

ÖZET**Yumaklaşmış Dolgu Maddesi Parçacıklarının Hazırlanması İçin Bir İşlem**

Bu buluş, yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarının hazırlanması için bir işlem, söz konusu işlemde elde edilen yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıkları ve bunların 5 kullanımının yanı sıra söz konusu yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarını içeren ürünlere ilişkindir.

İSTEMLER

- 1) Yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarının hazırlanması için şu adımları içeren bir işlem
- 5 a) her biri en az bir dolgu maddesi içeren en az iki sulu süspansiyon sağlama ki şunlarla **karakterize edilmektedir**
- i) birinci sulu süspansiyon S1 en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A'yı içerir ve
- ii) ikinci sulu süspansiyon S2 yumaklaştırma katkı maddesi A'dan farklı olan en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B'yi içerir ve
- 10 iii) birinci sulu süspansiyon S1 ile ikinci sulu süspansiyon S2'nin içindeki en az bir dolgu maddesi farklıdır ve
- b) yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarının bir sulu süspansiyonunu SM oluşturmak amacıyla a) adımı sağlanan en az iki sulu süspansiyonu bir araya getirerek birleştirme ki burada birinci sulu süspansiyon ile ikinci sulu süspansiyonun içindeki en az bir dolgu maddesinin kütle oranı S1:S2, 1:100 ile 15 100:1 arasındadır,
- işlem b) adımının birinci sulu süspansiyon S1 ile ikinci sulu süspansiyon S2'yi aynı anda bir araya getirerek gerçekleştirilmesiyle **karakterize edilmektedir.**
- 2) İstem 1'e göre bir işlem olup bu işlem birinci sulu süspansiyon S1'in ve/veya ikinci sulu süspansiyon S2'nin ve/veya sulu süspansiyon SM'nin Brookfield viskozitesinin 25 °C'de 20 5 000 mPa·s'tan daha düşük, tercihen 25 °C'de 1 000 mPa·s'tan daha düşük ve daha tercihen 25 °C'de 10 ile 200 mPa·s arasında olmasıyla **karakterize edilmektedir.**
- 3) Önceki istemlerden herhangi birine göre bir işlem olup bu işlem en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A'nın, katyonik nişasta, poliaminler, polietileniminler, 25 poliakrilamidler, katyonik amin amid, epiklorohidrin reçineleri, polidialildimetilamonyum klorür, katyonik guar ve/veya bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilen bir katyonik polimer olmasıyla, tercihen en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A'nın katyonik nişasta olmasıyla **karakterize edilmektedir.**

- 4) Önceki istemlerden herhangi birine göre bir işlem olup bu işlem en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B'nin, karboksimetil selüloz, anyonik nişasta, anyonik guar, anyonik ksantan sakızı ve/veya bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilen bir anyonik polimer olmasıyla, tercihen en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B'nin anyonik karboksimetil selüloz olmasıyla **karakterize edilmektedir.**
- 5) Önceki istemlerden herhangi birine göre bir işlem olup bu işlem sulu süspansiyon SM'nin b) işlem adımı sırasında ve/veya sonrasında, tercihen farklı kesme hızlarında en az iki adımda ve daha tercihen farklı kesme hızlarında en az iki adımda kesilmesiyle **karakterize edilmektedir**, burada birinci kesme hızı ikinci kesme hızından daha düşüktür.
- 6) Önceki istemlerden herhangi birine göre bir işlem olup bu işlem en az bir dolgu maddesinin öğütülmüş kalsiyum karbonat, çöktürülmüş kalsiyum karbonat, değiştirilmiş kalsiyum karbonat gibi kalsiyum karbonat içeren bir malzeme, talk, kil, dolomit, mermer, titanyum dioksit, kaolin, silika, alümin, mika, alüminyum trihidrat, magnezyum hidroksit, plastik pigmentler, bir organik dolgu maddesi ve bir inorganik kimyasal bileşim içeren bir hibrit malzeme ve bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilmesiyle, tercihen en az bir dolgu maddesinin çöktürülmüş kalsiyum karbonat olmasıyla **karakterize edilmektedir.**
- 7) Önceki istemlerden herhangi birine göre bir işlem olup bu işlem birinci sulu süspansiyon S1'in içindeki en az bir dolgu maddesi ile ikinci sulu süspansiyon S2'nin içindeki en az bir dolgu maddesinin farklı olmasıyla ve en az bir dolgu maddesinin, öğütülmüş kalsiyum karbonat, çöktürülmüş kalsiyum karbonat, değiştirilmiş kalsiyum karbonat gibi kalsiyum karbonat içeren bir malzeme, talk, kil, dolomit, mermer, titanyum dioksit, kaolin, silika, alümin, mika, alüminyum trihidrat, magnezyum hidroksit, plastik pigmentler ve bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilmesiyle, tercihen birinci süspansiyon S1'in içindeki dolgu maddesinin öğütülmüş kalsiyum karbonat olması ve ikinci süspansiyon S2'nin içindeki dolgu maddesinin çöktürülmüş kalsiyum karbonat ve/veya kil arasından seçilmesiyle **karakterize edilmektedir.**

- 8) Önceki istemlerden herhangi birine göre bir işlem olup bu işlem birinci sulu süspansiyon S1'in içindeki en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A'nın içeriğinin, birinci sulu süspansiyon S1'in toplam ağırlığına göre %0,001 ile 20 wt. arasında, daha tercihen %0,5 ile 10 wt. arasında ve en fazla tercihen %3 ile 5 wt. arasında olmasıyla
5 ve/veya ikinci sulu süspansiyon S2'nin içindeki en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B'nin içeriğinin, ikinci sulu süspansiyon S2'nin toplam ağırlığına göre %0,001 ile 20 wt. arasında, daha tercihen %0,1 ile 10 wt. arasında ve en fazla tercihen %0,2 ile 0,8 wt. arasında olmasıyla **karakterize edilmektedir.**
- 9) Önceki istemlerden herhangi birine göre bir işlem olup bu işlem birinci sulu süspansiyon S1'in içindeki en az bir dolgu maddesinin içeriğinin, birinci sulu süspansiyon S1'in toplam ağırlığına göre %1 ile 85 wt. arasında, tercihen %15 ile 65 wt. arasında ve en fazla tercihen %10 ile 40 wt. arasında olmasıyla **karakterize edilmektedir.**
10
- ikinci sulu süspansiyon S2'nin içindeki en az bir dolgu maddesinin içeriği, ikinci sulu süspansiyon S2'nin toplam ağırlığına göre %1 ile 85 wt. arasında, tercihen %15 ile 65 wt. arasında ve en fazla tercihen %10 ile 40 wt. arasındadır.
15
- 10) Önceki istemlerden herhangi birine göre bir işlem olup bu işlem birinci sulu süspansiyon ile ikinci sulu süspansiyonun içindeki en az bir dolgu maddesinin kütle oranı S1:S2'nin 99:1 ile 1:99 arasında, tercihen 95:15 ile 5:85 arasında, en fazla tercihen 70:30 ile 30:70 arasında olmasıyla **karakterize edilmektedir.**
20
- 11) Önceki istemlerden herhangi birine göre bir işlem olup bu işlem, b) işlem adımından sonra elde edilen sulu süspansiyon SM'nin katı içeriğinin, sulu süspansiyon SM'nin toplam ağırlığına göre %1 ile 75 wt. arasında, tercihen %2 ile 60 wt. arasında ve en fazla tercihen %5 ile 35 wt. arasında olmasıyla **karakterize edilmektedir.**
- 12) Bir keçenin hazırlanması için İstem 1 ile 11 arasındakilerden herhangi birine göre işlemin a) ve b) adımlarını içeren bir işlem olup bu işlem b) işlem adımından sonra elde edilen yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarının sulu süspansiyonu SM'nin ilave bir c) adımında sentetik ve/veya doğal liflerle birleştirilmesiyle ve elde edilen süspansiyon
25

SMF'nin bir keçe elde etmek amacıyla d) susuzlaştırma adımın tabi tutulmasıyla **karakterize edilmektedir.**

- 13) İstem 12'ye göre bir işlem olup bu işlem d) susuzlaştırma adımının bir elek üzerinde, tercihen bir kâğıt makinesinin hamur kasası aracılığıyla gerçekleştirilmesiyle **karakterize edilmektedir.**

- 14) Yumaklaşmış dolgu maddesi parçacığı süspansiyonu olup dolgu maddesi parçacıklarının tek doruklu parçacık büyüklüğü dağılımına ve $45\text{ }\mu\text{m}$ 'den daha düşük yarı yükseklikteki tam genişlik (FWHM) olarak ifade edilen bir hacim tanımlı parçacık büyüklüğü çok dağılımlılığına ve 5 ile $50\text{ }\mu\text{m}$ aralığında bir hacimce belirlenen ortalama parçacık büyüklüğüne (d_{50}) sahip olmasıyla **karakterize edilmektedir.**

- 15) İstem 14'e göre bir yumaklaşmış dolgu maddesi parçacığı süspansiyonunun kâğıt kaplama ve/veya kâğıt yaş kısım uygulamalarında, tercihen yüksek dolgu maddesi yüklü kâğıt yaş kısım uygulamalarında ya da sigara kâğıdı için kullanımı.

TARİFNAME**Yumaklaşmış Dolgu Maddesi Parçacıklarının Hazırlanması İçin Bir İşlem****Açıklama**

5 Bu buluş, yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarının hazırlanması için bir işlem, söz konusu işlemde elde edilen yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıkları ve bunların kullanımının yanı sıra söz konusu yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarını içeren ürünlere ilişkindir.

10 Mineral maddeleri ve bağlayıcılar, boyalar, kâğıt ve plastik malzemeler gibi pek çok ürünün üretiminde kullanılmakta olan temel bileşenler arasındadır. Burada mineral maddeleri mekanik ve optik özelliklere katkıda bulunurken bağlayıcılar, genellikle lateks esaslı ve sulu süspansiyonlar veya dispersiyonlar halinde, üretilecek olan nihai ürünün ilgili bileşenleri için gerekli olan iç ve dış yapışkanlığı sağlar.

15 Mineral maddeleri ve bağlayıcıları ayrı ayrı işlemenin lojistik zorluklarından kaçınmak ve ayrıca mineral maddeleri ve bağlayıcıların karşılaştırılabilir karışımlarında gelişen istenmeyen fiziksel ve kimyasal etkileşimleri önlemek amacıyla, kendiliğinden bağlanan pigment parçacıkları geliştirilmiştir ve endüstri tarafından bilinmektedir. Bu bağlamda, hem mineral maddesinin hem de bağlayıcının özelliklerine sahip olan kendiliğinden bağlanan pigment parçacıkları, çeşitli uygulamalarda doğrudan uygulanabilmektedir. Kendiliğinden bağlanan pigment parçacıkları olarak adlandırılan bu benzersiz ürün, 20 birbirine çok iyi şekilde bağlanan mineral maddesi ve bağlayıcıdan oluşan, belirgin katı parçacıkları ifade etmektedir. İç yapışma kuvvetleri kendiliğinden bağlanan pigment parçacıklarına mükemmel mekanik kararlılık sağlayacak niteliktedir.

25 Kendiliğinden bağlanan pigment parçacıkları, kalsiyum karbonat içeren mineral maddelerinden, örneğin yaygın olarak bağlayıcı varlığında mineral maddelerinin öğütülmesinin en az bir adımını uygulayan bir işlemle hazırlanan doğal mineral pigment maddelerinden üretilebilirler. Öğütme parçacık boyutunda bir azalmaya yol açan bir işlem anlamına gelir, yani kendiliğinden bağlanan pigment parçacıklarındaki mineral maddeleri, onları üretmek için kullanılan başlangıçtaki mineral maddesinden daha küçük bir çapa sahiptir. Bu tür kendiliğinden bağlanan pigment parçacıkları WO2006/008657, WO

2006/128814 ve WO 2008/139292 dâhil olmak üzere birçok belgede tarif edilmiştir. Kendiliğinden bağlanan pigment parçacıklarını hazırlamak için işlemler aynı zamanda EP 2 505 614 A1, EP 2 505 615 A1, EP 2 565 237 A1, EP 2 565 236 A1, EP 2 662 416 A1, EP 2 379 649 A1, EP 2 662 417 A1 ve EP 2 662 419 A1'den de bilinmektedir. EP 1 747 252 A1 yüzeyi

5 değiştirilmiş inorganik dolgu maddelerinin üretilmesi için bir yöneme ilişkindir.

Teknikte bilinen, kendiliğinden bağlanan mineral pigment parçacıkları hazırlamaya yönelik işlemler, genellikle düşük katı içeriğe sahip süspansiyonların hazırlanması ya da birlikte öğütülmesiyle sınırlıdır. Bununla birlikte, düşük katı içerikli süspansiyonların hazırlanması, elde edilen öğütülmüş ürünün daha ileri işleme için diğer tesislere sevk edilmeden önce

10 yoğunlaştırılmasının gerekmesi dezavantajına sahiptir. Zaman ve enerji harcayan yoğunlaştırma adımı sırasında, sıklıkla polimerik bağlayıcının istenmeyen kaybı gözlenmektedir ve ek olarak istenmeyen topaklar oluşmaktadır. Dahası, bilinen işlemler genellikle öğütülmüş süspansiyonun sulu safhasının yüksek bir toplam organik içeriğine sahip bir süspansiyona yol açmaktadır. Üstelik bununla birlikte, dağıtıcıların diğerlerine

15 ilaveten eklenmesi, birlikte öğütme sırasında bağlayıcının parçacıkların yüzeyine tutunmasını etkilemektedir.

Bu tür kendiliğinden bağlanan pigment parçacıklarından yapılmış kâğıtlar ve kâğıt kaplamalarının mekanik ve optik özellikleri üzerinde sıklıkla önemli bir etkiye sahip olan bir başka problem, lifler ve bu tür kendiliğinden bağlanan pigment parçacıkları arasındaki

20 bağlanma ile ilgili olarak karşımıza çıkmaktadır. Kendiliğinden bağlanan pigment parçacık süspansiyonları genellikle ilgili nihai ürünlerin mekanik ve optik özelliklerini azaltır. Bunun bir nedeni, kendiliğinden bağlanan pigment parçacıklarının, kâğıdın içindeki lifler ile kendiliğinden bağlanan pigment parçacıkları arasındaki etkileşimi engelleyebilen şekli olabilir. Bu nedenle, iyi ayarlanmış mekanik ve optik özelliklere sahip kâğıt ürünleri

25 üretmek için, kendiliğinden bağlanan pigment parçacıkları ve kâğıdın içindeki liflerin etkileşim sınırları en uygun hale getirilmelidir.

Ayrıca, kâğıt içindeki ağaç liflerinin miktarını azaltmaya olanak sağlamaları nedeniyle kâğıt içinde yüksek dolgu maddesi seviyeleri arzu edilmektedir. Dahası, yüksek dolgu maddesi içeriğine sahip kâğıtlar daha hızlı kurur ve bunun bir sonucu olarak kâğıt makinesi daha

30 hızlı çalışabilir. Sonuç olarak, yüksek seviyelerde dolgu maddesinin eklenmesi kâğıt üretim

maliyetlerini azaltabilir ve doğal kaynakları koruyabilir. Ancak, bu gibi yüksek dolgu maddesi seviyeleri genellikle kalan lifler arasındaki temas alanını azaltır. Sonuç olarak, standart altı bir şekle sahip yüksek miktarlarda dolgu maddesini tutmak, kâğıt makineleri, tutkallama presleri, kaplayıcılar, sarıcılar, baskı presleri, baskı makinalarında veya fotokopi makinelerinde daha kolay kırılabilen zayıf bir yaprak oluşturur.

US 5,611,890 A selülozik olmayan parçacıklı bir dolgu maddesi ihtiva eden kuvvetli, yumuşak dolgulu bir ince kâğıda ilişkindir ki burada söz konusu dolgu maddesi %5 ile 50 wt. arasında söz konusu ince kâğıdı içerir. WO 03/087472 A1 şişmiş nişasta Lateks bileşimlerinin hazırlanmasını ve söz konusu bileşimlerin bir dolgu süspansiyonuna ilave edilmesini içeren bir dolgu maddesi işlemini açıklamaktadır. Kâğıt yapımı sırasında bu işlenmiş dolgu maddelerinin kullanımı dolgu maddesi tutulumunu artırır ve dolgulu kâğıtlar üretir, burada dolgu maddesinin ilave edilmesi mukavemet özellikleri üzerinde sadece küçük bir olumsuz etkiye sahiptir. Bir katyonik polimer ile yüzey işlemi görmüş bir kâğıt yapımı dolgu maddesi CA 2,037,525 A1'de tarif edilmektedir. TAPPI Journal 2005, sayı 4(2)'de Zhao ve ark.'nın "nişasta ile değiştirilmiş çöktürülmüş kalsiyum karbonat dolgu maddesi kullanılarak kâğıt özelliklerinin iyileştirilmesi" makalesi, mısır ve patates ham nişastaları ile değiştirilmiş olan ticari çöktürülmüş kalsiyum karbonat dolgu maddeleri ile ilgilidir. Bu değiştirilmiş dolgu maddeleri, yüksek dolgu maddesi içerikli kâğıtların mukavemetini arttırmak amacıyla kâğıt yapımı dolgu maddeleri olarak kullanılmıştır.

Aynı zamanda kâğıt yapımında önceden yumaklaştırılmış dolgu maddesi bileşimlerinin kullanılması da önerilmiştir. Bu tür önceden yumaklaştırılmış dolgu maddesi bileşimlerinde dolgu maddesine, sulu süspansiyon içerisinde durumu ve bazı durumlarda dolgu maddesinin etkili parçacık büyüklüğünü değiştiren bir yumaklaştırıcı eşlik eder. Bu tür bileşimler iyi mukavemet ve optik özellikler korunurken kâğıt içine daha yüksek dolgu maddesi yüklemelerine olanak sağlayacak şekilde kâğıt lifleri üzerine yumaklaşmak için artırılmış kabiliyete sahip olabilir. Kâğıt yapımı işlemlerinde kullanılmak üzere yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarının kararlı dispersiyonlarını hazırlama yöntemleri WO 2014/070488 A1, WO 2013/158811 A1, WO 2010/126712 A1 ve WO 2009/036271 A1'de açıklanmıştır. WO 2013/107933 A1 yumaklar içeren önceden işlenmiş bir dolgu maddesi dispersiyonunun kullanımını içeren, kâğıt üretmeye yönelik bir işleme ilişkindir.

