienemmäksi, mitä enemmän tärkkelyksen osuus suurenee. Siinä tapauksessa, että tärkkelyksen osuus oli 20 paino-%, saven kuivasta painosta, todettiin myös tärkkelystä esiintyvän jonkin verran "valkovedessä", toisin sanoen siinä jätevedessä, joka virtasi Fourdrinier-paperikoneen viiran läpi.

Esimerkki 3

Valmistettiin toinen paperipanos lisäämällä 2,5 paino-% tärkkelystä, jossa oli tertiäärisiä amiiniryhmiä, laskettu kuivien kuitujen painosta, selluloosakuitujen, liisterin ja alumiinisulfaatin suspensioon sekoittimella varustetussa säiliössä 1. Säiliössä 10 sekoitettiin käsiteltyjen kuitujen suspensioon posliinisavi-täyte-
aineen vesisuspensiota, jota oli käsitelty edelleen lisäämällä 8 paino-% tärkkelystä, saven painosta laskettuna. Saatu seos muotoiltiin paperiksi Fourdrinier-paperikoneessa 15, ja määritettiin kuivassa paperissa olevan saven paino ja paperin suhteellinen puhkaisulujuus. Saven paino-prosenttimäärä paperissa oli 27 %, ja kuivien raaka-aineiden (saven ja selluloosakuitujen) jokaista 100 g oli 1,36 g tärkkelystä liittyneenä savitäyteaineeseen, siis yhteensä 2,71 g tärkkelystä. Paperin suhteellinen puhkaisulujuus oli 88 %. Vertailevana yhteenvetona esitettäköön, että

1) paperi, jossa oli sama painoprosenttimäärä savea, mutta joka oli valmistettu soveltamalla esimerkin 1 A mukaista menetelmää

(1,35 g tärkkelystä/100 g kuivia raaka-aineita, oli suhteellinen puhkaisulujuus 63 %, ja että

2) paperilla, jossa oli sama painoprosenttimäärä savea, mutta joka oli valmistettu esimerkin 1 B mukaisella tavalla (1,46 g tärkkelystä/100 g kuivia raaka-aineita), oli suhteellinen puhkaisulujuus 31 %, että

3) paperilla, jossa oli sama painoprosenttimäärä savea, mutta joka oli valmistettu soveltamalla esimerkin 1 D mukaista menetelmää, (ei-tärkkelystä), oli suhteellinen puhkaisulujuus 38 %, ja että

4) paperilla, jossa oli sama painoprosenttimäärä savea, ja joka oli valmistettu soveltamalla esimerkin 1 A mukaista menetelmää, mutta käyttämällä enemmän tärkkelystä (2,80 g tärkkelystä/100 g kuivia raaka-aineita), oli suhteellinen puhkaisulujuus 68 %.

Esimerkki 4

Vesisuspensioon, jossa oli 2 paino-% selluloosakuituja, jotka oli saatu holanteroimalla ja raffinoimalla valkaistua sulfiittimassaa, sekoitettiin sekoittimella varustetussa säiliössä 1,5 paino-%, kuivien kuitujen painosta, lujitettua hartsiliisteriä ja 3,2 paino-% jauhettua alumiinisulfaattia. Liisteröityjen kuitujen suspensio siirrettiin tämän jälkeen toiseen säiliöön, jossa suspensioon sekoitettiin sen kolminkertainen painomäärä vettä siten, että suspensiossa oli 0,5 paino-% kuituja.

Kolmannessa sekoittimella varustetussa säiliössä sekoitettiin yhteen vettä, höytelömaisessä tilassa olevaa posliinisavi-täyteainetta A ja kationista tärkkelystä. (Posliinisavi-täyteaineen A hiukkaskoon jakautuma oli sellainen, että 31 paino-% oli hiukkasia, joiden ekvivalenttinen halkaisija (e.s.d) oli suurempi kuin 10 μ m, 13 paino-% oli hiukkasia, joiden e.s.d. oli pienempi kuin 3 μ m, ja 7 paino-% oli hiukkasia, joiden e.s.d. oli pienempi kuin 1 μ m). Tärkkelystä lisättiin 5 paino-%, kuivan saveen painosta laskettuna.