JPS6461588 A kâğıt hamuru içeren bir kalsiyum karbonata bir katyonik polimerik yumaklaştırıcı ilave etme, bir bentonit karışımını bir anyonik polimerle bulamaç haline dönüştürme ve elde edilen bulamacı kâğıt hamuruna ilave etme adımlarını içeren, yumaklaşmış dolgu maddesinin hazırlanmasına yönelik bir işlemi açıklamaktadır.

- 5 US 2013/0059949 A1 kâğıt yapımı işlemlerinde kullanım için yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarının bir kararlı dispersiyonunu hazırlamaya yönelik, dolgu maddesi parçacıklarının bir sulu dispersiyonuna birinci yumaklaştırma maddesinin ilave edilmesi ve ardından dispersiyona ikinci yumaklaştırma maddesinin ilave edilmesi öncesinde, eşzamanlı olarak ve/veya sonrasında mikroparçacıkların kullanımını içeren bir yönteme
- 10 ilişkindir.

EP 2 662 419 A1 kalsiyum karbonat içeren bir malzemenin bir sulu süspansiyonundan kendiliğinden bağlanan pigment parçacıklarının hazırlanmasına yönelik bir işlem ile ilgilidir ki burada bir anyonik bağlayıcı ve en az bir katyonik polimer, süspansiyon ile karıştırılır.

- Yukarıda belirtilenler göz önüne alındığında, kendiliğinden bağlanan pigment parçacık
- 15 üretim sürecinin geliştirilmesi uzman kişilerin ilgisinde kalmaktadır.

- Buna uygun olarak kendiliğinden bağlanan ve böylelikle kâğıt üretim işlemleri sırasında bir bağlayıcı varlığını gerektirmeyen dolgu maddesi parçacıkları sağlamak bu buluşun bir hedefidir. Kâğıtların ve kâğıt kaplamaların içindeki lifler ile kendiliğinden bağlanan dolgu maddesi parçacıkları arasındaki bağlanmayı geliştiren ve bu şekilde iyi ayarlanmış mekanik
- 20 ve optik özelliklere sahip olan kâğıt ürünlerinin veya keçe malzemelerin üretimine imkân veren kendiliğinden bağlanan dolgu maddesi parçacıkları sağlamak da arzu edilmektedir. Özellikle, kâğıt üretim işlemlerinde iyi bir tutunum gösteren ve büyük miktarlarda tutunum arttırıcı maddenin kullanılmasını önleyen dolgu maddesi parçacıkları sağlamak arzu edilmektedir.

- 25 Öğütmenin çok maliyet arttırıcı ve zaman alıcı bir adım olması nedeniyle, bu tür dolgu maddesi parçacıklarının yapımına yönelik olarak, mineral pigment parçacıklarının bağlayıcı ile birlikte öğütülmesinin gerekmediği bir işlem sağlamak özellikle arzu edilmektedir. Dahası dolgu maddesi parçacıklarının parçacık yapısı öğütme sırasında değişebilir ve dolayısıyla öğütmeden sonra mineral pigment parçacıklarının özellikleri farklı olabilir.

Ayrıca kâğıdın belirli özelliklerinin, ör. parlaklık, opaklık, hava geçirgenliği, hacim, basılabilirlik veya mekanik özellikler, kontrol edilmesine imkân veren, özel dolgu maddesi parçacıklarının üretimine yönelik bir işlem sağlamak arzu edilmektedir.

Yukarıda belirtilen ve diğer amaçlar, burada bağımsız istemlerde tanımlandığı şekilde ana
5 fikirle çözülmektedir.

Bu buluşun bir yönüne göre yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarının hazırlanması için bir işlem sağlanmaktadır ki bu işlem şu adımları içerir:

- a) her biri en az bir dolgu maddesi içeren en az iki sulu süspansiyon sağlama ki şunlarla karakterize edilmektedir
- 10 i) birinci sulu süspansiyon S1 en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A'yı içerir ve
- ii) ikinci sulu süspansiyon S2 yumaklaştırma katkı maddesi A'dan farklı olan en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B'yi içerir ve
- iii) birinci sulu süspansiyon S1 ile ikinci sulu süspansiyon S2'nin içindeki en az bir dolgu maddesi farklıdır ve
- 15 b) yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarının bir sulu süspansiyonunu SM oluşturmak amacıyla a) adımıyla sağlanan en az iki sulu süspansiyonu bir araya getirerek birleştirme ki burada birinci sulu süspansiyon ile ikinci sulu süspansiyonun içindeki en az bir dolgu maddesinin kütle oranı S1:S2, 1:100 ile 100:1 arasındadır,
- işlem b) adımının birinci sulu süspansiyon S1 ile ikinci sulu süspansiyon S2'yi aynı anda bir
20 araya getirerek gerçekleştirilmesiyle karakterize edilmektedir.

Bu buluşun başka bir yönüne göre, bir keçenin hazırlanması için bu buluşa göre olan işlemin a) ve b) adımlarını içeren bir işlem sağlanmakta olup bu işlem b) işlem adımından sonra elde edilen yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarının sulu süspansiyonu SM'nin ilave bir c) adımıyla sentetik ve/veya doğal liflerle birleştirilmesiyle ve elde edilen
25 süspansiyon SMF'nin bir keçe elde etmek amacıyla d) susuzlaştırma adımının tabi tutulmasıyla karakterize edilmektedir.

Bu buluşun yine başka bir yönüne göre, bir yumaklaşmış dolgu maddesi parçacığı süspansiyonu sağlanmaktadır ki dolgu maddesi parçacıklarının tek doruklu parçacık büyüklüğü dağılımına ve/veya 45 µm'den daha düşük yarı yükseklikteki tam genişlik (FWHM) olarak ifade edilen bir hacim tanımlı parçacık büyüklüğü çok dağılımlılığına ve/veya 5 ile 50 µm aralığında bir hacimce belirlenen ortalama parçacık büyüklüğüne (d_{50}) sahip olmasıyla karakterize edilmektedir.

Bu buluşun yine başka bir yönüne göre, bu buluşa göre olan bir yumaklaşmış dolgu maddesi parçacığı süspansiyonunun kâğıt kaplama ve/veya kâğıt yaş kısım uygulamalarında, tercihen yüksek dolgu maddesi yüklü kâğıt yaş kısım uygulamalarında ya da sigara kâğıdı için kullanımı sağlanmaktadır.

Bu buluşun avantajlı uygulamaları ilgili alt istemlerde tanımlanmıştır.

Başka bir uygulamaya göre birinci sulu süspansiyon S1'in ve/veya ikinci sulu süspansiyon S2'nin ve/veya sulu süspansiyon SM'nin Brookfield viskozitesi 25 °C'de 5 000 mPa·s'tan daha düşük, tercihen 25 °C'de 1 000 mPa·s'tan daha düşük ve daha tercihen 25 °C'de 10 ile 200 mPa·s arasındadır.

Bir uygulamaya göre en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A, katyonik nişasta, poliaminler, polietileniminler, poliakrilamidler, katyonik amin amid, epiklorohidrin reçineleri, polidiallildimetilamonyum klorür, katyonik guar ve/veya bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilen bir katyonik polimerdir, tercihen en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A katyonik nişastadır. Başka bir uygulamaya göre en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B, karboksimetil selüloz, anyonik nişasta, anyonik guar, anyonik ksantan sakızı ve/veya bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilen bir anyonik polimerdir, tercihen en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B anyonik karboksimetil selülozdur.

Bir uygulamaya göre sulu süspansiyon SM b) işlem adımı sırasında ve/veya sonrasında, tercihen farklı kesme hızlarında en az iki adımda ve daha tercihen farklı kesme hızlarında en az iki adımda kesilir, burada birinci kesme hızı ikinci kesme hızından daha düşüktür. Başka bir uygulamaya göre en az bir dolgu maddesi, öğütülmüş kalsiyum karbonat, çöktürülmüş kalsiyum karbonat, değiştirilmiş kalsiyum karbonat gibi kalsiyum karbonat

5 içeren bir malzeme, talk, kil, dolomit, mermer, titanyum dioksit, kaolin, silika, alümin, mika, alüminyum trihidrat, magnezyum hidroksit, plastik pigmentler, bir organik dolgu maddesi ve bir inorganik kimyasal bileşim içeren bir hibrit malzeme ve bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilir, tercihen en az bir dolgu maddesi çöktürülmüş kalsiyum karbonattır.

10 Bir uygulamaya göre birinci sulu süspansiyon S1'in içindeki en az bir dolgu maddesi ile ikinci sulu süspansiyon S2'nin içindeki en az bir dolgu maddesi farklıdır ve en az bir dolgu maddesi, öğütülmüş kalsiyum karbonat, çöktürülmüş kalsiyum karbonat, değiştirilmiş kalsiyum karbonat gibi kalsiyum karbonat içeren bir malzeme, talk, kil, dolomit, mermer, titanyum dioksit, kaolin, silika, alümin, mika, alüminyum trihidrat, magnezyum hidroksit, plastik pigmentler ve bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilir, tercihen birinci süspansiyon S1'in içindeki dolgu maddesi öğütülmüş kalsiyum karbonattır ve ikinci süspansiyon S2'nin içindeki dolgu maddesi çöktürülmüş kalsiyum karbonat ve/veya kil arasından seçilir.

15 Bir uygulamaya göre birinci sulu süspansiyon S1'in içindeki en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A'nın içeriği, birinci sulu süspansiyon S1'in toplam ağırlığına göre %0,001 ile 20 wt. arasında, daha tercihen %0,5 ile 10 wt. arasında ve en fazla tercihen %3 ile 5 wt. arasındadır ve/veya ikinci sulu süspansiyon S2'nin içindeki en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B'nin içeriği, ikinci sulu süspansiyon S2'nin toplam ağırlığına göre %0,001 ile 20 wt. arasında, daha tercihen %0,1 ile 10 wt. arasında ve en fazla tercihen %0,2 ile 0,8 wt. arasındadır. Başka bir uygulamaya göre birinci sulu süspansiyon S1'in içindeki en az bir dolgu maddesinin içeriği, birinci sulu süspansiyon S1'in toplam ağırlığına göre %1 ile 85 wt. arasında, tercihen %15 ile 65 wt. arasında ve en fazla tercihen %10 ile 40 wt. arasındadır ve ikinci sulu süspansiyon S2'nin içindeki en az bir dolgu maddesinin içeriği, 20 ikinci sulu süspansiyon S2'nin toplam ağırlığına göre %1 ile 85 wt. arasında, tercihen %15 ile 65 wt. arasında ve en fazla tercihen %10 ile 40 wt. arasındadır.

30 Bir uygulamaya göre birinci sulu süspansiyon ile ikinci sulu süspansiyonun içindeki en az bir dolgu maddesinin kütle oranı S1:S2, 99:1 ile 1:99 arasında, tercihen 95:15 ile 5:85 arasında, en fazla tercihen 70:30 ile 30:70 arasındadır. Başka bir uygulamaya göre b) işlem adımından sonra elde edilen sulu süspansiyon SM'nin katı içeriği, sulu süspansiyon SM'nin

toplam ağırlığına göre %1 ile 75 wt. arasında, tercihen %2 ile 60 wt. arasında ve en fazla tercihen %5 ile 35 wt. arasındadır.

Bir uygulamaya göre d) susuzlaştırma adımı bir elek üzerinde, tercihen bir kâğıt makinesinin hamur kasası aracılığıyla gerçekleştirilir.

- 5 Bu buluşun amacı için, aşağıdaki terimlerin aşağıdaki anlamlara sahip olduğu anlaşılmalıdır:

10 Bu buluşun anlamı içinde bir "süspansiyon" veya "bulamaç", suda çözünmeyen katı maddeler ile bir çözücü veya sıvı, tercihen su ve isteğe bağlı olarak ilave katkı maddeleri ihtiva eder ve genellikle büyük miktarda katı maddeler içerir ve bu nedenle oluşturulduğu sıvıdan daha akışmazdır ve daha yüksek yoğunluğa sahip olabilir.

Bu buluşun anlamı içinde bir "dolgu maddesi", doğal ya da sentetik bir pigment ya da bir mineral madde olabilir. Dahası dolgu maddesi, bir organik dolgu maddesi ve bir inorganik kimyasal bileşim içeren bir hibrit malzeme olabilir. Bu bileşikler, diğerlerinin yanı sıra EP 1 773 950 A2'de tarif edilmiştir.

- 15 Bu buluşun amacı için bir "mineral madde" belirli bir inorganik kimyasal bileşime ve karakteristik kristal ve/veya amorf bir yapıya sahip olan bir katı maddedir. Örneğin bir mineral madde, kalsit, aragonit, mermer, kireçtaşı ve tebeşir gibi kalsiyum karbonat, talk, dolomit, mika, titanyum dioksit, gipsit, bayerit gibi alüminyum trihidrat, brüst, hidromanyezit gibi magnezyum hidroksit ve bunların karışımlarını kapsayabilir.

- 20 Bu buluşun anlamı içinde bir "kalsiyum karbonat içeren malzeme", kalsiyum karbonat içeren malzemenin toplam ağırlığına göre en az %50 wt., tercihen %75 wt., daha tercihen %90 wt. ve en fazla tercihen %95 wt. oranında bir kalsiyum karbonat içeriğine sahip olan bir mineral maddesi veya bir sentetik malzeme olabilir.

- 25 Bu buluşun anlamı içinde "öğütülmüş kalsiyum karbonat" (GCC) kireçtaşı, mermer veya tebeşir gibi doğal kaynaklardan elde edilen ve örneğin bir siklon veya sınıflandırıcı ile öğütme, eleme ve/veya bölme gibi ıslak ve/veya kuru bir işlemden geçirilen bir kalsiyum karbonattır.

Bu buluşun anlamı içinde "çöktürülmüş kalsiyum karbonat" (PCC) genellikle, sulu bir ortamda karbondioksit ve kalsiyum hidroksitin (sönmüş kireç) bir tepkimesini takip eden çöktürmeyle veya bir kalsiyum ve bir karbonat kaynağının su içinde çöktürülmesiyle elde edilen sentezlenmiş bir maddedir. Ek olarak, çöktürülmüş kalsiyum karbonat örneğin sulu bir ortama kalsiyum ve karbonat tuzları, kalsiyum klorür ve sodyum karbonat sokulmasının ürünü de olabilir.

Bu buluşun anlamı içinde "değiştirilmiş kalsiyum karbonat" (MCC), bir iç yapı değişikliğine sahip bir doğal öğütülmüş veya çöktürülmüş kalsiyum karbonatı veya bir yüzey tepkimesi ürününü, yani "yüzey tepkimeli kalsiyum karbonatı" belirtebilir. Bir "yüzey tepkimeli kalsiyum karbonat", kalsiyum karbonat ve yüzeydeki asitlerin anyonlarının çözünmez, tercihen en azından kısmen kristalli kalsiyum tuzlarını içeren bir maddedir. Tercihen çözünmez kalsiyum tuzu kalsiyum karbonatın en azından bir kısmının yüzeyinden uzanır. Söz konusu anyonun söz konusu en azından kısmen kristalli kalsiyum tuzunu oluşturan kalsiyum iyonları, büyük ölçüde başlangıç kalsiyum karbonat maddesinden kaynaklanır. MCC'ler örneğin US 2012/0031576 A1, WO 2009/074492 A1, EP 2 264 109 A1, EP 2 070 991 A1 veya 2 264 108 A1'de tarif edilmektedir.

Bu belge boyunca, bir dolgu maddesinin ya da başka parçacıklı malzemenin "parçacık büyüklüğü", parçacık büyüklükleri dağılımı ile tarif edilir. d_x değeri, parçacıkların hacimce % x 'inin d_x 'ten daha küçük çaplara sahip olduğu çapı ifade eder. Bu nedenle d_{50} değeri hacimce belirlenen ortalama parçacık büyüklüğüdür, yani tüm parçacıkların toplam hacminin %50'si bu parçacık büyüklüğünden daha büyük olan parçacıklardan ve tüm parçacıkların toplam hacminin %50'si bu parçacık büyüklüğünden daha küçük olan parçacıklardan kaynaklanır. Bu buluşun amacı için parçacık büyüklüğü aksi belirtilmedikçe hacimce belirlenen parçacık büyüklüğü d_{50} olarak belirlenmiştir. Hacimce belirlenen ortalama parçacık büyüklüğü d_{50} 'yi belirlemek için Malvern Instruments Ltd., Büyük Britanya şirketinden Fraunhofer ışık saçılımı modelini kullanan bir Mastersizer 2000 veya Mastersizer 3000 kullanılmıştır. Tüm parçacıkların yoğunluğu eşit ise ağırlıkça belirlenen parçacık büyüklüğü dağılımı hacimce belirlenen parçacık büyüklüğüne karşılık gelebilir.

Burada kullanıldığı şekliyle "tek doruklu parçacık büyüklüğü dağılımı" terimi, parçacık büyüklüğü dağılımı eğrisi üzerinde açıkça fark edilebilen tek bir maksimuma sahip olan

parçacıkların bir kümesini ifade eder (ordinat veya y ekseninde frekans ve apsis veya x ekseninde parçacık büyüklüğü). Başka bir ifadeyle parçacık büyüklüğü dağılımı eğrisinin altındaki alanın %10'undan daha azı tek bir tepe etrafında tanımlanan dağılımın dışında meydana gelir.

- 5 "Hacim tanımlı parçacık büyüklüğü çok dağılımlılığı" terimi, pigment parçacıkları arasında bulunan parçacık büyüklüğü dağılımının genişliğini tarif eden bir özellik olarak anlaşılmalıdır. Bu buluşun amacı için hacim tanımlı parçacık büyüklüğü çok dağılımlılığı, tek parçacık büyüklüğü dağılım tepesinin yarı yükseklikteki tam genişliği olarak ifade edilir. Parçacık büyüklüğü dağılımının tek doruklu olmaması halinde yarı yükseklikteki tam
- 10 genişlik, ana parçacık büyüklüğü dağılımı tepesine, yani eğrinin altındaki en büyük alana sahip parçacık büyüklüğü dağılımı tepesine ilişkindir. Bir "yarı yükseklikteki tam genişlik (FWHM)" bağımlı değişkenin kendi maksimum değerinin yarısına eşit olduğu durumda bağımsız değişkenin iki uç değeri arasındaki fark ile bulunan, bir fonksiyonun büyüklüğünün bir ifadesidir. Yarı yükseklikteki tam genişlik ya da FWHM teknik terimi
- 15 parçacıkların çoğunluğunun çap dağılımını, yani parçacık büyüklüklerinin çok dağılımlılığını yaklaşık olarak değerlendirmek için kullanılır.