Täyteaineen A ja tärkkelyksen muodostama höytelömainen seos johdettiin toiseen säiliöön, jossa se sekoitettiin määrättyssä suhteessa liisteröityjen selluloosakuitujen suspensioon, niin että valmiissa kuivassa paperissa saatiin tietty määrä posliinisavi-täyteainetta. Saatu seos johdettiin sitten Fourdrinier-paperikoneen painelaatikoon, jossa paperiraina muotoiltiin viiralla, valutettiin ja kuivattiin lämmössä. Samankaltaisella tavalla valmistettiin

posliinisaven ja tärkkelyksen ja liisteröityjen kuitujen toisia seoksia eri osamääriä käyttäen, ja muotoiltiin paperirainoiksi, valutettiin ja kuivattiin. Eri savimääriä sisältävän paperirainan näytteitä punnittiin kuivina ja poltettiin, ja tuhkan painoa käytettiin kuivina ja poltettiin, ja tuhkan painoa käytettiin kuivassa paperissa olevan saven prosenttimääräisen osuuden laskemiseksi, kun oli otettu huomioon saven palamishäviöt. Jokaisen paperin muita näytteitä kokeiltiin puhkaisulujuuteen nähden soveltamalla julkaisussa TAPPI-Standard T 403-/s-74 selitettyä koetta.

Suoritettiin toinen sarja samankaltaisia kokeita käyttämällä toisenlaista posliinisavi-täyteainetta B, jonka hiukkaskoon jakautuma oli sellainen, että 25 paino-% oli hiukkasia, joiden e.s.d. oli suurempi kuin 10 μ m, 23 paino-% oli hiukkasia, joiden e.s.d. oli pienempi kuin 2 μ m, ja 18 paino-% oli hiukkasia, joiden e.s.d. oli pienempi kuin 1 μ m. Täyteainetta B sekoitettiin 5 paino-%, kuivan saven painosta laskettuna, samaan kationiseen tärkkelykseen samalla tavoin kuin edellä on selitetty.

Suoritettiin muita koesarjoja käyttämällä posliinisavi-täyteaineita A ja B mutta ei mitään kationista tärkkelystä. Näiden molempien täyteaineiden vesisuspensioita sekoitettiin suoraan kuitujen, hartsiliisterin ja alumiinisulfaatin suspensioon, ja paperirainoja muotoiltiin ja kokeiltiin samalla tavoin kuin edellä.

Täyteainetta sisältävän paperin ja täyteaineen painoprosenttimäärä merkittiin joka tapauksessa tämän paperin suhteellisen puhkaisulujuuden funktiona, joka lausuttiin prosentteina sellaisen paperiarkin suhteellisesta puhkaisulujuudesta, joka oli valmistettu samasta kuitumassasta, mutta jossa ei ollut mitään täyteainetta. Suhteellinen puhkaisulujuus on puhkaisulujuus jaettuna paperin yksikköpinta-alan painolla. Prosenttimääräiset suhteelliset puhkaisulujuudet vastaavat täyteainepitoisuuksia 10, 15, 20, 25 ja 30 paino-%, luetuna jokaisen koesarjan käyrästä.