- Bu buluşun özünde bir "yumaklaştırma katkı maddesi" süspansiyon haline getirilmiş dolgu maddesi parçacıklarının yumaklar adı verilen topaklar oluşturmalarına neden olarak yumaklaşmayı artırabilen bir bileşiktir. Yumaklaştırma katkı maddesi başka bir katkı
- 20 maddesi, tercihen başka bir yumaklaştırma katkı maddesi ve/veya sadece dolgu maddesi ile birlikte yumaklaşmaya neden olabilir. Yumaklaşmanın sadece dolgu maddesi ile gerçekleşmesi halinde bu yumaklaşma, bu buluşun işleminin b) adımı ile birleştirdikten sonra gerçekleşen yumaklaşmadan ayırt edilebilir. Örneğin b) işlem adımından sonra oluşan yumaklar, bir yumaklaştırma maddesi ile sadece mineral dolgu maddesinden
- 25 üretilen yumaklardan farklı parçacık büyüklüğüne sahip olabilir.

Burada kullanıldığı şekliyle "polimer" terimi genel olarak örneğin blok, aşılı, rastgele ve değişken kopolimerler gibi homopolimerler ve kopolimerlerin yanı sıra bunların karışımlarını ve değişikliklerini içerir.

- Bu buluşun anlamı içinde "anyonik polimer" terimi, negatif bir net yüke sahip olan bir
- 30 polimeri ifade eder. Söz konusu bileşik tipik olarak anyonik gruplar ile değiştirilmiştir.

"Anyonik" terimi bireysel yüklerin toplamının negatif olması koşuluyla katyonik grupların varlığını hariç tutmamaktadır. Bu buluşun anlamı içinde "katyonik polimer" terimi, pozitif bir net yüke sahip olan bir polimeri ifade eder. Söz konusu bileşik tipik olarak katyonik gruplar ile değiştirilmiştir. "Katyonik" terimi bireysel yüklerin toplamının pozitif olması
5 koşuluyla anyonik grupların varlığını dışlamaz.

"Pozitif yükler" teriminin bundan sonra parçacıkların yüzeylerinde pozitif bir zeta potansiyeline sahip olduğu anlamına geldiği anlaşılmalıdır (bkz. P. Ney "Zeta potentials and floatability of minerals", Applied Mineralogy 6, Springer Publications, Vienna, N.Y., 1973, bilhassa sayfa 22 ve devamı). Bu benzer şekilde örneğin selüloz lifi ve anyonik olarak
10 dengelenmiş süspansiyonlarda olduğu gibi "negatif yükler" için de geçerlidir. Parçacıklar ile ilgili olarak "nötr yükler" için dışarıya doğru negatif ve pozitif yükler birbirini iptal eder. İzoelektrik noktanın $pH = 7$ 'de bulunması gerekmez. Parçacık yüzeyleri ve amfoterik polielektrolitler ve/veya bunların tuzları, kısmi tuzları ve/veya tam tuzlarının izoelektrik noktası pozitif ve negatif yüklerin karşılıklı olarak birbirlerini dışarıya doğru nötrleştirdiği
15 pH değerinde yatmaktadır.

Buluşun çerçevesi içerisinde "nötr monomer birimleri" herhangi bir ayrışabilir grup (örneğin $-COOH$ grubu), ör. etilen grupları, içermeyen monomer birimleri anlamına gelir.

Hariç olarak, yani dışarıya doğru, yüklü ve hariç olarak nötr polimerler, bu başvuruda polimer içindeki pozitif veya negatif grupların sayısı ile tanımlanmıştır. Buna uygun olarak
20 amfoterik hariç olarak nötr polimerlerde katyonik monomer birimlerindeki pozitif yüklerin sayısı anyonik monomer birimlerindeki negatif yüklerin sayısına eşittir. Amfoterik katyonik polimerlerdeki nötr olmayan monomer birimleri baskın olarak pozitif yükler taşırlar. Amfoterik anyonik polimerlerdeki nötr olmayan monomer birimleri baskın olarak negatif yükler taşırlar. Ancak bu örneğin pozitif yüklerin fazlalığıyla polimerlerin otomatik olarak elektriksel olarak pozitif olduğu anlamına gelmez. Bunun nedeni "asit gücü" ile "baz
25 gücü"nin her birinin farklı olabilmesidir. Bu nedenle örneğin eşit sayıda pozitif ve negatif gruba sahip olan bir amfoterik polimer elektriksel olarak pozitif, negatif ya da nötr olabilir. Bu, aynı zamanda paralel olarak amfoterik katyonik polimerler ve amfoterik anyonik polimerler için de geçerlidir. pH değerinin değiştirilmesiyle asit ya da baz gruplarının
30 ayrışması etkilenebilir. Negatif grupların tek ve/veya iki ve/veya üç değerlikli katyonlar ile

nötrleştirilmesi de bunların ayrışma derecesini ve dolayısıyla dışarıya doğru yük durumunu etkiler.

Bu buluşun bağlamında kullanıldığı şekliyle "iç viskozite", çözelti içindeki bir polimerin, çözeltinin viskozitesini artırabilme yeteneğinin bir ölçüsüdür ve ml/g olarak belirtilir.

- 5 Bu belge boyunca, "karboksilasyon derecesi", orijinal polisakkaritin değiştirilmemiş monomer birimi başına hidroksil gruplarının toplam miktarına göre belirtilir. 1'lik bir "karboksilasyon derecesi" orijinal polisakkaritin değiştirilmemiş monomer biriminin üç hidroksil grubundan birinin karboksillenmiş olduğu anlamına gelir.

- 10 Bu buluşun bağlamında kullanıldığı şekliyle "keçe" terimi nemli liflerin birlikte bastırılması ve bunların esnek tabakalar haline kurutulmasıyla üretilen bir düz malzemeyi ifade eder. Lifler, sentetik ya da doğal lifler olabilir. Bir keçenin örnekleri kâğıt, karton veya kutu kartonu gibi kâğıt benzeri malzemelerdir.

- 15 Bu buluşun anlamı içinde bir "ölgül BET yüzey alanı (SSA)", dolgu maddesi parçacıklarının yüzey alanının söz konusu parçacıkların kütlesine bölümü olarak tanımlanmaktadır. Burada kullanıldığı şekliyle ölgül yüzey alanı BET eşsıcaklık eğrisi (ISO 9277:1995) kullanılarak yüzeye tutunma ile ölgülür ve m²/g olarak belirtilir.

Bu buluşun amacı için bir sıvı bileşiminin "katı içeriğı" tüm çözücü veya suyun buharlaşmasından sonra kalan madde miktarının bir ölçüsüdür.

- 20 Bu buluşun amacı için "viskozite" veya "Brookfield viskozitesi" terimi, Brookfield viskozitesini ifade eder. Bu amaç için Brookfield viskozitesi, Brookfield RV-mil kümesinden uygun bir mil kullanılarak 100 rpm'de 25 °C ± 1 °C'de bir Brookfield (Tip RVT) viskometresi ile ölgülür ve mPa·s olarak belirtilir. Teknik bilgisine bağılı olarak uzman kişiler Brookfield RV mil kümesinden ölgülecek viskozite aralığı için uygun olan bir mili seçecektir. Örneğın 200 ile 800 mPa·s arasındaki bir viskozite aralığı için 3 numaralı mil kullanılabilir, 400 ile 1 25 600 mPa·s arasındaki bir viskozite aralığı için 4 numaralı mil kullanılabilir ve 800 ile 3 200 mPa·s arasındaki bir viskozite aralığı için 5 numaralı mil kullanılabilir.

"Kuru" dolgu maddesi terimi, dolgu maddesinin ağırlığına göre ağırlıkça %0,3'ten daha az suya sahip bir dolgu maddesi olarak anlaşılmalıdır. Su yüzdesi ("artık toplam nem

içeriği"ne eşittir), Kulometrik Karl Fischer ölçüm yöntemine göre belirlenir ki burada dolgu maddesi 220 °C'ye ısıtılır ve buhar olarak salınan ve bir azot gazı akımı (100 ml/dakika hızında) kullanılarak tecrit edilen su içeriği bir Kulometrik Karl Fischer biriminde belirlenir.

- 5 Bu buluşun amacı için "kesme hızı" terimi, bir malzemeye ilerleyen bir kesme biçim bozulmasının uygulanma hızını ifade eder. Bu buluş boyunca, bu buluştaki iki yüzey arasındaki bağıl hareketle meydana gelen iki yüzey arasındaki bir akışkan için kesme hızı şuna göre tanımlanır:

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h}$$

burada

- 10 $\dot{\gamma}$, (1/s) cinsinden kesme hızı,

v , (m/s) cinsinden iki yüzey arasındaki bağıl hızdır ve

h , (m) cinsinden iki yüzey arasındaki mesafedir. Bir karıştırıcı durumunda h karıştırıcının en dış çevresi ile kabın iç çapı arasındaki mesafeye karşılık gelir.

- 15 Alternatif olarak bu buluşta bir boru içindeki bir akışkan için kesme hızı şu şekilde tanımlanır:

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi r^3}$$

burada

$\dot{\gamma}$, (1/s) cinsinden kesme hızı,

Q , (m³/s) cinsinden akışkanın hacimsel akışı ve

- 20 r , (m) cinsinden iç boru yarıçapıdır.

Sadelik adına akışkan, bu hesaplamalarda Newton uyumlu olarak kabul edilir ve türbülanslı akış dikkate alınmaz. Bununla birlikte kesme hızlarının daha kesin bir hesaplanması gerekirse ör. Jie Wu ve ark., AIChE Journal, July 2006, Vol. 52, No. 7, 2323-2332'de sunulan modeller de uygulanabilir.

- 5 Bu açıklamada ve istemlerde kullanıldığı yerlerde "içeren" terimi, diğer unsurları hariç tutmamaktadır. Bu buluşun amaçları için "oluşan" terimi, "içeren" teriminin tercih edilen bir uygulaması olarak değerlendirilmektedir. Eğer bundan sonra bir grubun en az belirli bir sayıda uygulama içerdiği tanımlanırsa, bunun aynı zamanda tercihen sadece bu uygulamalardan oluşan bir grubu açıkladığı anlaşılmalıdır.
- 10 Bir tekil isimden bahsederken belirsiz veya belirli bir tanımlığın, ör. "bir", kullanıldığı yerlerde bu, başka bir şey özellikle belirtilmediği takdirde o ismin bir çoğulunu da kapsar.

"Elde edilebilir" veya "tanımlanabilir" ve "elde edilen" veya "tanımlanan" gibi terimler birbirlerinin yerine kullanılmaktadır. Bu, örneğin, bağlam açıkça aksini söylemiyorsa, bu tür sınırlı bir anlayışın tercih edilen bir uygulama olarak her zaman "elde edilen" veya
15 "tanımlanan" terimleri tarafından kapsanmasına rağmen, "elde edilen" teriminin, örneğin bir uygulamanın, örneğin "elde edilen" terimini takip eden adımlar dizisi ile elde edilmesi gerektiğini belirtmek istediği anlamına gelmemektedir.

Yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarının hazırlanması için buluşun işlemi şu adımları içerir: (a) her biri en az bir dolgu maddesi içeren en az iki sulu süspansiyon sağlama ve (b)
20 yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarının bir sulu süspansiyonunu SM oluşturmak amacıyla (a) adımı sağlanan en az iki sulu süspansiyonu bir araya getirerek birleştirme ki burada birinci sulu süspansiyon ile ikinci sulu süspansiyonun içindeki en az bir dolgu maddesinin kütle oranı S1:S2, 1:100 ile 100:1 arasındadır. (a) adımı sağlanan en az iki sulu süspansiyon şunlarla karakterize edilmektedir: (i) birinci sulu süspansiyon S1 en az bir
25 yumaklaştırma katkı maddesi A'yı içerir ve (ii) ikinci sulu süspansiyon S2 yumaklaştırma katkı maddesi A'dan farklı olan en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B'yi içerir ve (iii) birinci sulu süspansiyon S1 ile ikinci sulu süspansiyon S2'nin içindeki en az bir dolgu maddesi farklıdır. b) adımı birinci sulu süspansiyon S1 ile ikinci sulu süspansiyon S2'yi aynı anda bir araya getirerek gerçekleştirilir. Her iki sulu süspansiyon S1 ve S2'nin pH değeri
30 aynı veya farklı olabilir ve Brønstedt asitleri ya da bazları eklenerek ayarlanabilir. Ayrıca

sulu süspansiyonlar S1 ve S2'nin içindeki dolgu maddesi parçacıklarının yükü aynı veya farklı olabilir.

Aşağıda buluşun işleminin ayrıntıları ve tercih edilen uygulamaları daha ayrıntılı olarak gösterilecektir. Bu teknik ayrıntılar ve uygulamaların aynı zamanda buluşun yumaklaşmış

- 5 dolgu maddesi parçacığı süspansiyonları, bunların kullanımları ve bunları içeren ürünler için de geçerli olduğu anlaşılmaktadır.

Dolgu maddesi

Bu buluşun işleminin a) adımına göre her biri en az bir dolgu maddesi içeren en az iki sulu süspansiyon sağlanır.

- 10 "Sulu" süspansiyon terimi, süspansiyonun sıvı fazının ya da çözücüsünün su içerdiği, tercihen bundan oluştuğu bir sistemi ifade eder. Bununla birlikte söz konusu terim, sulu süspansiyonun metanol, etanol, izopropanol gibi alkoller, ketonlar, ör. aseton veya aldehitler gibi karbonil grubu içeren çözücüler, izopropil asetat gibi esterleri, formik asit gibi karboksilik asitleri, dimetil sülfoksit gibi sülfoksitleri ve bunların karışımlarını içeren
- 15 gruptan seçilen bir organik çözücü içermesini dışlamaz. Sulu süspansiyonun bir organik çözücü içermesi halinde sulu süspansiyon, sulu süspansiyonun sıvı fazının toplam ağırlığına göre 40,0'a wt. kadar, tercihen %1,0 ile 30,0 wt. arasındaki ve en fazla tercihen %1,0 ile 25,0 wt. arasındaki bir miktarda organik çözücü içerir. Örneğin sulu süspansiyonun sıvı fazı sudan oluşur. Sulu süspansiyonun sıvı fazının sudan oluşması halinde kullanılacak
- 20 su, musluk suyu ve/veya iyonsuzlaştırılmış su gibi mevcut herhangi bir su olabilir.

Bu buluşun anlamı içinde "en az iki" sulu süspansiyon terimi a) adımında iki ya da daha fazla sulu süspansiyonun sağlandığı anlamına gelmektedir.

Bu buluşun bir uygulamasında a) adımında iki sulu süspansiyon sağlanır. Alternatif olarak a) adımında üç ya da daha fazla sulu süspansiyon sağlanır. Örneğin a) adımında iki ya da

25 üç sulu süspansiyon sağlanır. Tercihen a) adımında iki sulu süspansiyon sağlanır.

Böylelikle a) adımında en azından birinci sulu süspansiyon S1 ve ikinci sulu süspansiyon S2 sağlanır.

Bu buluşun bir uygulamasına göre sulu süspansiyonlar en az bir dolgu maddesinin parçacıkları ile bir çözücünün, tercihen suyun karıştırılması ile elde edilir. Bir çözücü ve tercihen su ile karıştırılacak en az bir dolgu maddesi herhangi bir halde, örneğin süspansiyon, bulamaç, dispersiyon, macun, toz, nemli bir filtre keki ya da sıkıştırılmış veya tanelendirilmiş halde sağlanabilir. Tercih edilen bir uygulamada en az bir dolgu maddesi bir toz halinde sağlanır. Tercih edilen başka bir uygulamada en az bir dolgu maddesi bir bulamaç halinde ve daha tercihen bir sulu bulamaç halinde sağlanır. Söz konusu bulamaç, bulamacın toplam ağırlığına göre %1 ile 85 wt. arasında, daha da tercihen %10 ile 75 wt. arasında ve en fazla tercihen %15 ile 65 wt. arasında bir katı içeriğine sahiptir.

10 Bir uygulamaya göre birinci sulu süspansiyon S1'in içindeki en az bir dolgu maddesinin içeriği, birinci sulu süspansiyon S1'in toplam ağırlığına göre %1 ile 85 wt. arasında, tercihen %15 ile 65 wt. arasında ve en fazla tercihen %10 ile 40 wt. arasındadır ve ikinci sulu süspansiyon S2'nin içindeki en az bir dolgu maddesinin içeriği, ikinci sulu süspansiyon S2'nin toplam ağırlığına göre %1 ile 85 wt. arasında, tercihen %15 ile 65 wt. arasında ve en fazla tercihen %10 ile 40 wt. arasındadır.

Sulu süspansiyonların katı içeriği, teknikte uzman kişilerce bilinen yöntemlerle ayarlanabilir. Bir sulu süspansiyonun katı içeriğini ayarlamak için, sulu süspansiyon çöktürme, süzme, santrifüjleme ya da termal ayırma işlemi ile kısmen susuzlaştırılabilir. Örneğin a) adımıyla sağlanan en az iki sulu süspansiyondan birinci sulu süspansiyon S1 bir sulu süspansiyonun santrifüjleme yoluyla arzu edilen katı içeriğine kısmen susuzlaştırılmasıyla elde edilir ve/veya a) adımıyla sağlanan en az iki sulu süspansiyondan ikinci sulu süspansiyon S2 birinci sulu süspansiyondan ayrılan üst fazın çöktürme yoluyla arzu edilen katı içeriğine kısmen susuzlaştırılmasıyla elde edilir. Santrifüjleme ve/veya çöktürme ile kısmi susuzlaştırma uzman kişilerce iyi bilinen yöntemler kullanılarak gerçekleştirilebilir.

Bu buluşun işleminin bir gerekliliği, birinci sulu süspansiyon ile ikinci sulu süspansiyonun içindeki en az bir dolgu maddesinin kütle oranı S1:S2'nin 1:100 ile 100:1 arasında olmasıdır.

Bir uygulamaya göre birinci sulu süspansiyon ile ikinci sulu süspansiyonun içindeki en az bir dolgu maddesinin kütle oranı S1:S2, 99:1 ile 1:99 arasında, tercihen 95:15 ile 5:85

arasında, en fazla tercihen 70:30 ile 30:70 arasındadır. Başka bir uygulamaya göre birinci sulu süspansiyon ile ikinci sulu süspansiyonun içindeki en az bir dolgu maddesinin kütle oranı S1:S2, 1:75 ile 75:1 arasında, tercihen 1:50 ile 50:1 arasında, daha tercihen 1:25 ile 25:1 arasında, daha da tercihen 1:10 ile 10:1 arasında ve en fazla tercihen 1:5 ile 5:1 arasındadır. Kütle oranı, en az bir dolgu maddesinin kuru ağırlığına dayanmaktadır.