Saadut tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa III:

Taulukko III

Paino-% täyte- ainetta (kuivien raaka- aineiden painosta)	Paino-% tärkkelystä kuivista- raaka- aineista	Suhteellinen puhkaisulujuus, %			
		Käsitelty kationisella tärkkelyksellä		Käsittelemätöntä	
		Täyteainetta A	Täyteainetta B	Täyte- ainetta A	Täyteainetta B
10	0,5	95	91	76	74
15	0,75	88	82	66	63
20	1,0	81	74	57	53
25	1,25	74	65	50	45

Nämä tulokset osoittavat, että käyttämällä täyteainetta, joita on käsitelty kationisella tärkkelyksellä ennen sekoittamista selluloosakuituihin, saadaan papereita, joilla on huomattavasti suurempi puhkaisulujuus kuin papereilla, jotka sisältävät käsittelemättömiä täyteaineita ekvivalenttisin määrin, ja että lisäksi sellainen käsitelty posliinisavitäyteaine, joka sisältää pienen osamäärän hienoja hiukkasia, edelleen huomattavasti ja yllätyksellisesti parantaa puhkaisulujuutta, verrattuna tapaukseen, jossa käytetään käsiteltyä tavanomaista posliinisavitäyteainetta.

Esimerkki 5

Esimerkissä 1 selitetyllä tavalla valmistettiin vesisuspensio, jossa oli 0,5 paino-% liisteröityjä selluloosakuituja, jotka olivat kotoisin valkaistusta sulfiittimassasta. Vettä höytelöityneessä tilassa olevaa posliinisavi-täyteainetta ja tertiäärisiä amiiniryhmiä sisältävää kationista tärkkelystä sekoitettiin yhteen astias-
sa, jonka sisähalkaisija oli noin 25,4 cm, ja jossa oli potkuri-
turpiini, jonka halkaisija oli 12,7 cm. Savena ja kationisena tärkkelyksenä käytettiin samoja tuotteita kuin esimerkissä 1, ja tärkkelystä lisättiin 5 paino-%, laskettu kuivan saven painosta. Turpiinia pyöritettiin 5 minuuttia nopeudella 1500 kierr./min., jolloin todettiin, että täten aikaansaatu leikkuurasitus oli riittävä, jotta pääasiallisesti koko seos läpäisisi 200 mesh'in seulan. Höytelöitymis-
seos sekoitettiin sitten liisteröityjen kuitujen suspensioon

eri osamäärin, niin että valmiissa kuivassa paperissa saatiin viisi eri savitäyteaineen pitoisuutta. Pidettiin huoli siitä, että seokseen kohdistettu leikkuurasitus ei ollut suurempi kuin saven ja tärkkelyksen seoksen valmistuksen yhteydessä käytetty leikkuurasitus. Jokaista eri savipitoisuutta varten muotoiltiin paperiraina Fourdrinier-paperikoneen viiralla, minkä jälkeen raina valutettiin ja kuivattiin lämmössä. Savitäyteaineen jokaista eri pitoisuutta varten kokeiltiin rainan näytteitä kuivassa paperissa olevan saven paino-prosenttimäärän ja paperin puhkaisulujuuden määrittämiseksi, kuten esimerkissä 1 on selitetty.

Tämän jälkeen koe toistettiin, paitsi että savi ja kationinen tärkkelys sekoitettiin käsin sekoittamalla, niin että kohdistettiin minimileikkuurasitus, ja liisteröityjen kuitujen suspensio sekoitettiin samalla tavoin saven ja tärkkelyksen seokseen. Yritettäessä kaataa saven ja tärkkelyksen vesiseos 200 mesh'in seulan läpi, todettiin, että huomattava osa jäi seulalle. Seoksesta muotoillut paperirainat osoittautuivat silmin tarkastettaessa ala-arvoisiksi, johon paperin epätasaisuudesta dispergoitumattoman täyteaineen muodostamien kimpaleiden takia.

Koe toistettiin jälleen, paitsi että savi ja kationinen tärkkelys sekoitettiin potkuriturpiinin avulla 5 minuuttia, mutta nopeudella 7000 kierr./min. Muodostunut seos läpäisi sekä 200 mesh'in seulan että myös pääasiallisesti kokonaan 300 mesh'in seulan (nimellisaukko 53 μ m), ja oli selvää, että saven ja tärkkelyksen muodostaman seoksen karkeus oli vain vähän jos ollenkaan suurempi kuin käsittelemättömän savitäyteaineen karkeus. Saven jokaista pitoisuutta varten muotoiltiin Fourdrinier-paperikoneen viiralla paperiraina, joka valutettiin ja kuivattiin lämmössä. Tämän jälkeen jokaista savipitoisuutta varten kokeiltiin rainan näytteitä kuivassa paperissa olevan saven prosenttimäärän ja paperin puhkaisulujuuden määrittämiseksi.

Lopuksi koe toistettiin vielä kerran vertailun vuoksi, paitsi että mitään kationista tärkkelystä ei lisätty. Jokaista savipitoisuutta varten muotoiltiin Fourdrinier-paperikoneen viiralla paperiraina, joka sitten valutettiin ja kuivattiin lämmössä. Saven jokaista pitoisuutta vastaavan rainan näytteitä kokeiltiin kuivassa paperissa olevan saven painoprosenttimäärän ja paperin puhkaisulujuuden määrittämiseksi.

Saadut tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa IV. Jokaisessa tapauksessa puhkaisulujuuden lukuarvot lausuttiin prosentteina sellaisen liisteröidyn paperirainan puhkaisulujuudesta, jossa ei ollut mitään täyteainetta eikä mitään tärkkelystä, ja saadut suhteelliset puhkaisulujuudet merkittiin graafisesti rainassa olevan saven painoprocenttimäärän funktiona. Saaduista käyristä todettiin jokaista paperipanosta varten ne suhteelliset puhkaisulujuudet, jotka sisälsivät 5, 10, 15, 20 ja 25 paino-% suuruisia savipitoisuuksia.

Taulukko IV

Paino-% savitäyteainetta	5	10	15	20	25
Suhteelliset puhkaisulujuudet					
Pieni leikkuurasitus	Paperia ei voida hyväksyä				
Kohtuullinen leikkuurasitus	95	89	83	77	70
Suuri leikkuurasitus	94	87	80	71	62
Ei mitään tärkkelystä	84	71	61	51	42

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä paperin tai kartongin valmistamiseksi paperimassasta, joka sisältää vettä, selluloosakuituja, kaoliniittista savitäyteainetta ja kationista tärkkelystä, t u n n e t t u siitä, että sekoitetaan kationisen tärkkelyksen vesiliuosta tai -dispersiota kaoliniittisen savitäyteaineen vesisuspensioon tärkkelys- ja savitäyteainehöytäleitä sisältävän seoksen muodostamiseksi, jonka jälkeen saatu seos lisätään vesipitoiseen selluloosakuituja sisältävään massaan paperimassan muodostamiseksi, joka sisältää tärkkelys- ja savitäyteainehöytäleitä sekä selluloosakuituja, jolloin leikkausrasitus ja leikkausrasitusaika, jota sovelletaan höytäleisiin seoksen ja paperimassan muodostamisen aikana, on sellainen, että höytäleiden koko pienenee niin paljon, että pääasiallisesti kaikki läpäisevät 2 mesh'in seulan (nimellisaukko 76 μm) mutta ei niin paljon, että pääasiallisesti kaikki läpäisevät 300 mesh'in seulan (nimellisaukko 53 μm).

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kationinen tärkkelys sisältää primäärisiä, sekundäärisiä tai tertiäärisiä amiiniryhmiä tai kvaternäärisiä ammoniumryhmiä.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kationisen tärkkelyksen tyypipitoisuus on 0,1-0,25 paino-%.

4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaoliniittinen savitäyteaine sisältää enintään 18 paino-% hiukkasia, joiden ekvivalenttinen pallohalkaisija on pienempi kuin 2 μm , ja enintään 10 paino-% hiukkasia, joiden ekvivalenttinen pallohalkaisija on pienempi kuin 1 μm .

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaoliniittinen savitäyteaine sisältää enintään 15 paino-% hiukkasia, joiden ekvivalenttinen pallohalkaisija on pienempi kuin 2 μm .