Bu buluşun bir uygulamasına göre dolgu maddesi, doğal veya sentetik bir pigment ya da mineral maddedir. Başka bir uygulamaya göre dolgu maddesi, bir organik dolgu maddesi, ö. nişasta ve bir inorganik kimyasal bileşim, ö. bir mineral madde, içeren bir hibrit malzeme olabilir. Hibrit malzemeler, diğerlerinin yanı sıra EP 1 773 950 A2'de tarif edilmiştir.

En az bir dolgu maddesi, kalsiyum karbonat içeren bir malzeme, karışık karbonat esaslı bir dolgu maddesi, talk, kil, dolomit, mermer, titanyum dioksit, kaolin, silika, alümin, mika, alüminyum trihidrat, magnezyum hidroksit, plastik pigmentler ve bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilebilir.

Bir uygulamaya göre en az bir dolgu maddesi, tercihen öğütülmüş kalsiyum karbonat, çöktürülmüş kalsiyum karbonat, değiştirilmiş kalsiyum karbonat ve bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilen bir kalsiyum karbonat içeren malzemedir. Tercih edilen bir uygulamaya göre en az bir dolgu maddesi, çöktürülmüş kalsiyum karbonattır.

Öğütülmüş (veya doğal) kalsiyum karbonatın (GCC), kireçtaşı veya tebeşir gibi tortul kayalardan ya da metamorfik mermer kayalardan, yumurta kabuklarından veya deniz kabuklarından çıkarılan kalsiyum karbonatın doğal olarak oluşan bir biçiminden üretildiği anlaşılmalıdır. Kalsiyum karbonatın, üç tür kristal polimorfu olarak var olduğu bilinmektedir: kalsit, aragonit ve vaterit. En yaygın kristal polimorfu olan kalsit kalsiyum karbonatın en kararlı kristal biçimi olarak kabul edilir. Daha az yaygını, ayrık veya kümelenmiş iğne ortorombik kristal bir yapıya sahip olan aragonittir. Vaterit en nadir kalsiyum karbonat polimorfudur ve genellikle kararlı değildir. Öğütülmüş kalsiyum karbonat neredeyse yalnızca üç köşeli-rombohedral olduğu söylenen kalsitli polimorftadır ve kalsiyum karbonat polimorflarının en kararlı olanını temsil eder. Bu başvurunun anlamı içinde kalsiyum karbonatın "kaynağı" terimi, kalsiyum karbonatın elde edildiği doğal

olarak oluşan mineral malzemesini ifade eder. Kalsiyum karbonatın kaynağı ayrıca magnezyum karbonat, alümino silikat vb. gibi doğal olarak oluşan bileşenleri içerebilir.

Bu buluşun bir uygulamasına göre, öğütülmüş kalsiyum karbonatın (GCC) kaynağı, mermer, tebeşir, dolomit, kireçtaşı veya bunların karışımları arasından seçilir. Tercihen, 5 öğütülmüş kalsiyum karbonatın kaynağı mermerden seçilir. Bu buluşun bir uygulamasına göre, GCC kuru öğütmeyeyle elde edilir. Bu buluşun başka bir uygulamasına göre, GCC ıslak öğütme ve ardından kurutmaya ile elde edilebilir.

Bu buluşun anlamı içinde "dolomit" $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (" CaCO_3 MgCO_3 ") kimyasal bileşimine sahip bir karbonik kalsiyum-magnezyum-mineralidir. Bir dolomit minerali, dolomitin 10 toplam ağırlığına göre en az %30,0 wt. MgCO_3 , tercihen %35,0'dan wt. daha fazla ve daha tercihen %40,0 wt.'dan daha fazla MgCO_3 içerebilir.

Bu buluşun bir uygulamasına göre, kalsiyum karbonat içeren malzeme bir öğütülmüş kalsiyum karbonat içerir. Bu buluşun başka bir uygulamasına göre, kalsiyum karbonat içeren malzeme farklı kaynaklardan seçilen iki ya da daha fazla öğütülmüş kalsiyum 15 karbonatın bir karışımını içerir.

Bu buluşun anlamı içinde "çöktürülmüş kalsiyum karbonat (PCC)" genellikle, sulu bir ortamda karbondioksit ve kirecin tepkimesini takip eden çöktürmeyle veya bir kalsiyum ve karbonat iyonu kaynağının su içinde çöktürülmesiyle veya kalsiyum ve karbonat iyonlarını, örneğin CaCl_2 ve Na_2CO_3 , birleştirerek çözelti dışına çöktürmeyle elde edilen 20 sentezlenmiş bir maddedir. PCC üretmek için daha başka olası yollar kireç soda işlemi ya da PCC'nin amonyak üretiminin bir yan ürünü olduğu Solvay işlemidir. Çöktürülmüş kalsiyum karbonat üç temel kristal şeklinde bulunmaktadır: kalsit, aragonit ve vaterit ve bu kristal şekillerinin her biri için pek çok farklı polimorf (kristal biçimleri) vardır. Kalsit skalanohebral (S-PCC), rombohedral (R-PCC), altıgen prizmatik, pinakoidal, koloidal (C- 25 PCC), kübik ve prizmatik (P-PCC) gibi tipik kristal biçimleri ile trigonal yapıya sahiptir. Aragonit ikiz altıgen prizmatik kristallerin yanı sıra ince uzamış prizmatik, kavisli bıçaklı, dik piramitsi, keski şekilli kristaller, dallanma ağacı ve mercan ya da kurt benzeri şeklin farklı bir çeşidi gibi tipik kristal biçimlerine sahip ortorombik bir yapıdır. Vaterit altıgen kristal sistemine aittir. Elde edilen PCC bulamacı mekanik olarak susuzlaştırılabilir ve 30 kurutulabilir.

Bu buluşun bir uygulamasına göre, kalsiyum karbonat içeren malzeme bir çöktürülmüş kalsiyum karbonat içerir. Bu buluşun başka bir uygulamasına göre, kalsiyum karbonat içeren malzeme çöktürülmüş kalsiyum karbonatın farklı kristal biçimleri ve farklı polimorfları arasından seçilen iki ya da daha fazla çöktürülmüş kalsiyum karbonatın bir 5 karışımını içerir. Örneğin, en az bir çöktürülmüş kalsiyum karbonat S-PCC'den seçilen bir PCC ve R-PCC'den seçilen bir PCC içerebilir.

Bu buluşun bir uygulamasına göre kalsiyum karbonat içeren malzeme bir öğütülmüş kalsiyum karbonattır. Bu buluşun başka bir uygulamasına göre kalsiyum karbonat içeren malzeme çöktürülmüş kalsiyum karbonattır. Bu buluşun yine başka bir uygulamasına göre 10 kalsiyum karbonat içeren malzeme, öğütülmüş kalsiyum karbonat ve çöktürülmüş kalsiyum karbonatın bir karışımıdır.

Değiştirilmiş bir kalsiyum karbonat (MCC) bir yüzey ve/veya iç yapı değişikliğine sahip bir GCC veya PCC olabilir. Yüzey tepkimeli bir kalsiyum karbonat, örneğin bir sulu süspansiyon halinde bir GCC veya PCC sağlamak ve söz konusu süspansiyona bir asit ilave etmek 15 suretiyle hazırlanabilir. Uygun asitler arasında örneğin sülfürik asit, hidroklorik asit, fosforik asit, sitrik asit, oksalik asit veya bunların bir karışımı yer alır. Sonraki bir adımda kalsiyum karbonat gaz halindeki karbondioksit ile işlenir. Asitle işleme adımı için sülfürik asit ya da hidroklorik asit gibi güçlü bir asit kullanılması halinde karbondioksit otomatik olarak yerinde oluşacaktır. Alternatif veya ek olarak karbondioksit haricî bir kaynaktan 20 temin edilebilir. Yüzey tepkimeli kalsiyum karbonatlar örneğin US 2012/0031576 A1, WO 2009/074492 A1, EP 2 264 109 A1, EP 2 070 991 A1 veya EP 2 264 108 A1'de tarif edilmektedir. Bir uygulamaya göre değiştirilmiş kalsiyum karbonat, tercihen sülfürik asit, hidroklorik asit, fosforik asit, sitrik asit, oksalik asit veya bunların bir karışımı ve karbondioksit ile tepkimeden elde edilen yüzey tepkimeli bir kalsiyum karbonattır.

25 Bir uygulamaya göre, karışık karbonat esaslı dolgu maddeleri, magnezyum ve benzerleri veya türevlerine bağlı kalsiyum, kil veya talk veya benzerleri veya türevleri gibi çeşitli maddeler ve örneğin talk-kalsiyum karbonat veya kalsiyum karbonat-kaolin karışımları gibi bu dolgu maddelerinin karışımları veya doğal kalsiyum karbonatın alüminyum hidroksit, mika veya sentetik ya da doğal lifler ile karışımları veya talk-kalsiyum karbonat

veya talk-titanyum dioksit veya kalsiyum karbonat-titanyum dioksit ortak yapıları gibi minerallerin ortak yapıları arasından seçilir.

Alüminyum trihidratın örnekleri gipsit veya bayerittir ve magnezyum hidroksitin örnekleri brusit veya hidromanyezittir. Plastik pigmentlerin örnekleri arasında stiren pigmentler ve

5 Ropaque™ (The Dow Chemical Company, ABD) bulunur.

Bu buluşun bir uygulamasına göre, en az bir dolgu maddesi 100 µm'den küçük ya da eşit, tercihen 0,1 ile 100 µm arasında, daha tercihen 0,2 ile 50 µm arasında, daha da tercihen 0,5 ile 25 µm arasında ve en fazla tercihen 1,0 ile 10 µm arasında bir hacimce belirlenen ortalama parçacık çapına d_{50} sahip parçacıklar halinde sağlanır. Bu buluşun başka bir

10 uygulamasına göre en az bir dolgu maddesi 0,3 ile 15 µm arasında, tercihen 0,5 ile 10 µm arasında ve daha tercihen 1,0 ile 5,0 µm arasında bir hacimce belirlenen ortalama parçacık büyüklüğü d_{50} 'ye sahip parçacıklar halinde sağlanır.

Bu buluşun tercih edilen bir uygulamasına göre, en az bir dolgu maddesi ISO 9277:2010'a göre azot ve BET yöntemi kullanılarak ölçüldüğü şekilde 0,1 ile 200 m²/g arasında, tercihen

15 0,5 ile 100 m²/g arasında, daha tercihen 1,0 ile 50 m²/g arasında ve en fazla tercihen 2,0 ile 10 m²/g arasında bir özgül yüzey alanına sahip parçacıklar halinde sağlanır.

Bu buluşun bir gerekliliği, birinci sulu süspansiyon S1 ile ikinci sulu süspansiyon S2'nin içindeki en az bir dolgu maddesinin farklı olmasıdır. Dolayısıyla birinci sulu süspansiyon S1 en az bir adet birinci dolgu maddesi içerir ve ikinci sulu süspansiyon S2 en az bir adet ikinci

20 dolgu maddesi içerir. İsteğe bağlı olarak birinci sulu süspansiyon S1 ile veya ikinci sulu süspansiyon S2 ile aynı dolgu maddesini içerebilen ya da en az bir farklı dolgu maddesi içerebilen başka süspansiyon (S3 ile SN arası) mevcut olabilir.

Birinci sulu süspansiyon S1 içindeki en az bir dolgu maddesi ile ikinci sulu süspansiyon S2 içindeki en az bir dolgu maddesi, dolgu maddesi türü bakımından ve/veya dolgu maddesi

25 parçacıklarının hacimce belirlenen ortalama parçacık çapı d_{50} bakımından ve/veya dolgu maddesi parçacıklarının özgül yüzey alanı bakımından ve/veya dolgu maddesinin kristal morfolojisi bakımından ve/veya dolgu maddesinin yükü bakımından farklı olabilir.

Ayrıca birinci sulu süspansiyon S1 ile ikinci sulu süspansiyon S2'nin pH değerleri farklılık gösterebilir. Örneğin birinci sulu süspansiyon S1 7'nin üzerinde bir pH değerine sahip

olabilir ve ikinci sulu süspansiyon S2 7'nin altında bir pH değerine sahip olabilir ya da tam tersi olabilir. Süspansiyonların pH değerinin Brønstedt asitleri ya da bazlarının ilave edilmesiyle ayarlanabileceği uzman kişilerce bilinmektedir. Uygun asitlerin örnekleri hidroklorik asit, sülfürik asit, fosforik asit veya sitrik asittir. Uygun bazların örnekleri

5 sodyum hidroksit, potasyum hidroksit veya sodyum karbonattır.

Bu buluşun bir uygulamasına göre birinci süspansiyon S1'in içindeki en az bir dolgu maddesi öğütülmüş kalsiyum karbonattır ve ikinci süspansiyon S2'nin içindeki en az bir dolgu maddesi çöktürülmüş kalsiyum karbonat ve/veya kil arasından seçilir. Bu buluşun başka bir uygulamasına göre birinci süspansiyon S1'in içindeki en az bir dolgu maddesi

10 aragonitik kristal morfolojisine sahip çöktürülmüş kalsiyum karbonattır ve ikinci süspansiyon S2'nin içindeki en az bir dolgu maddesi skalanohebral kristal morfolojisine sahip çöktürülmüş kalsiyum karbonattır.

Bu buluşun bir uygulamasına göre birinci süspansiyon S1'in içindeki en az bir dolgu maddesi 100 µm'den küçük ya da eşit, tercihen 0,1 µm ile 100 µm arasında, daha tercihen

15 0,2 ile 50 µm arasında bir hacimce belirlenen ortalama parçacık çapı d_{50} 'ye sahiptir ve ikinci süspansiyon S2'nin içindeki dolgu maddesi 100 µm'den küçük ya da eşit, tercihen 0,1 µm ile 100 µm arasında, daha tercihen 0,2 ile 50 µm arasında bir hacimce belirlenen ortalama parçacık çapı d_{50} 'ye sahiptir. Bu buluşun başka bir uygulamasına göre ISO 9277:2010'a göre azot ve BET yöntemi kullanılarak ölçüldüğü şekilde birinci süspansiyon

20 S1'in içindeki en az bir dolgu maddesi 0,1 ile 200 m²/g arasında, tercihen 0,5 ile 100 m²/g arasında, daha tercihen 1 ile 50 m²/g arasında ve en fazla tercihen 1 ile 10 m²/g arasında bir özgül yüzey alanına sahiptir ve ikinci süspansiyon S2'nin içindeki dolgu maddesi 0,1 ile 200 m²/g arasında, tercihen 0,5 ile 100 m²/g arasında, daha tercihen 1 ile 50 m²/g arasında ve en fazla tercihen 1 ile 10 m²/g arasında bir özgül yüzey alanına sahiptir.

25 Yumaklaştırma katkı maddesi A

Bu buluşa göre olan işlemin i) adımına göre birinci sulu süspansiyon S1 en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A'yı içerir.

En az bir yumaklaştırma katkı maddesi A, başka bir katkı maddesi, tercihen başka bir yumaklaştırma katkı maddesi ve/veya sadece dolgu maddesi ile birlikte, süspansiyon

haline getirilmiş dolgu maddesi parçacıklarının yumaklar adı verilen topaklar oluşturmalarına neden olarak yumaklaşmayı artıran, teknikte bilinen herhangi bir yumaklaştırma katkı maddesinden seçilebilir. En az bir yumaklaştırma katkı maddesi A anyonik, iyonuz, zwitteriyonik, amfoterik veya katyonik polimerler veya bunların 5 karışımları arasından seçilebilir. Tercihen en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A bir katyonik polimerdir.

Bu buluşun bir uygulamasına göre en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A, katyonik nişasta, poliaminler, polietileniminler, poliakrilamidler, katyonik amin amid, epiklorohidrin reçineleri, polidialildimetilamonyum klorür, katyonik guar ve/veya 10 bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilen bir katyonik polimerdir.

Bu buluşun bir uygulamasına göre katyonik polimer, bir katyonik nişastadır.

Katyonik nişasta tercihen, amino grupları, imonyum grupları, amonyum grupları, sülfonyum grupları, fosfonyum grupları ve bunların karışımlarını içeren gruptan seçilen katyonik gruplar ile kimyasal olarak değiştirilmiştir. Katyonik nişasta, makul miktarlarda 15 nişasta sağlayan hemen hemen her türlü doğal kaynaktan gelen kimyasal olarak değiştirilmiş nişastalar arasından seçilebilir. Örneğin katyonik nişasta, buğday nişastası, mısır nişastası, piriç nişastası, patates nişastası, tapyoka nişastası, maranta nişastası, sorgum nişastası ve bunların karışımlarını içeren gruptan seçilen nişastalardan kaynaklanan kimyasal olarak değiştirilmiş nişastalar arasından seçilebilir. Tercih edilen bir 20 uygulamada katyonik nişasta, amilopektin açısından zenginleştirilmiş olanlar arasından seçilir, bir başka ifadeyle kimyasal olarak değiştirilmiş nişasta tercihen piriç nişastası, patates nişastası ve bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilir. Katyonik nişasta aynı zamanda amilopektin zenginleştirilmiş nişastaları içeren genetik olarak değiştirilmiş kaynaklardan da elde edilebilir. Bu tür katyonik nişastaları hazırlamak için yöntemler 25 uzman kişilerce bilinmektedir. Katyonik nişastanın molekül ağırlığı 1 000 ile 1 000 000 g/mol arasında değişebilir ve genellikle yaklaşık 220 000 g/mol'dür. Katyonik nişastanın molekül ağırlığı, hidrojen peroksit (H_2O_2) ile işlem yoluyla ayarlanabilir.

Bu buluşun bir uygulamasına göre katyonik polimer bir poliamin, tercihen dallı polietileniminler, doğrusal polietileniminler ve yukarıdakilerin karışımlarını içeren gruptan 30 seçilen bir polietilenimindir (PEI). Tercihen dallı polietileniminler içindeki birincil ikincil

veya üçüncül amin fonksiyonlarının oranı, dallı polietileniminlerin olası değişikliğinden önce 1:0,86:0,42 ile 1:1,20:0,76 aralığındadır.