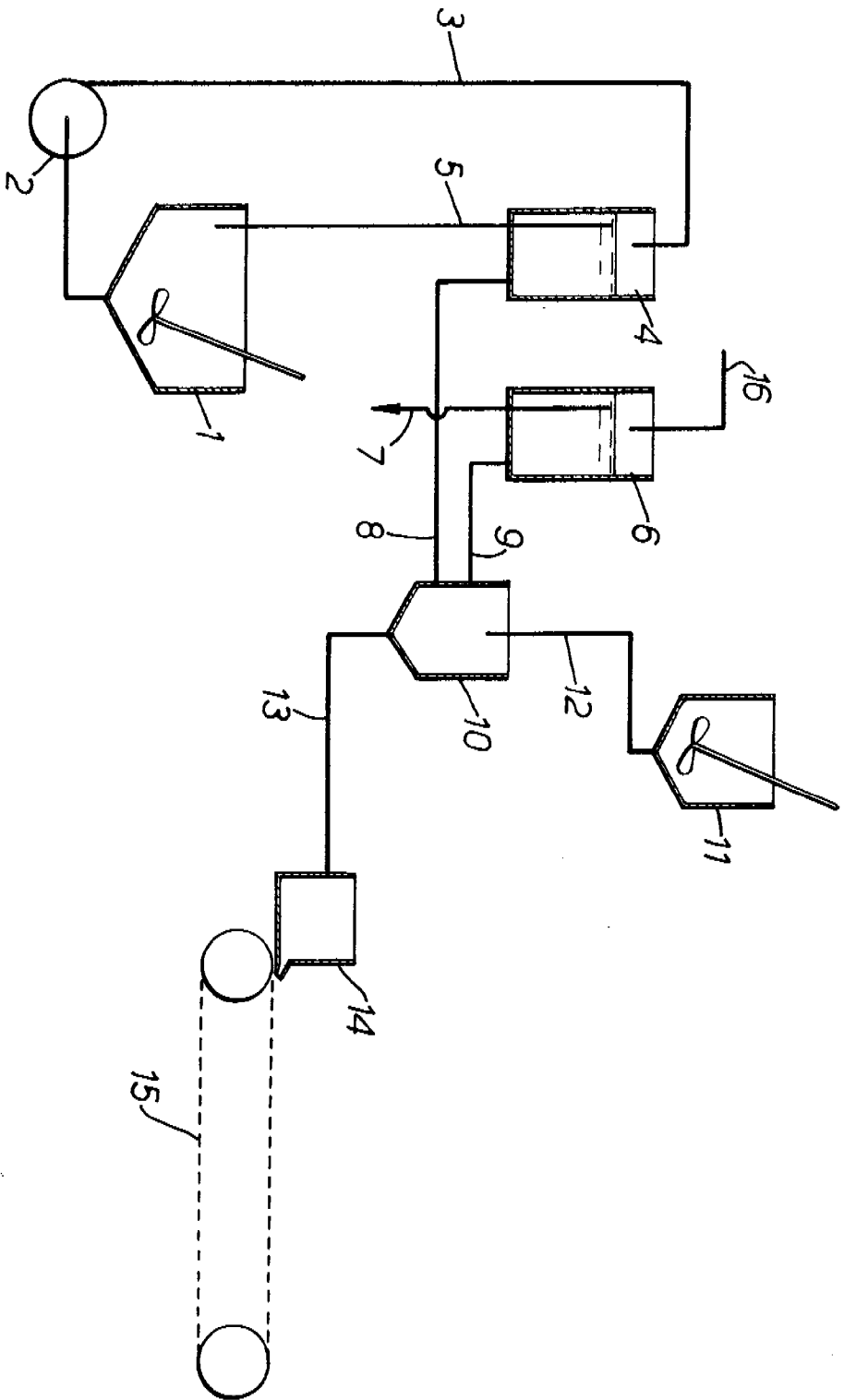
6. Patenttivaatimuksen 1, 2, 3, 4 tai 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kationista tärkkelystä sekoitetaan selluloosakuitujen vesisuspensioon ennen kuin tähän suspensioon lisätään kaoliniittisen savitäyteaineen ja kationisen tärkkelyksen vesisuspension seos.