Bu buluşun tercih edilen bir uygulamasına göre polietilenimin değiştirilmiş ve değiştirilmemiş polietileniminler içeren gruptan seçilir. Uygun polietileniminlerin örnekleri etilenimin (aziridin) homopolimerleri ya da daha yüksek homologları ve ayrıca poliamidoamin veya polivinilaminlerin etilenimin ya da daha yüksek homologları ile aşırı polimerleridir. Polietileniminler çapraz bağlanmış veya çapraz bağlanmamış, kuaternize ve/veya alkilen oksitler, dialkil veya alkilen karbonatlar ya da Ci-Cs-karboksilik asitlerle tepkime yoluyla değiştirilmiş olabilir. Polietileniminler, etilen oksit, propilen oksit veya bütilen oksit gibi alkilen oksitler, dimetil karbonat ve dietil karbonat gibi dialkil karbonatlar, etilen karbonat ya da propilen karbonat gibi alkilen karbonatlar veya Ci-Cs-karboksilik asitler ile tepkime yoluyla değiştirilebilirler. Değiştirilmiş PEI'ler arasında propoksilenmiş polietileniminler (PPEI'ler) ve etoksilenmiş polietileniminler (EPEI'ler) gibi alkoksilenmiş polietileniminler yer alır. Daha başka tercih edilen değiştirilmiş polietileniminler, değiştirilmemiş PEI'leri bir ya da daha fazla C₁-C₂₈ yağ asidi, tercihen bir ya da daha fazla C₆-C₁₈ yağ asidi ve özellikle tercihen C₁₀-C₁₄ yağ asitleri, örneğin hindistan cevizi yağ asidi ile tepkimeye sokarak elde edilebilir.

Polietilenimin 1 000 g/mol ile 1 000 g/mol aralığında bir ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı M_w'ya sahip olabilir. Bu buluşun tercih edilen başka bir uygulamasında, polietilenimin 100 ile 700 g/mol arasında ve tercihen 146 ile 232 g/mol arasında bir ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı M_w'ya sahip doğrusal polietileniminler grubundan seçilir ve tercihen trietilentetramin, pentaetilenheksamin ve tetraetilenpentamin arasından seçilir. Tercih edilen başka bir uygulamaya göre, polietilenimin 500 ile 8 000 g/mol arasında ve tercihen 800 ile 1 200 g/mol arasında bir ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı M_w'ya sahip dallı polietileniminler grubundan seçilir.

Bu buluşun işlemi için uygun olan katyonik polimerlerin diğer örnekleri, poliakrilamidler ya da katyonik epiklorohidrin reçineleridir.

Örnek bir uygulamaya göre, poliakrilamidler tercihen iyonik olmayan monomerler, tercihen arilamid ile birlikte polimerleştirilmiş olan dialkilaminoetil(met)akrilatlar,

dialkilaminoetil(met)akrilamidler, dialkilaminometil(met)akrilamidler ve dialkilamino-1,3-propil(met)akrilamidlerin monomerlerini içerir.

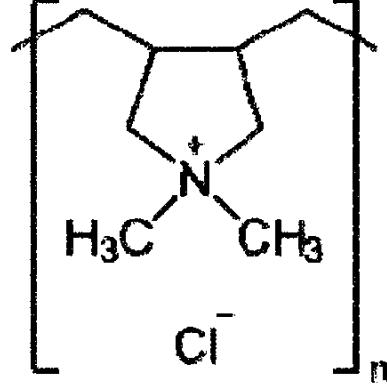
Başka bir uygulamaya göre katyonik epiklorohidrin reçineleri, monomer olarak bir veya daha fazla dikarboksilik asit ve diaminler, triaminler, dialkanolaminler veya trialkanolaminler ve epiklorohidrin grubundan bir ya da daha fazla monomer içeren kopolimerlerdir.

Dikarboksilik asit monomerleri olarak, tercihen doymuş ya da doymamış, dallı ya da dalsız C_2 - C_{10} dikarboksilik asitler, tercihen C_3 - C_9 dikarboksilik asitler, C_4 - C_8 dikarboksilik asitler, C_5 - C_7 dikarboksilik asitler, bilhassa adipik asit kullanılır. Yumaklaştırma katkı maddesi A'nın ikinci monomeri olarak özellikle uygun olanlar doğrusal ve dallı, ikame edilmiş ve ikame edilmemiş diaminler ve triaminler, bilhassa N-(2-aminoetil)-1,2-etan-diamindir. Tercihen kullanılan dialkanolaminler ve trialkanolaminler arasında, örneğin dietanolamin, N-metil- ve N-etildietanolamin gibi N-alkil-dialkanolaminler ve trietanolamin yer alır. Molekül ağırlığını ve/veya zincir uzunluğunu izlemek ve kontrol etmek için çoklu yoğunlaşma sırasında bir ya da daha fazla monoalkanolaminler gibi tek değerlikli aminler kullanılabilir. Monoetanol tercihen kullanılır. Oluşan ara ürün epiklorohidrin ile tepkimeye sokulur.

Bu buluşun tercih edilen bir uygulamasına göre, katyonik epiklorohidrin reçinesi adipik asit ile N-(2-aminoetil)-1,2-etandiamin ve epiklorohidrinin bir kopolimeridir.

Bu buluşun yine başka bir uygulamasına göre katyonik polimer, polidiallildimetilamonyum klorürdür (polyDADMAC).

PoliDADMAC (polidiallildimetilamonyum klorür), diallildimetilamonyum klorürün (DADMAC) aşağıdaki yapıya sahip doğrusal bir homopolimeridir:



Bir dörtlü amonyum ve iki doymamış $-\text{CH}=\text{CH}_2$ işlevine sahip olan bir monomerden oluşturulmuş doğrusal homopolimer, DADMAC'ın serbest radikal polimerleşmesi ile polimerleştirilir. PolyDADMAC yapısında dörtlü amonyum grupları, polimer zincirinin omurgasında bulunan halkalar üzerindedir. Bu bileşim poliDADMAC makromoleküllerinin, örneğin poliaminlerden daha uzun bir kalıcılık süresine sahip olacakları şekilde oldukça sert olma eğiliminde olduklarını gösterir. Bu nedenle, poliDADMAC'ın çözelti içerisinde daha uzun bir uyuşuma sahip olması beklenmektedir. PolyDADMAC 10 000 ile 1 000 000 g/mol aralığında ve tercihen 100 000 ile 500 000 g/mol aralığında bir ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı M_w 'ya sahip olabilir.

Bu buluşun yine başka bir uygulamasına göre katyonik polimer, bir katyonik guardır.

Guar, genellikle 1:2 oranında galaktoz birimleri ve mannoz birimlerinden oluşan bir doğal heteropolisakkarit (guaran) içerir ve guar tohumlarının endosperm bileşenidir. Genel olarak, guar 1,6-bağlantılı α -D-galaktopiranozil birimleri ile 1,4-bağlantılı β -D-mannopiranozil birimlerinin bir doğrusal zincirini içerir. Yaklaşık olarak %14 ile 17 wt. arasında kavuz, %35 ile 42 wt. arasında endosperm ve %43 ile 47 wt. arasında embriyo içeren guar tohumları, ticaretteki endüstriyel guar olan endospermi ayırmak için kuru öğütülür ve elenir. Bir guar türevi, örneğin enzimler, asitler, oksitlenme ortamı, sıcaklık, radyasyon vb. kullanımıyla heteropolisakkariti değiştirerek elde edilebilir. Bu tür guar türevlerini hazırlamak için yöntemler uzman kişilerce bilinmektedir. Örneğin, α -D-galaktopiranozil birimlerini çıkarmak için faydalı olan ticari olarak temin edilebilen bir α -D-galaktosidaz enziminin kullanımı ile bir değişiklik elde edilebilir. Guaranın α -D-galaktosidaz enzimine maruz bırakıldığı süreyi kontrol etmek suretiyle α -D-

galaktopiranozil birimlerinin mannoz birimlerinin doğrusal zincirinden çıkarılma miktarı kontrol edilebilir. Bir katyonik guar, guarı dörtlü amonyum tuzlarının türevleri ile tepkimeye sokarak elde edilebilir.

En az bir yumaklaştırma katkı maddesi A, yukarıda belirtilen katyonik polimerlerden bir ya da daha fazlasını ve teknikte bilinen bir ya da daha fazla başka yumaklaştırma katkı maddesi içerebilir. Bu buluşun bir uygulamasına göre en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A, yukarıda belirtilen katyonik polimerlerin iki ya da daha fazlasının bir karışımıdır. Bu buluşun başka bir uygulamasına göre en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A, yukarıda belirtilen katyonik polimerlerin birinden oluşur. Tercih edilen bir uygulamaya göre en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A katyonik nişastadır.

En az bir yumaklaştırma katkı maddesi A, sulu bir halde, ör. su esaslı bir çözelti ya da ör. metanol, etanol, aseton ve bunların karışımlarını içeren gruptan seçilen bir organik çözücü içerisinde bir organik çözelti halinde sağlanabilir. Bununla birlikte, en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A suyun ve/veya organik çözücülerin bir emülsiyonu veya bir dispersiyonu halinde ya da suyun ve/veya organik çözücülerin bir çözeltisi ve/veya bir emülsiyonu ve/veya bir dispersiyonunun bir karışımı halinde de sağlanabilir.

Eğer en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A bir çözelti halinde sağlanırsa, çözelti tercihen, en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A'nın en az 50 °C, tercihen 50 °C ile 100 °C arasında, daha tercihen 60 °C ile 98 °C arasında ve en fazla tercihen 70 °C ile 96 °C arasında bir sıcaklığa sahip olan bir çözücüye, tercihen suya ilave edildiği şekilde hazırlanır. Örneğin çözelti, en az bir katyonik polimerin 80 °C ile 96 °C arasında, 90 °C ile 96 °C arasındaki gibi bir sıcaklığa sahip olan suya ilave edildiği şekilde hazırlanır. Alternatif olarak çözelti, en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A'nın 50 °C'den daha düşük, tercihen 5 °C ile 49 °C arasında, daha tercihen 10 °C ile 40 °C arasında ve en fazla tercihen 15 °C ile 30 °C arasında bir sıcaklığa sahip olan bir çözücüye, tercihen suya ilave edildiği şekilde hazırlanır.

Tercih edilen bir uygulamada en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A'nın bir çözeltisi, en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A'nın yaklaşık olarak oda sıcaklığında, yani 20 °C $\pm$ 2 °C'de suya ilave edildiği şekilde hazırlanır.

Alternatif bir uygulamaya göre, en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A kuru halde, ör. kuru bir toz halinde sağlanır.

En az bir yumaklaştırma katkı maddesi A'nın bir dispersiyon halinde sağlanması durumunda, yumaklaştırma katkı maddesi A'nın parçacık büyüklüğü 10 ile 500 nm arasında, tercihen 20 ile 100 nm arasında ve daha tercihen 25 ile 80 nm arasında bir d_{50} değerine sahip olabilir.

Yumaklaştırma katkı maddesi A, bir çözelti ya da kuru madde halinde, tercihen çözeltinin toplam ağırlığına göre %0,5 ile 70 wt. arasında, tercihen %1 ile 25 wt. arasında, daha tercihen %1,5 ile 20 wt. arasında ve en fazla tercihen %2 ile 10 wt. arasında bir yoğunluğa sahip bir çözelti halinde sağlanabilir.

Bu buluşun bir uygulamasına göre birinci sulu süspansiyon S1'in içindeki en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A'nın içeriği, birinci sulu süspansiyon S1'in toplam ağırlığına göre %0,001 ile 20 wt. arasında, daha tercihen %0,5 ile 10 wt. arasında ve en fazla tercihen %3 ile 5 wt. arasındadır. Bu buluşun başka bir uygulamasına göre birinci sulu süspansiyon S1'in içindeki en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A'nın içeriği, birinci sulu süspansiyon S1'in içindeki en az bir dolgu maddesinin toplam kuru ağırlığına göre %0,001 ile 20 wt. arasında, daha tercihen %0,5 ile 10 wt. arasında ve en fazla tercihen %3 ile 5 wt. arasındadır. Bu buluşun yine başka bir uygulamasına göre birinci sulu süspansiyon S1'in içindeki en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A'nın içeriği, sulu süspansiyon SM'nin içindeki en az bir dolgu maddesinin toplam kuru ağırlığına göre %0,001 ile 20 wt. arasında, daha tercihen %0,5 ile 10 wt. arasında ve en fazla tercihen %3 ile 5 wt. arasındadır.

Yumaklaştırma maddesi B

Bu buluşa göre olan işlemin ii) adımına göre ikinci sulu süspansiyon S2, yumaklaştırma katkı maddesi A'dan farklı olan en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B'yi içerir.

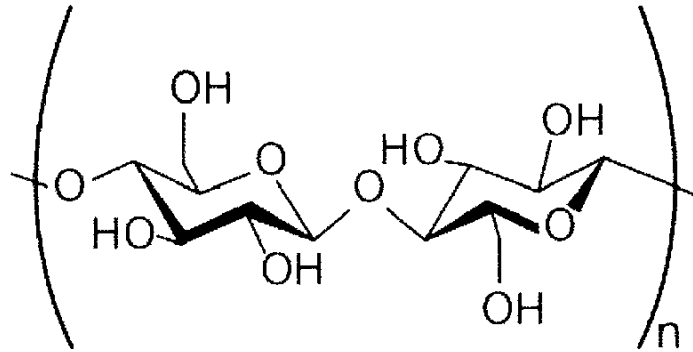
En az bir yumaklaştırma katkı maddesi B, yumaklaştırma katkı maddesi A'dan farklı olan ve başka bir katkı maddesi, tercihen başka bir yumaklaştırma katkı maddesi ve/veya sadece dolgu maddesi ile birlikte, süspansiyon haline getirilmiş dolgu maddesi parçacıklarının yumaklar adı verilen topaklar oluşturmalarına neden olarak yumaklaşmayı artıran, teknikte bilinen herhangi bir yumaklaştırma katkı maddesinden seçilebilir. En az

bir yumaklaştırma katkı maddesi B anyonik, iyonuz, zwitteriyonik, amfoterik veya katyonik polimerler veya bunların karışımları arasından seçilebilir. Bir uygulamaya göre en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A ile en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B zıt yüklüdür.

- 5 Bu buluşun tercih edilen bir uygulamasına göre, en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B bir anyonik polimerdir ve daha tercihen değiştirilmiş polisakkarittir.

Bu buluşun anlamı içinde "değiştirilmiş polisakkaritler" hidroksil gruplarının en azından bir kısmı karboksillenmiş polisakkaritlerdir. Buna ek olarak, değiştirilmiş polisakkaritler, örneğin aldehit grupları gibi başka değişiklikleri de içerebilir.

- 10 Bu buluşa göre değiştirilmiş polisakkaritler aşağıdaki yapıyı içerebilir:



burada hidroksil grupların bir kısmı karboksillenmiştir ve "n" dolaylı olarak iç viskozite ile temsil edilir.

- Polisakkaritler, glikosidik bağlarla birbirine birleşmiş tekrar eden birimlerden (en az 10) oluşan polimerik karbonhidrat yapılarıdır. Glikosidik bağların uzamsal düzenlemesine bağlı olarak α - ve β -glikosidik bağları ayırt edilebilir. Bu yapılar doğrusal olabilir, ama aynı zamanda değişik derecelerde dallanma da içerebilir. Polisakkaritler ayrıca tekrar biriminde küçük değişiklikler de ihtiva edebilir. Örnek polisakkaritler, nişasta, selüloz ya da glikojen ve aynı zamanda selüloz ve çitin gibi yapısal polisakkaritlerdir.
- 20 Bu buluşun bir uygulamasına göre, en az bir değiştirilmiş polisakkarit 0,4 ile 2,0 aralığında, tercihen 0,5 ile 1,8 aralığında, daha tercihen 0,6 ile 1,6 aralığında ve en fazla tercihen 0,7 ile 1,5 aralığında bir hidroksil grupları ikame derecesine sahiptir.

Bu buluşun bir uygulamasına göre değiştirilmiş polisakkarit, bir polisakkaritin bir karboksimetil türevi ve/veya bir karboksimetil hidroksipropil türevi ve/veya bir karboksimetil hidroksietil türevidir. Örneğin, değiştirilmiş polisakkarit bir karboksimetil selüloz (CMC), bir anyonik nişasta, bir anyonik guar, anyonik ksantan sakızı veya bunların 5 karışımları olabilir.

Bu buluşun bir uygulamasına göre en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B, karboksimetil selüloz, anyonik nişasta, anyonik guar, anyonik ksantan sakızı ve/veya bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilen bir anyonik polimerdir.

10 Bu buluşun bir uygulamasına göre, en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B karboksimetil selülozdur (CMC).

Karboksimetil selüloz (CMC), karboksimetil selülozun sodyum tuzunu oluşturmak için kostik soda varlığında, monokloroasetik asit ile tepkime yoluyla selülozdan hazırlanabilir. Her bir tekrar eden D-glikoz birimi, monomer birimi başına üç karboksilik grubun maksimum yük yoğunluğunu (yani bir üçlü ikame derecesi) vermek için eterleşme 15 yeteneğine sahip üç hidroksil grubu içerir.

Karboksimetil selüloz esaslı polimerin molekül ağırlığı ve iç viskozitesi, teknikte uzman kişilerce bilinen herhangi bir yöntemle, ör. peroksitlerin ilave edilmesiyle ayarlanabilir. H_2O_2 ile oksidatif bozunma yoluyla düşük viskoziteli, suda çözünebilir CMC hazırlanması için bir yöntem tarif eden DE 1 543 116 A1'e ve polisakkarit eterin bozunmasının oksitleyici 20 madde miktarına, sıcaklığa ve işlem süresine bağlılığını açıklayan DE 44 11 681 A1'e atıf yapılmıştır.

Bu buluşun tercih edilen bir uygulamasına göre karboksimetil selüloz, 5 ile 500 ml/g aralığında, tercihen 10 ile 450 ml/g aralığında, daha tercihen 50 ile 350 ml/g aralığında ve en fazla tercihen 100 ile 200 ml/g aralığında bir iç viskoziteye sahiptir.

25 Bu buluşun başka bir uygulamasına göre, en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B bir anyonik nişastadır.

Anyonik nişasta tercihen, karboksil grupları, karboksimetil grupları, karboksimetil hidroksipropil grupları, karboksimetil hidroksietil grupları, fosfat grupları, sülfonat grupları

ve bunların karışımlarını içeren gruptan seçilen anyonik gruplar ile kimyasal olarak değiştirilmiştir. Anyonik nişasta, buğday nişastası, mısır nişastası, pirinç nişastası, patates nişastası, tapyoka nişastası, maranta nişastası, sorgum nişastası ve bunların karışımlarını içeren gruptan seçilen nişastalardan kaynaklanan kimyasal olarak değiştirilmiş nişastalar arasında seçilebilir. Anyonik nişasta aynı zamanda amilopektin zenginleştirilmiş nişastaları içeren genetik olarak değiştirilmiş kaynaklardan da elde edilebilir. Tercih edilen bir uygulamada anyonik nişasta, amilopektin açısından zenginleştirilmiş olanlar arasından seçilir, bir başka ifadeyle kimyasal olarak değiştirilmiş nişasta tercihen pirinç nişastası, patates nişastası ve bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilir. Bu tür anyonik nişastaları hazırlamak için yöntemler uzman kişilerce bilinmektedir. Anyonik nişastanın molekül ağırlığı 1 000 ile 1 000 000 g/mol arasında değişebilir ve genellikle yaklaşık 220 000 g/mol'dür. Anyonik nişastanın molekül ağırlığı, hidrojen peroksit (H_2O_2) ile işlem yoluyla ayarlanabilir.

Bu buluşun tercih edilen yine başka bir uygulamasına göre, en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B bir anyonik guardır.

Guar, genellikle 1:2 oranında galaktoz birimleri ve mannoz birimlerinden oluşan bir doğal heteropolisakkarit (guaran) içerir ve guar tohumlarının endosperm bileşenidir. Genel olarak, guar 1,6-bağlantılı α -D-galaktopiranozil birimleri ile 1,4-bağlantılı β -D-mannopiranozil birimlerinin bir doğrusal zincirini içerir. Yaklaşık olarak %14 ile 17 wt. arasında kavuz, %35 ile 42 wt. arasında endosperm ve %43 ile 47 wt. arasında embriyo içeren guar tohumları, ticaretteki endüstriyel guar olan endospermi ayırmak için kuru öğütülür ve elenir. Bir guar türevi, örneğin enzimler, asitler, oksitlenme ortamı, sıcaklık, radyasyon vb. kullanımıyla heteropolisakkariti değiştirerek elde edilebilir. Bu tür guar türevlerini hazırlamak için yöntemler uzman kişilerce bilinmektedir. Örneğin, α -D-galaktopiranozil birimlerini çıkarmak için faydalı olan ticari olarak temin edilebilen bir α -D-galaktosidaz enziminin kullanımı ile bir değişiklik elde edilebilir. Guaranın α -D-galaktosidaz enzimine maruz bırakıldığı süreyi kontrol etmek suretiyle α -D-galaktopiranozil birimlerinin mannoz birimlerinin doğrusal zincirinden çıkarılma miktarı kontrol edilebilir. Ek veya alternatif olarak, guarın bir hidroksipropil guar veya hidroksietil guar ortaya çıkaracak şekilde propilenoksit veya etilenoksit ile eterleştirilmesi yoluyla guarın bir değişikliği elde edilebilir.

Bu buluşun bir uygulamasına göre anyonik guar, bir karboksimetil guar (CMG) ve/veya bir karboksimetil hidroksipropil guar (CMHPG) ve/veya bir karboksimetil hidroksietil guardır (CMHEG). Örneğin karboksimetil guar, kostik soda varlığında bir guarın monokloroasetik asit ile tepkimeye sokulması yoluyla elde edilir.

- 5 Ksantan sakızı, *Xanthomonas campestris* bakterisi tarafından salgılanan bir polisakkarittir ve tipik olarak glikoz, mannoz ve glukuronik asit içeren pentasakkarit tekrar birimlerinden oluşur. Glikoz, sakkaroz veya laktoz fermantasyonu ile üretilebilir.

- En az bir yumaklaştırma katkı maddesi B, yukarıda belirtilen anyonik polimerlerden bir ya da daha fazlasını ve teknikte bilinen bir ya da daha fazla başka yumaklaştırma katkı maddesi içerebilir. Bu buluşun bir uygulamasına göre en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B, yukarıda belirtilen anyonik polimerlerin iki ya da daha fazlasının bir karışımıdır. Bu buluşun başka bir uygulamasına göre en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B, yukarıda belirtilen anyonik polimerlerin birinden oluşur. Tercih edilen bir uygulamaya göre en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B anyonik karboksimetil selülozdur.

- 15 Bu buluşun bir uygulamasına göre, bu buluşa göre olan işlemde kullanılan en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B, 4,5 ile 12 arasında, tercihen 7 ile 11 arasında ve daha tercihen 8,0 ile 10,5 arasında bir pH değerine sahiptir.

- En az bir yumaklaştırma katkı maddesi B, çözelti ya da kuru malzeme olarak sağlanabilir. Tercih edilen bir uygulamaya göre en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B bir sulu çözelti halinde sağlanır.

Bu buluşun tercih edilen bir uygulamasına göre en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B, çözeltinin toplam ağırlığına göre %1 ile 70 wt. arasında, tercihen %2 ile 55 wt. arasında, daha tercihen %5 ile 50 wt. arasında ve en fazla tercihen %30 ile 50 wt. arasında bir yoğunluğa sahip bir sulu çözelti halindedir.

- 25 Arzu edildiği takdirde, en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B'nin çözeltisi örneğin ince süzme ya da termal ya da kurutma ile yoğunlaştırılabilir. Kuru yumaklaştırma katkı maddesi B termal kurutma ile, tercihen püskürtmeyle kurutma ile üretilebilir ve yumaklaştırma katkı maddesi B'nin toplam ağırlığına göre %90'dan wt. daha fazla, tercihen %95 ile 99,9 wt. arasında bir katı içeriğe sahip olabilir.

- Bu buluşun bir uygulamasına göre ikinci sulu süspansiyon S2'nin içindeki en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B'nin içeriği, ikinci sulu süspansiyon S2'nin toplam ağırlığına göre %0,001 ile 20 wt. arasında, daha tercihen %0,1 ile 10 wt. arasında ve en fazla tercihen %0,2 ile 0,8 wt. arasındadır. Bu buluşun başka bir uygulamasına göre ikinci sulu süspansiyon S2'nin içindeki en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B'nin içeriği, ikinci sulu süspansiyon S2'nin içindeki en az bir dolgu maddesinin toplam kuru ağırlığına göre %0,001 ile 20 wt. arasında, daha tercihen %0,1 ile 10 wt. arasında ve en fazla tercihen %0,2 ile 0,8 wt. arasındadır. Bu buluşun yine başka bir uygulamasına göre ikinci sulu süspansiyon S2'nin içindeki en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B'nin içeriği, sulu süspansiyon SM'nin içindeki en az bir dolgu maddesinin toplam kuru ağırlığına göre %0,001 ile 20 wt. arasında, daha tercihen %0,1 ile 10 wt. arasında ve en fazla tercihen %0,2 ile 0,8 wt. arasındadır.

Yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarının hazırlanmasına yönelik işlem

- Bu buluşa göre, yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarının hazırlanması için bir işlem sağlanmaktadır ki bu işlem şu adımları içerir:

- a) her biri en az bir dolgu maddesi içeren en az iki sulu süspansiyon sağlama ki şunlarla karakterize edilmektedir
 - i) birinci sulu süspansiyon S1 en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A'yı içerir ve
 - ii) ikinci sulu süspansiyon S2 yumaklaştırma katkı maddesi A'dan farklı olan en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B'yi içerir ve
 - iii) birinci sulu süspansiyon S1 ile ikinci sulu süspansiyon S2'nin içindeki en az bir dolgu maddesi farklıdır ve
- b) yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarının bir sulu süspansiyonunu SM oluşturmak amacıyla a) adımıyla sağlanan en az iki sulu süspansiyonu bir araya getirerek birleştirme ki burada birinci sulu süspansiyon ile ikinci sulu süspansiyonun içindeki en az bir dolgu maddesinin kütle oranı S1:S2, 1:100 ile 100:1 arasındadır,

işlem b) adımının birinci sulu süspansiyon S1 ile ikinci sulu süspansiyon S2'yi aynı anda bir araya getirerek gerçekleştirilmesiyle karakterize edilmektedir.

Bu buluşa göre birinci sulu süspansiyon S1'in içindeki en az bir dolgu maddesi ile ikinci sulu süspansiyon S2'nin içindeki en az bir dolgu maddesi farklıdır. Bu nedenle en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A ile en az bir adet birinci dolgu maddesi içeren birinci sulu süspansiyon S1 ve yumaklaştırma katkı maddesi A'dan farklı olan en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B ile en az bir adet ikinci dolgu maddesi içeren ikinci sulu süspansiyon S2 sağlanır.

Bir uygulamaya göre en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A'yı içeren birinci sulu süspansiyon S1 şu adımlarla hazırlanır

A1) en az bir dolgu maddesinin birinci sulu süspansiyonunu sağlama ve

A2) en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A'yı A1) adımının birinci sulu süspansiyonuna ilave etme.

Başka bir uygulamaya göre en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A'yı içeren birinci sulu süspansiyon S1 şu adımlarla hazırlanır

A1') en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A ile suyu karıştırma ve

A2') en az bir dolgu maddesini A1') adımının birinci sulu süspansiyonuna ilave etme.

Yine başka bir uygulamaya göre en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A'yı içeren birinci sulu süspansiyon S1, en az bir dolgu maddesi, en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A ve suyun aynı anda karıştırılmasıyla hazırlanır.

Bir uygulamaya göre en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B'yi içeren ikinci sulu süspansiyon S2 şu adımlarla hazırlanır

B1) en az bir dolgu maddesinin ikinci sulu süspansiyonunu sağlama ve

B2) en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B'yi B1) adımının ikinci sulu süspansiyonuna ilave etme.

Başka bir uygulamaya göre en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B'yi içeren ikinci sulu süspansiyon S2 şu adımlarla hazırlanır

B1') en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B ile suyu karıştırma ve

B2') en az bir dolgu maddesini B1') adımının ikinci sulu süspansiyonuna ilave etme.

5

Yine başka bir uygulamaya göre en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B'yi içeren ikinci sulu süspansiyon S2, en az bir dolgu maddesi, en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B ve suyun aynı anda karıştırılmasıyla hazırlanır.

10 i) adımının birinci sulu süspansiyon S1'i ve/veya ii) adımının ikinci sulu süspansiyon S2'si, yumaklaştırma katkı maddesini sulu süspansiyonun her tarafına daha homojen bir şekilde dağıtmak amacıyla karıştırılabilir. Karıştırma için uygun işlem donanımı uzman kişilerce bilinmektedir ve aynı zamanda aşağıda da tarif edilmiştir.

15 En az bir dolgu maddesi, en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A ve en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B yukarıda tarif edilen hallerden herhangi birinde sağlanabilir. Başka bir ifadeyle en az bir dolgu maddesi, bir süspansiyon, bulamaç, dispersiyon, macun, toz, nemli bir filtre keki ya da sıkıştırılmış veya tanelendirilmiş halde sağlanabilir ve yumaklaştırma katkı maddeleri bir çözelti halinde ya da kuru halde sağlanabilir.

20 Uzman kişiler en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A ile en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B'yi, birinci sulu süspansiyon S1 ile ikinci sulu süspansiyon S2 birleştirildiğinde dolgu maddesi parçacıklarının yumaklaşmasına yol açan bir miktarda sağlayacaktır. Dolgu maddesi parçacıklarının yumaklaşmasının birinci sulu süspansiyon S1 ve/veya ikinci sulu süspansiyon S2'nin içinde bu süspansiyonların birleştirilmesinden önce de gerçekleşebileceği takdir edilmektedir. Yumaklaşmanın sadece dolgu maddesi ile 25 gerçekleşmesi halinde bu yumaklaşma, bu buluşun işleminin b) adımı ile birleştirdikten sonra gerçekleşen yumaklaşmadan ayırt edilebilir. Örneğin b) işlem adımından sonra oluşan yumaklar, bir yumaklaştırma maddesi ile sadece mineral dolgu maddesinden üretilen yumaklardan farklı parçacık büyüklüğüne sahip olabilir. b) işlem adımından sonra oluşan yumaklar, bir yumaklaştırma maddesi ile sadece mineral dolgu maddesinden

üretileen yumaklardan daha büyük olabilir veya b) işlem adınının kesme altında gerçekleştirilmesi halinde üretileen yumaklar bir yumaklaştırma maddesi ile sadece mineral dolgu maddesinden üretileen yumaklardan daha küçük olabilir.

- Bu buluşun bir uygulamasına göre en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B, birinci sulu süspansiyon S1'in içindeki en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A'nın içeriğinin, birinci sulu süspansiyon S1'in toplam ağırlığına göre %0,001 ile 20 wt. arasında, daha tercihen %0,5 ile 10 wt. arasında ve en fazla tercihen %3 ile 5 wt. arasında olacağı bir miktarda sağlanır ve/veya en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B, ikinci sulu süspansiyon S2'nin içindeki en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B'nin içeriğinin, ikinci sulu süspansiyon S2'nin toplam ağırlığına göre %0,001 ile 20 wt. arasında, daha tercihen %0,1 ile 10 wt. arasında ve en fazla tercihen %0,2 ile 0,8 wt. arasında olacağı bir miktarda sağlanır.

- Bu buluşun bir uygulamasına göre en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A ile en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B'nin kütle oranı, 1:50 ile 50:1 arasında, tercihen 1:30 ile 30:1 arasında, daha tercihen 1:20 ile 20:1 arasında, daha da tercihen 1:10 ile 10:1 arasında ve en fazla tercihen 1:8 ile 8:1 arasındadır. Kütle oranları, en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A ile en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B'nin kuru ağırlığına dayanmaktadır.

Bu buluşa göre olan işlemin b) adımına göre a) adımında sağlanan en az iki süspansiyon aynı anda bir araya getirilerek birleştirilir.

- En az iki süspansiyon teknikte bilinen herhangi bir yolla, örneğin dökme, enjekte etme ya da boşaltma ile birleştirilebilir. Örneğin a) adımında sağlanan en az iki süspansiyon bunları başka bir hazne, kap ya da boruya dökme, enjekte etme ya da boşaltma yoluyla birleştirilebilir. Başka bir örneğe göre a) adımında sağlanan en az iki süspansiyon, en az iki süspansiyondan birini diğerinin ve/veya başka süspansiyonun(süspansiyonların) içine dökme, enjekte etme ya da boşaltma yoluyla birleştirilebilir.

- b) işlem adımı, oda sıcaklığında, yani $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ya da başka sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir. Bir uygulamaya göre b) işlem adımı 5 ile $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında, tercihen 10 ile $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında ve en fazla tercihen 20 ile $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında bir sıcaklıkta yürütülür. Isı iç kesme ile veya haricî bir kaynakla ya da bunların bir bileşimiyle sokulabilir.

Bu buluşun bir uygulamasına göre, b) işlem adımı en az 1 saniye, tercihen en az 1 dak., ör. en az 15 dak., 30 dak., 1 saat, 2 saat, 4 saat, 6 saat, 8 saat veya 16 saat yürütülür.

- Bu buluşun bir uygulamasına göre sulu süspansiyon SM b) işlem adımı sırasında ve/veya sonrasında kesilir. Bu buluşun anlamı içinde "kesme", bir malzeme, örneğin sulu süspansiyon SM içerisine bir kesme geriliminin indüklenmesini ifade eder. Kesme yoluyla, yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarının yumak büyüklüğü azaltılabilir ve yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarının daha homojen bir parçacık büyüklüğü dağılımı elde edilebilir. Şekil 3 büyük yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarının (gri halkalar) bir statik karıştırıcı kaynaklı kesme altında daha küçük yumaklara ayrıştırıldığı bir kesme işlemini göstermektedir.

Sulu süspansiyonlar SM, uzman kişilerce bilinen herhangi bir yöntemle kesilebilir. Uygun kesme yöntemlerinin örnekleri, sallama, çalkalama, karıştırma, öğütme, ultrasonikasyon ya da saptırıcılar veya lameller gibi yollarla türbülanslı veya düzgün bir akışın tetiklenmesidir.

- Uygun kesme donanımı uzman kişilerce bilinmektedir ve örneğin rotor stator sistemleri, bıçaklı karıştırıcılar, pervaneli karıştırıcılar, türbinli karıştırıcılar veya çapalı karıştırıcılar gibi karıştırıcılardan, saptırıcılar veya lameller içeren borular gibi statik karıştırıcılar, bilyeli değirmenler veya çarpmalı kırıcılar gibi değirmenler arasından seçilebilir. Bu buluşun tercih edilen bir uygulamasına göre bir rotor stator karıştırıcı sistemi kullanılır.
- Bu buluşun bir uygulamasına göre sulu süspansiyon SM, yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarının sulu süspansiyonu SM'nin karıştırılmasıyla b) işlem adımı sırasında ve/veya sonrasında kesilir. Karıştırma, ör. yüksek hızla karıştırma veya çalkalama ile yapılabilir. Bu tür bir çalkalama veya karıştırma sürekli ya da kesintili olarak gerçekleştirilebilir. Uzman kişiler, karıştırma hızı ve sıcaklık gibi karıştırma koşullarını kendi işlem donanımına göre uyarlayacaktır. Örneğin, karıştırma bir saban demirli karıştırıcı ile gerçekleştirilebilir. Saban demirli karıştırıcılar mekanik olarak üretilmiş bir akışkan yatak prensibiyle çalışmaktadır. Saban demiri bıçakları bir yatay silindir tamburun iç duvarına yakın olarak dönmekte ve karışımın bileşenlerini ürün yatağından dışarı ve açık karıştırma alanının içine taşımaktadır. Mekanik olarak üretilmiş akışkan yatak, çok kısa bir süre içinde büyük yığınların bile yoğun karışımını garantiler. Doğrayıcılar ve/veya dağıtıcılar kuru işlemde topakları dağıtmak için

- kullanılır. Buluşun işleminde kullanılabilen donanım, örneğin Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Almanya'dan ya da Silverson (ABD)'den temin edilebilir. Ayrıca örneğin Ystral GmbH, Ballrechten-Dottingen, Almanya'dan boru biçimli bir karıştırma aygıtı kullanılabilir. Buluşun işleminde kullanılabilecek olan başka bir donanım türü
- 5 Kinematika AG, İsviçre'den bir MEGATRON® sıralı homojenleştiricidir.

- Bir uygulamaya göre işlem farklı kesme hızlarında en az iki adımda kesme altında gerçekleştirilir, tercihen birinci kesme hızı ikinci kesme hızından daha düşüktür. Tercihen birinci kesme adımı b) adımı sırasında $<1\ 000\ s^{-1}$ 'lik bir kesme hızıyla gerçekleştirilir. İkinci kesme adımı tercihen b) işlem adımından sonra gerçekleştirilir. İkinci kesme hızı 1 000 ile
- 10 1 000 000 s^{-1} arasında, tercihen 3 000 ile 600 000 s^{-1} arasında, daha tercihen 6 000 ile 300 000 s^{-1} arasında ve en fazla tercihen 10 000 ile 100 000 s^{-1} arasında olabilir.