7. Patenttivaatimuksen 1, 2, 3, 4, 5 tai 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että seos sisältää vähintään 2 paino-% kationista tärkkelystä, laskettuna kuivan kaoliniittisen savitäyteaineen määrästä.

8. Patenttivaatimuksen 1, 2, 3, 4, 5, 6 tai 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että paperimassassa olevan kationisen tärkkelyksen määrä on 0,5-5,0 g/100 g kaoliniittista savitäyteainetta ja selluloosakuituja.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av papper eller kartong från en pappersmassa, som innehåller vatten, cellulosafibrer, kaolinitiskt lerfyllmedel och katjonisk stärkelse, k ä n n e t e c k n a t därav, att man blandar en vattenlösning eller -suspension av katjonisk stärkelse med en vattensuspension av kaolinitiskt lerfyllmedel för bildande av en blandning innehållande stärkelse- och lerfyllmedelsflockar, varefter den erhållna blandningen sättes till en vattenhaltig massa innehållande cellulosafibrer för bildande av en pappersmassa, som innehåller stärkelse- och lerfyllmedelsflockar samt cellulosafibrer, varvid skärbelastningen och skärbelastningstiden, som tillämpas på flockarna under bildandet av blandningen och pappersmassan, är sådan, att storleken av flockarna minskar så mycket, att huvudsakligen alla passerar genom en 200 mesh sikt (nominell öppning 76 μm) men ej så mycket att huvudsakligen alla passerar genom en 300 mesh sikt (nominell öppning 53 μm).
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den katjoniska stärkelsen innehåller primära, sekundära eller tertiära amingrupper eller kvartära ammoniumgrupper.
3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att den katjoniska stärkelsens kvävehalt är 0,1-0,25 vikt-%.
4. Förfarande enligt patentkravet 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att det kaolinitiska lerfyllmedlet innehåller högst 18 vikt-% partiklar med en ekvivalent sfärisk diameter, som är mindre än 2 μm , och högst 10 vikt-% partiklar med en ekvivalent sfärisk diameter, som är mindre 1 μm .
5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att det kaolinitiska lerfyllmedlet innehåller högst 15 vikt-% av partiklar med en ekvivalent sfärisk diameter, som är mindre än 2 μm .
6. Förfarande enligt patentkravet 1, 2, 3, 4 eller 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att man blandar katjonisk stärkelse med vattensuspensionen av cellulosafibrer innan man till denna suspension sätter vattensuspensionsblandningen av det kaolinitiska lerfyllmedlet och den katjoniska stärkelsen.
7. Förfarande enligt patentkravet 1, 2, 3, 4, 5 eller 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att blandningen innehåller minst 2 vikt-% katjonisk stärkelse, beräknat på mängden torrt kaolinitiskt lerfyllmedel.
8. Förfarande enligt patentkravet 1, 2, 3, 4, 5, 6 eller 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att mängden katjonisk stärkelse i pappersmassan är 0,5-5,0 g/100 g kaolinitiskt lerfyllmedel och cellulosafibrer.



Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

3491/73 (D21H)

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien P 1.163.955 (D21H 3/78)

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige P 209572 (5502), K 301414 ja 388884 (D21H 3/78)Saksa - BRD - Tyskland K 2516097 (D21H 3/78)

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA P 3342732 (210-54)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

- 1) Hoyer, D.: Handbuch der Karton- und Pappenherstellung, 1973, pp 35 ja 43
- 2) Wochenblatt für Papierfabrikation, 23/24, 1976, p 903, palsta 2, 2. kpl (Stoutjesdijk, P. G. und Smit, G.: Die Heutige Rolle von Stärke im Strich)

17.11.80 A.S.

Allekirjoitus