- Bu buluşun bir uygulamasına göre sulu süspansiyon SM b) işlem adımı sırasında kesilir. Bu buluşun başka bir uygulamasına göre sulu süspansiyon SM b) işlem adımı sonrasında kesilir. Bu buluşun yine başka bir uygulamasına göre sulu süspansiyon SM b) işlem adımı
- 15 sırasında ve sonrasında kesilir.

- Bu buluşun başka bir uygulamasına göre buluşun işleminin a) adımında sağlanan birinci sulu süspansiyon S1 ve/veya ikinci sulu süspansiyon S2, b) işlem adımından önce kesilir. Sulu süspansiyonlar SM, uzman kişilerce bilinen herhangi bir yöntemle ve bilhassa yukarıda tarif edilen yöntemlerle kesilebilir.

- 20 Bu buluşun başka bir uygulamasına göre a) işlem adımında en az bir dolgu maddesi içeren başka sulu süspansiyonlar sağlanır. Başka sulu süspansiyonlar, birinci sulu süspansiyon S1 ile veya ikinci sulu süspansiyon S2 ile aynı dolgu maddesini içerebilir ya da en az bir farklı dolgu maddesi içerebilir. İsteğe bağlı olarak başka sulu süspansiyonlar, yukarıda tarif edilen en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A ve/veya en az bir yumaklaştırma katkı
- 25 maddesi B arasından seçilebilen en az bir yumaklaştırma katkı maddesi içerebilir. Örneğin a) işlem adımında en az bir dolgu maddesi içeren üçüncü sulu süspansiyon S3 sağlanabilir ki burada birinci sulu süspansiyon S1 veya ikinci sulu süspansiyon S2 ile aynı maddeyi içerebilir ya da farklı bir dolgu maddesi içerebilir. Dahası üçüncü sulu süspansiyon S3 yukarıda tarif edilen en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A ve/veya en az bir

yumaklaştırma katkı maddesi B arasından seçilebilen en az bir yumaklaştırma katkı maddesi içerebilir.

Bu buluşun bir uygulamasına göre birinci sulu süspansiyon S1'in ve/veya ikinci sulu süspansiyon S2'nin ve/veya sulu süspansiyon SM'nin Brookfield viskozitesi 25 °C'de 5 000 mPa·s'tan daha düşük, tercihen 25 °C'de 1 000 mPa·s'tan daha düşük ve daha tercihen 25 °C'de 10 ile 200 mPa·s arasındadır. Tercih edilen bir uygulamaya göre birinci sulu süspansiyon S1, ikinci sulu süspansiyon S2 ve sulu süspansiyon SM'nin Brookfield viskozitesi 25 °C'de 5 000 mPa·s'tan daha düşük, tercihen 25 °C'de 1 000 mPa·s'tan daha düşük ve daha tercihen 25 °C'de 10 ile 200 mPa·s arasındadır. Bir uygulamaya göre yumaklaşmış dolgu maddelerinin sulu süspansiyonu SM, 25 °C'de 1 ile 1000 mPa·s arasında, daha tercihen 25 °C'de 5 ile 800 mPa·s arasında ve en fazla tercihen 25 °C'de 10 ile 600 mPa·s arasında bir Brookfield viskozitesine sahiptir. Bir uygulamaya göre Brookfield viskozitesi 100 rpm'de ölçülür. Birinci sulu süspansiyon S1 ve/veya ikinci sulu süspansiyon S2 ve/veya sulu süspansiyon SM'nin viskozitesi bir çözücü, tercihen su ilave edilmesiyle ayarlanabilir.

Sulu süspansiyon SM'nin katı içeriği, teknikte uzman kişilerce bilinen yöntemlerle ayarlanabilir. Bir sulu süspansiyonun katı içeriğini ayarlamak için, süspansiyon süzme, santrifüjleme ya da termal ayırma işlemi ile kısmen veya tamamen susuzlaştırılabilir. Örneğin, süspansiyonlar nanosüzme gibi bir süzme işlemi ile ya da bir buharlaştırma işlemi gibi bir termal ayırma işlemi ile kısmen veya tamamen susuzlaştırılabilir. Alternatif olarak, katı malzemeye (ör. süzmeyle oluşan) istenen katı içeriği elde edilene kadar su ilave edilebilir. Ek veya alternatif olarak, katı parçacıkların uygun bir daha düşük içeriğine sahip bir yumaklaşmış dolgu maddesi parçacığı süspansiyonu ya da başka bir dolgu maddesi parçacığı süspansiyonu, istenen katı içeriği elde edilene kadar sulu süspansiyon SM'ye ilave edilebilir. Ek olarak ilave edilen yumaklaşmış dolgu maddesi parçacığı süspansiyonu ya da başka dolgu maddesi parçacıkları süspansiyonları dağıtılmış veya dağıtılmamış olabilir.

Bu buluşun bir uygulamasına göre b) işlem adımından sonra elde edilen sulu süspansiyon SM'nin katı içeriği, sulu süspansiyon SM'nin toplam ağırlığına göre %1 ile 75 wt. arasında, tercihen %2 ile 60 wt. arasında ve en fazla tercihen %5 ile 35 wt. arasındadır.

b) işlem adımı kesikli bir işlem, yarı sürekli ya da sürekli bir işlem halinde gerçekleştirilebilir.

Şekil 1'de gösterildiği gibi kesikli bir işlem birinci kap (1), ikinci kap (2) ve bir karıştırma kabı (3) içerebilir. Birinci kap (1) en az bir adet birinci dolgu maddesi içeren birinci sulu süspansiyonu (4) içerebilir. İkinci kap (2) birinci kaba (1) dâhil edilenden farklı en az bir adet ikinci dolgu maddesi içeren ikinci sulu süspansiyonu (5) içerebilir. En az bir yumaklaştırma katkı maddesi A (6) birinci kaba (1) ilave edilebilir ve en az bir adet birinci dolgu maddesi içeren birinci sulu süspansiyon (4) ile karıştırılabilir. En az bir yumaklaştırma katkı maddesi B (6) ikinci kaba (2) ilave edilebilir ve en az bir adet ikinci dolgu maddesi içeren ikinci sulu süspansiyon (5) ile karıştırılabilir. Elde edilen karışımlar daha sonra bunları karıştırma kabına (3) eşzamanlı olarak boşaltmak suretiyle birleştirilebilir.

Sürekli bir işlemde birinci yumaklaştırma katkı maddesi A'nın arzu edilen miktarı en az bir adet birinci dolgu maddesi içeren birinci sulu süspansiyonu ihtiva eden birinci borunun içine enjekte edilebilir ve yumaklaştırma katkı maddesi B'nin arzu edilen miktarı birinci boruya dâhil edilenden farklı en az bir adet ikinci dolgu maddesi içeren ikinci sulu süspansiyonu ihtiva eden ikinci boruya enjekte edilebilir. Birinci ve ikinci boru, en az bir adet dolgu maddesi ile yumaklaştırma katkı maddelerinin yeterli bir şekilde karıştırılmasına imkân verecek bir uzunlukta olabilir ve/veya sıralı bir statik karıştırıcı içerebilir. Birinci ve ikinci süspansiyon, birinci ve ikinci süspansiyonun birleştirildiği üçüncü borunun içine eşzamanlı olarak pompalanabilir ve enjekte edilebilir.

Bu buluşun bir uygulamasına göre b) işlem adımıyla elde edilen yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıkları, 0,1 ile 500 μm arasında, tercihen 0,2 ile 200 μm arasında, daha tercihen 0,5 ile 150 μm arasında ve en fazla tercihen 1,0 ile 100 μm arasında bir hacimce belirlenen ortalama parçacık çapı d_{50} 'ye sahip olmalarıyla karakterize edilmektedir. Bu buluşun başka bir uygulamasına göre b) işlem adımıyla elde edilen yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıkları, 0,1 ile 70 μm arasında, tercihen 0,2 ile 50 μm arasında, daha tercihen 0,5 ile 30 μm arasında ve en fazla tercihen 1,0 ile 15 μm arasında bir hacimce belirlenen ortalama parçacık çapı d_{50} 'ye sahip olmalarıyla karakterize edilmektedir.

Bu buluşa göre, yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarının hazırlanması için bir işlem sağlanmaktadır ki bu işlem şu adımları içerir:

- a) her biri en az bir dolgu maddesi içeren en az iki sulu süspansiyon sağlama ki şunlarla karakterize edilmektedir
- i) birinci sulu süspansiyon S1 en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A'yı içerir ve
- ii) ikinci sulu süspansiyon S2 yumaklaştırma katkı maddesi A'dan farklı olan en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B'yi içerir ve
- iii) birinci sulu süspansiyon S1 ile ikinci sulu süspansiyon S2'nin içindeki en az bir dolgu maddesi farklıdır ve
- b) yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarının bir sulu süspansiyonunu SM oluşturmak amacıyla a) adımıyla sağlanan en az iki sulu süspansiyonu aynı anda bir araya getirerek birleştirme ki burada birinci sulu süspansiyon ile ikinci sulu süspansiyonun içindeki en az bir dolgu maddesinin kütle oranı S1:S2, 1:100 ile 100:1 arasındadır ve burada en az bir dolgu maddesi kalsiyum karbonat içeren bir malzemeden, tercihen öğütülmüş kalsiyum karbonat ve/veya çöktürülmüş kalsiyum karbonat ve/veya kil arasından seçilir, en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A bir katyonik nişastadır ve
- en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B bir karboksimetil selülozdur ki işlem b) adımının birinci sulu süspansiyon S1 ile ikinci sulu süspansiyon S2'yi aynı anda bir araya getirerek gerçekleştirilmesiyle karakterize edilmektedir.
- Tercihen birinci sulu süspansiyon S1'in içindeki en az bir dolgu maddesi kalsiyum karbonat içeren bir malzeme, tercihen öğütülmüş kalsiyum karbonattan seçilir ve ikinci sulu süspansiyon S2 içindeki en az bir dolgu maddesi çöktürülmüş kalsiyum karbonat ve/veya kilden seçilir, en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A katyonik nişastadır ve en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B bir karboksimetil selülozdur.
- Tercih edilen bir uygulamaya göre a) işlem adımı her biri en az bir dolgu maddesi içeren iki sulu süspansiyon sağlanır. Ek veya alternatif olarak birinci sulu süspansiyon S1'in içindeki en az bir yumaklaştırma katkı maddesi A'nın içeriği, birinci sulu süspansiyon S1'in toplam ağırlığına göre tercihen %0,0001 ile 20 wt. arasındadır ve/veya ikinci sulu süspansiyon S2'nin içindeki en az bir yumaklaştırma katkı maddesi B'nin içeriği, ikinci sulu

- süspansiyon S2'nin toplam ağırlığına göre tercihen 0,0001 ile 20 wt. arasındadır. Ek veya alternatif olarak birinci sulu süspansiyon S1'in içindeki en az dolgu maddesinin içeriği, birinci sulu süspansiyon S1'in toplam ağırlığına göre tercihen %10 ile 40 wt. arasındadır ve/veya ikinci sulu süspansiyon S2'nin içindeki en az bir dolgu maddesinin içeriği, ikinci sulu süspansiyon S2'nin toplam ağırlığına göre tercihen 10 ile 40 wt. arasındadır. Ek veya alternatif olarak b) işlem adımından sonra elde edilen sulu süspansiyon SM'nin katı içeriği, sulu süspansiyon SM'nin toplam ağırlığına göre tercihen %5 ile 35 wt. arasındadır.

Yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıkları

- Bu buluşun başka bir yönüne göre, bir yumaklaşmış dolgu maddesi parçacığı süspansiyonu sağlanmaktadır ki dolgu maddesi parçacıklarının tek doruklu parçacık büyüklüğü dağılımına ve/veya 45 μm 'den daha düşük yarı yükseklikteki tam genişlik (FWHM) olarak ifade edilen bir hacim tanımlı parçacık büyüklüğü çok dağılımlılığına ve/veya 5 ile 50 μm aralığında bir hacimce belirlenen ortalama parçacık büyüklüğüne (d_{50}) sahip olmasıyla karakterize edilmektedir.
- 15 Bir uygulamaya göre hacimce belirlenen ortalama parçacık büyüklüğü (d_{50}) 10 ile 30 μm arasında ve tercihen 15 ile 25 μm arasındadır.

- Bu buluşun bir uygulamasına göre yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıkları, 35 μm 'den daha düşük, tercihen 30 μm 'den daha düşük, daha tercihen 20 μm 'den daha düşük ve en fazla tercihen 10 μm 'den daha düşük yarı yükseklikteki tam genişlik (FWHM) olarak ifade edilen bir hacim tanımlı parçacık büyüklüğü çok dağılımlılığına sahiptir. Bu buluşun başka bir uygulamasına göre yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıkları, 0,01 ile 35 μm arasında, tercihen 0,1 ile 30 μm arasında, daha tercihen 1 ile 20 μm arasında ve en fazla tercihen 5 ile 10 μm arasında yarı yükseklikteki tam genişlik (FWHM) olarak ifade edilen bir hacim tanımlı parçacık büyüklüğü çok dağılımlılığına sahiptir. Yukarıda tanımlandığı üzere,
- 25 parçacık büyüklüğü dağılımının tek doruklu olmaması halinde yarı yükseklikteki tam genişlik (FWHM), ana parçacık büyüklüğü dağılımı tepesine, yani eğrinin altındaki en büyük alana sahip parçacık büyüklüğü dağılımı tepesine ilişkindir.

Bu buluşun sahipleri şaşırtıcı bir şekilde en az bir dolgu maddesinin her bir yumaklaştırma katkı maddesi ile ayrı ayrı karıştırılması ve daha sonra dolgu maddesi/yumaklaştırma katkı

maddesi karışımlarının birleştirilmesiyle dolgu maddesi ile yumaklaştırma katkı maddelerinin daha homojen ya da bölünmez bir karışımının elde edilebildiğini bulmuşlardır. Bu da dar bir tek doruklu parçacık büyüklüğü dağılımı ile yansıtılabilen ya da parçacık büyüklüğü dağılımının tek doruklu olmaması halinde ana parçacık büyüklüğü

5 tepesinden, yani eğrinin altındaki en büyük alana sahip tepeden daha küçük bir hacimce belirlenen ortalama parçacık büyüklüğü d_{50} 'ye sahip parçacık yığınlarının yokluğu ile yansıtılabilen yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarının daha homojen bir parçacık büyüklüğü dağılımı sonucunu doğurabilir.

Ayrıca buluş sahipleri şaşırtıcı bir şekilde bu buluşun yumaklaşmış dolgu maddesi parçacığı

10 süspansiyonundan hazırlanan kâğıt ürünlerinin geliştirilmiş bir mukavemet sergilediğini ve aynı zamanda yüksek dolgu maddesi içeriğine sahip kâğıtların üretimine olanak sağladığını bulmuşlardır. Başka bir avantaj buluşun süspansiyonundan hazırlanan kâğıtların fiziksel ve optik özelliklerinin, geleneksel işlemlerle üretilen kâğıtlara nazaran önemli ölçüde bozulmamasıdır.

15 Bu buluşun başka bir yönüne göre, bir keçenin hazırlanması için bu buluşa göre olan işlemin a) ve b) adımlarını içeren bir işlem sağlanmakta olup bu işlem b) işlem adımından sonra elde edilen yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarının sulu süspansiyonu SM'nin ilave bir c) adımında sentetik ve/veya doğal liflerle birleştirilmesiyle ve elde edilen süspansiyon SMF'nin bir keçe elde etmek amacıyla d) susuzlaştırma adımın tabi

20 tutulmasıyla **karakterize edilmektedir**. Yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarının sulu süspansiyonu SM, kuru sentetik ve/veya doğal liflerle ya da bu liflerin bir sulu süspansiyonu ile, tercihen bir sulu süspansiyon ile ve en fazla tercihen doğal liflerin bir sulu süspansiyonu ile birleştirilebilir. c) adımı sırasında sulu süspansiyon içindeki yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıkları ile sentetik veya doğal liflerin içeriği, sulu

25 süspansiyonun toplam ağırlığına göre %0,1 ile 5 wt. arasında, tercihen %0,5 ile 3 wt. arasında ve en fazla tercihen yaklaşık olarak %1'dir wt. Bir uygulamaya göre yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıkları ile sentetik ve/veya doğal liflerin kütle oranı 1:4 ile 1:1 arasında, tercihen 1:2 ile 1:1 arasındadır. Tercihen c) işlem adımı bir kâğıt makinesinin hamur kasasında gerçekleştirilir.

Bu buluşun bir uygulamasına göre keçe, kâğıt, karton veya kutu kartonu ve tercihen bir kâğıt tabakasıdır.

- 5 Sentetik ve/veya doğal lifler teknikte bilinen kâğıt yapımı için uygun herhangi bir liften seçilebilir. Sentetik liflerin örnekleri naylon, polyester veya akrilik liflerdir. Doğal liflerin örnekleri odun, paçavralar, çimenler veya tarımsal atıklardan elde edilen selüloz hamurudur.

Uzman kişiler susuzlaştırma adımını teknikte bilinen herhangi bir yolla gerçekleştirebilir. Bir uygulamaya göre d) susuzlaştırma adımı bir elek üzerinde, tercihen bir kâğıt makinesinin hamur kasası aracılığıyla gerçekleştirilir.

- 10 Bir uygulamaya göre keçe 30 ile 500 g/m² arasında, tercihen 50 ile 200 g/m² arasında ve daha tercihen 80 ile 150 g/m² arasında bir kâğıt ağırlığına sahip bir kâğıt tabakasıdır. Örnek bir uygulamaya göre kâğıt tabakası bir kopya kâğıdıdır.

- 15 Elde edilen keçe, keçenin toplam ağırlığına göre %0,1 ile 80 wt. arasında, tercihen %1 ile 60 wt. arasında, daha tercihen %5 ile 40 wt. arasında ve en fazla tercihen %10 ile 30 wt. arasında bir dolgu maddesi içeriğine sahip olabilir.

Bu buluşun başka bir yönüne göre, bu buluşa göre olan bir yumaklaşmış dolgu maddesi parçacığı süspansiyonunun kâğıt kaplama ve/veya kâğıt yaş kısım uygulamalarında, tercihen yüksek dolgu maddesi yüklü kâğıt yaş kısım uygulamalarında ya da sigara kâğıdı için kullanımı sağlanmaktadır.

- 20 Buluşun kapsamı ve ilgisi, buluşun belirli uygulamalarını göstermenin amaçlandığı ve sınırlayıcı olmayan aşağıdaki şekiller ve örneklere dayanarak daha iyi anlaşılacaktır.

Şekillerin açıklaması:

Şekil 1 bu buluşun kesikli bir işleminin bir örneğini göstermektedir.

- 25 Şekil 2 örnek 2'ye (numune 6) göre dolgu maddesi parçacıklarının parçacık büyüklüğü dağılımını göstermektedir.

Şekil 3 bir statik karıştırıcı kullanılarak kesme altında yumakların ayrışmasını göstermektedir.

Deneyler

1. Ölçüm yöntemleri

- 5 Aşağıda, örneklerde uygulanan ölçüm yöntemleri tarif edilmektedir.

a) adımından önce kullanılan dolgu maddelerinin parçacık büyüklüğü dağılımı (PSD)

- 10 Ürünlerin parçacık büyüklüğü dağılımı, Fraunhofer ışık saçılımı yaklaşımı kullanılarak bir Malvern Mastersizer 2000 Lazer Kırınım Sistemi (Malvern Instruments Plc., Büyük Britanya) kullanılarak ölçülmüştür. Yöntem ve alet, uzman kişilerce bilinir ve yaygın olarak dolgu maddelerinin ve başka parçacıklı malzemelerin parçacık büyüklüklerini belirlemek için kullanılır.

Ölçüm %0,1 wt. oranında $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ içeren bir sulu çözeltide gerçekleştirilmiştir. Numuneler, yüksek hızlı bir karıştırıcı kullanılarak ve sesüstü varlığında dağıtılmıştır.

- 15 Süspansiyon S1, S2 ve SM içindeki dolgu maddesi parçacıklarının parçacık büyüklüğü dağılımı (PSD)

- 20 Ürünlerin parçacık büyüklüğü dağılımı, Fraunhofer ışık saçılımı yaklaşımı kullanılarak bir Malvern Mastersizer 2000 Lazer Kırınım Sistemi (Malvern Instruments Plc., Büyük Britanya) kullanılarak ölçülmüştür. Yöntem ve alet, uzman kişilerce bilinir ve yaygın olarak dolgu maddelerinin ve başka parçacıklı malzemelerin parçacık büyüklüklerini belirlemek için kullanılır.

Ölçüm %0,1 wt. oranında $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ içeren bir sulu çözeltide gerçekleştirilmiştir. Numuneler, yüksek hızlı bir karıştırıcı kullanılarak ve sesüstü yokluğunda dağıtılmıştır.

Yarı yükseklikteki tam genişlik (FWHM)

- 25 Parçacık büyüklüğü dağılımı verileri bir xy saçılım diyagramında gösterilmiştir ve veriler x ve y sütunlarına uygun şekilde düzenlenirken büyüklük verileri x sütununa konulmuş ve frekans verileri y sütununda düzenlenmiştir. Maksimum yükseklik (y_m) parçacık büyüklüğü

dağılımı eğrisinin frekans veri noktalarına göre sıralanmasıyla belirlenmiştir. İlgili x değeri daha sonra maksimum yükseklikteki (x_m) tepe pozisyonu olarak tanımlanmıştır. Maksimum tepe yüksekliğini ikiye bölerek yarı azami yükseklik elde edilmiştir ($y_{m0,5}$).

5 Yarı maksimum yükseklik değerine nazaran en yakın y değerine sahip dört veri noktası tanımlanmışken azami yükseklik konumundaki yarı azami yüksekliğin veri noktasına nazaran P_{HM2} ($x_m/y_{m0,5}$):

P_{1L} en yakın düşük x ve en yakın düşük y değerine sahip veri noktasıdır (x_{1L}/y_{1L}). P_{1H} en yakın düşük x ve en yakın yüksek y değerine sahip veri noktasıdır (x_{1H}/y_{1H}). P_{2L} en yakın yüksek x ve en yakın düşük y değerine sahip veri noktasıdır (x_{2L}/y_{2L}). P_{2H} en yakın yüksek x ve en yakın yüksek y değerine sahip veri noktasıdır (x_{2H}/y_{2H}).

Azami yükseklik değerinin yarısının y değerine (y_{m2}) sahip olan veri noktalarının doğrusal aradeğerlenmiş x konumları (x_{11} ve x_{21}) şu şekilde doğrusal aradeğerlenmiştir:

$$x_{11} = x_{1L} + \left(\frac{y_{m0,5} - y_{1L}}{y_{1H} - y_{1L}} \right) (x_{1H} - x_{1L})$$

$$x_{21} = x_{2H} + \left(\frac{y_{2H} - y_{m0,5}}{y_{2L} - y_{2H}} \right) (x_{2L} - x_{2H})$$

ve

$$FHMW = x_{21} - x_{11}$$

15

2. Malzemeler

Dolgu maddesi 1 (P1): Omya AG, İsviçre'den ticari olarak temin edilebilen dağıtılmamış, skalanoedral çöktürülmüş kalsiyum karbonat ($d_{50} = 4,3 \mu m$, Malvern Mastersizer 2000 ile ölçülmüştür).

Dolgu maddesi 2 (P2): Omya AG, İsviçre'den ticari olarak temin edilebilen dağıtılmamış, aragonitik çöktürülmüş kalsiyum karbonat ($d_{50} = 4 \mu\text{m}$, Malvern Mastersizer 2000 ile ölçülmüştür).

5 Dolgu maddesi 3 (P3): Omya AG, İsviçre'den ticari olarak temin edilebilen seçilmiş, doğal öğütülmüş kalsiyum karbonat (mermer), dağıtılmış ürün (Hydrocarb 60 ME). P3 mikrokristalindir, yüksek incelikte bir rombohedral parçacık şekline sahiptir ve %78'lik wt. bir katı içeriğine sahip önceden dağıtılmış bulamaç olarak kullanılmıştır.

10 Dolgu maddesi 4 (P4): Omya AG, İsviçre'den ticari olarak temin edilebilen seçilmiş, doğal öğütülmüş kalsiyum karbonat (mermer), dağıtılmış ürün (Hydrocarb 90 ME). P4 mikrokristalindir, yüksek incelikte bir rombohedral parçacık şekline sahiptir ve %78'lik wt. bir katı içeriğine sahip önceden dağıtılmış bulamaç olarak kullanılmıştır.

Dolgu maddesi 5 (P5): Imerys International Ltd, Birleşik Krallık'tan ticari olarak temin edilebilen toz halinde kil (Intramax 50, $d_{50} = 7 \mu\text{m}$, Mastersizer 2000 ile ölçülmüştür).

15 Yumaklaştırma katkı maddesi 1 (FA1): CP Kelco, ABD'den ticari olarak temin edilebilen karboksimetil selüloz (Finnfix 10, $M_w = 60000 \text{ g/mol}$, ikame derecesi = 0,8).

Yumaklaştırma katkı maddesi 2 (FA2): Cargill, ABD'den ticari olarak temin edilebilen nişasta tozu (C*Bond HR 35845).

3. Örnekler

Örnek 1 - Yumaklaştırma katkı maddelerinin stok çözeltilerinin hazırlanması

20 Karıştırma altında 23 °C'lik bir sıcaklıkta musluk suyuna FA1 ilave ederek FA1'in bir stok çözeltisi hazırlanmıştır. Karıştırma FA1 tamamen çözünene kadar 60 dakika boyunca sürdürülmüştür. FA1, FA1 çözeltisinin toplam ağırlığına göre %4'lük wt. FA1 içeriğine sahip bir çözeltinin elde edileceği bir miktarda ilave edilmiştir.

25 İyonsuzlaştırılmış suya FA2 ilave ederek ve karışımı 100 °C'de 30 dakika boyunca ısıtarak FA2'nin bir stok çözeltisi hazırlanmıştır. FA2, FA2 çözeltisinin toplam ağırlığına göre %1'lik wt. FA2 içeriğine sahip bir çözeltinin elde edileceği bir miktarda ilave edilmiştir. FA2 çözeltisi, su banyosu kullanılarak oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve çözeltiyi FA2

çözeltisinin toplam ağırlığına göre %1'lik wt. FA2 içeriğine yeniden ayarlamak için buharlaşma ile kaybedilen su miktarı eklenmiştir.

Örnek 2 - Yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarının hazırlanması

5 FA1 stok çözeltisinin aşağıda Tablo 1'de belirtilen miktarını oda sıcaklığında karıştırma altında birinci dolgu maddesinin bir çözeltisine ilave ederek birinci sulu süspansiyon S1 hazırlanmıştır. FA1 miktarı, yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarının nihai sulu süspansiyonu SM içinde 0,5 pph'lik (kuru pigment üzerinde yüzde parça) bir toplam FA1 içeriği elde etmek üzere seçilmiştir.

10 FA2 stok çözeltisinin aşağıda Tablo 1'de belirtilen miktarını oda sıcaklığında karıştırma altında ikinci dolgu maddesinin bir çözeltisine ilave ederek ikinci sulu süspansiyon S2 hazırlanmıştır. FA2 miktarı, yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarının nihai sulu süspansiyonu SM içinde 4,0 pph'lik (kuru pigment üzerinde yüzde parça) bir toplam FA2 içeriği elde etmek üzere seçilmiştir. FA2 çözeltisinin eklenmesi sırasında yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıkları oluşmuştur.

15 Birinci sulu süspansiyon S1 ile ikinci sulu süspansiyon S2 oda sıcaklığında ayrı bir kapta karıştırma altında her iki süspansiyonu aynı anda kaba dökerek birleştirilmiştir ki burada süspansiyon içinde yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıkları oluşmuştur. Eklemenin tamamlanmasından sonra elde edilen karışım 50 s^{-1} 'lik bir kesme hızında ilave 5 dakika daha karıştırılmıştır. Daha sonra bulamaç yumakların ayrışması için 15 dakika boyunca 40
20 000 s^{-1} 'lik bir kesme hızında bir Megatron işlemine tabi tutulmuştur (MTO 5000 Q çalışma haznesi ile Megatron MT 5000, Kinematica AG, Luzern CH, dolaşım modu, 14 000 rpm).

Dolgu maddelerinin kullanılan miktarları ve türleri ile kullanılan yumaklaştırma katkı maddelerinin miktarları aşağıda Tablo 1'de derlenmiştir.

Tablo 1: Hazırlanan sulu yumaklaşmış dolgu maddesi parçacığı süspansiyonlarının bileşimi.

Numune	Birinci dolgu maddesi	İkinci dolgu maddesi	Birinci dolgu maddesi/ikinci dolgu maddesi oranı kuru/kuru [% wt.]	S1 içindeki FA1'in miktarı [pph ^a]	S2 içindeki FA2'nin miktarı [pph ^a]
1	P3	P1	90/10	0.56	40
2	P3	P1	10/90	5	4.4
3	P3	P1	50/50	1	8
4	P1	P3	50/50	1	8
5	P5	P3	50/50	1	8
6	P5	P1	50/50	1	8
7	P2	P1	10/90	5	4.4
^a : Kuru dolgu maddesine göre yüzde parça.					

- Her bir numune için yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarının hacimce belirlenen ortalama parçacık büyüklüğü d_{50} , bunların parçacık büyüklüğü dağılımı ve parçacık büyüklüğü dağılımının ana tepe konumu, ana tepe payı, yani mevcut tüm tepelerin alanlarının toplamının içeriği karşısında ana tepenin altındaki alanın içeriği, ana tepe yüksekliği, ana tepe yarı yüksekliği ve FWHM değerleri ölçülmüştür. Sonuçlar aşağıda Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2: Yumaklaşmış dolgu maddesi parçacıklarının özellikleri

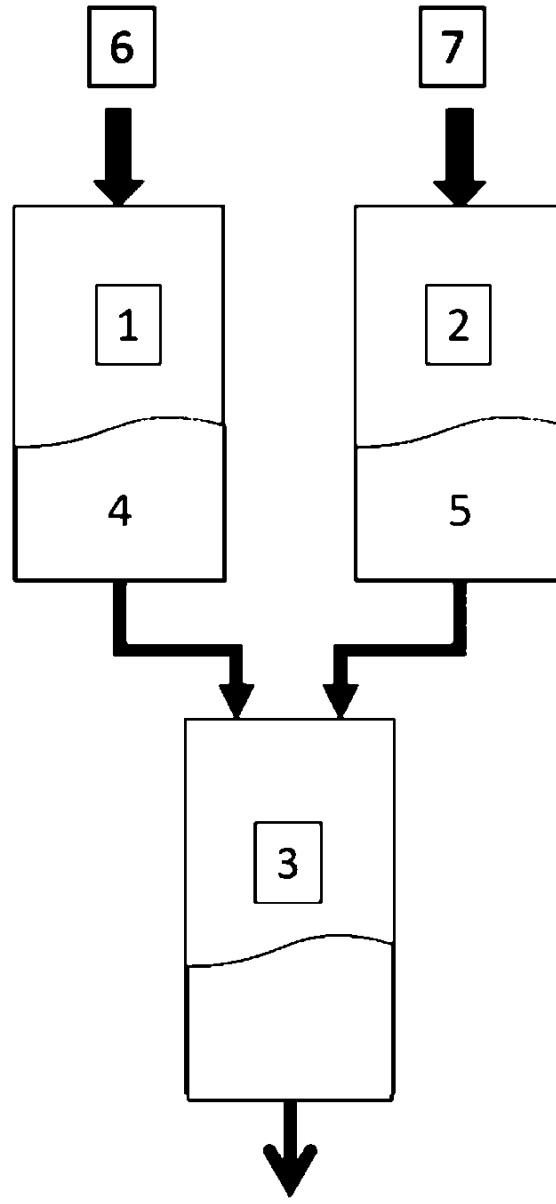
Numune	d_{50} [μm]	Ana tepe konumu [μm]	Ana tepe payı [%]	Ana tepe yüksekliği [%]	Ana tepe yarı yüksekliği [%]	FWHM [μm]
1	21.8	22.9	96.4	8.0	4.0	40.7
2	8.3	10.0	91.7	10.0	5.0	12.8
3	13.5	15.1	93.9	9.2	4.6	22.9
4	11.9	13.2	93.6	9.7	4.8	19.4
5	14.7	17.4	100.0	8.1	4.1	28.6
6	11.2	13.2	100.0	8.7	4.3	19.8
7	7.8	8.7	90.5	9.8	4.9	12.2

10

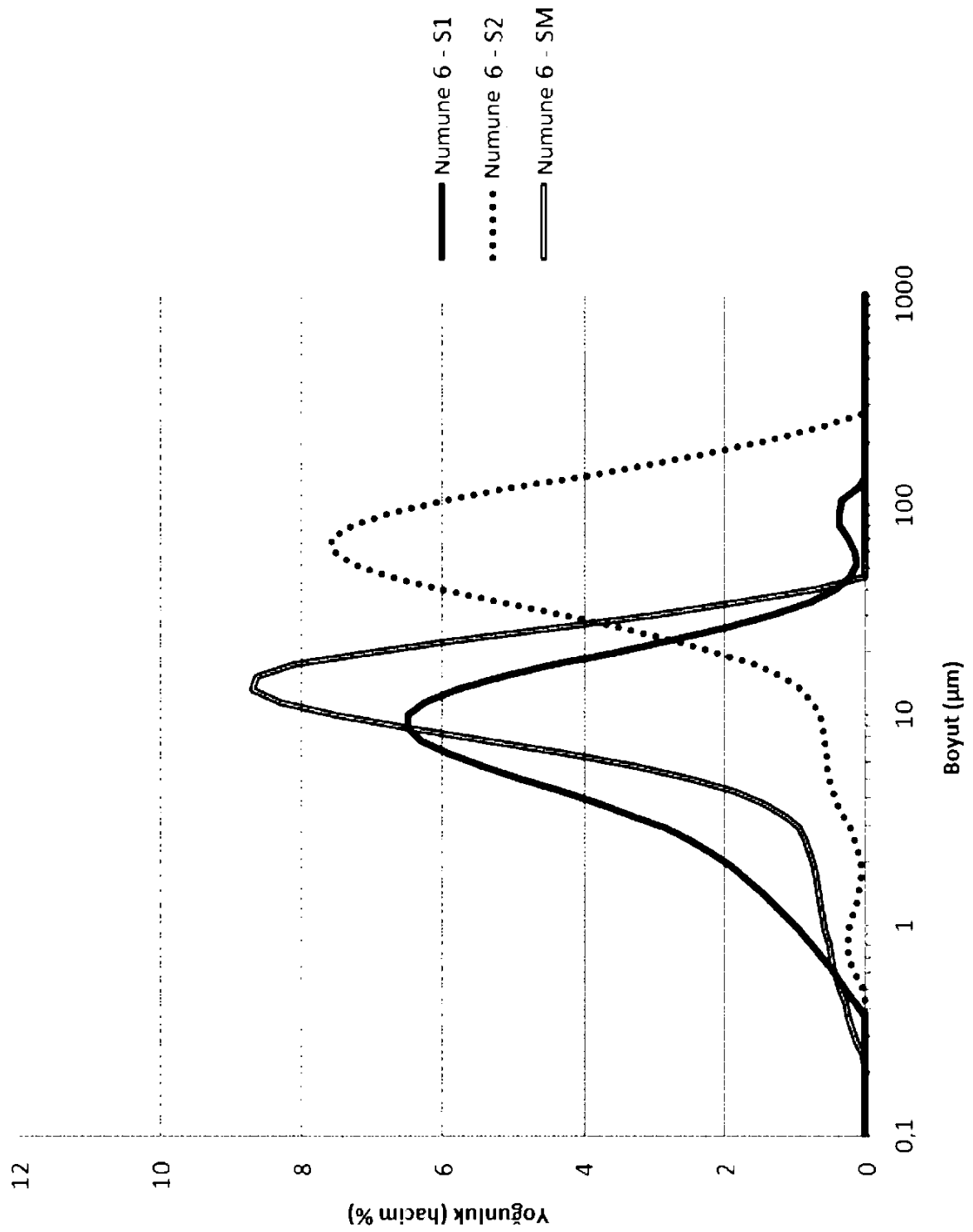
- Şekil 2, dolgu maddesi P1'i içeren birinci sulu süspansiyon S1'in ve dolgu maddesi P5'i içeren ikinci sulu süspansiyon S2'nin parçacık büyüklüğü dağılımlarını göstermektedir (bkz. numune 6, Tablo 1). Söz konusu şekilden yumaklaştırma katkı maddesi FA2'nin ilave edilmesi sırasında ikinci sulu süspansiyon S2'de oluşan yumaklaşmanın, dolgu maddesi parçacıklarının artan bir büyüklüğüne yol açtığı elde edilebilir. Birinci sulu süspansiyon

15

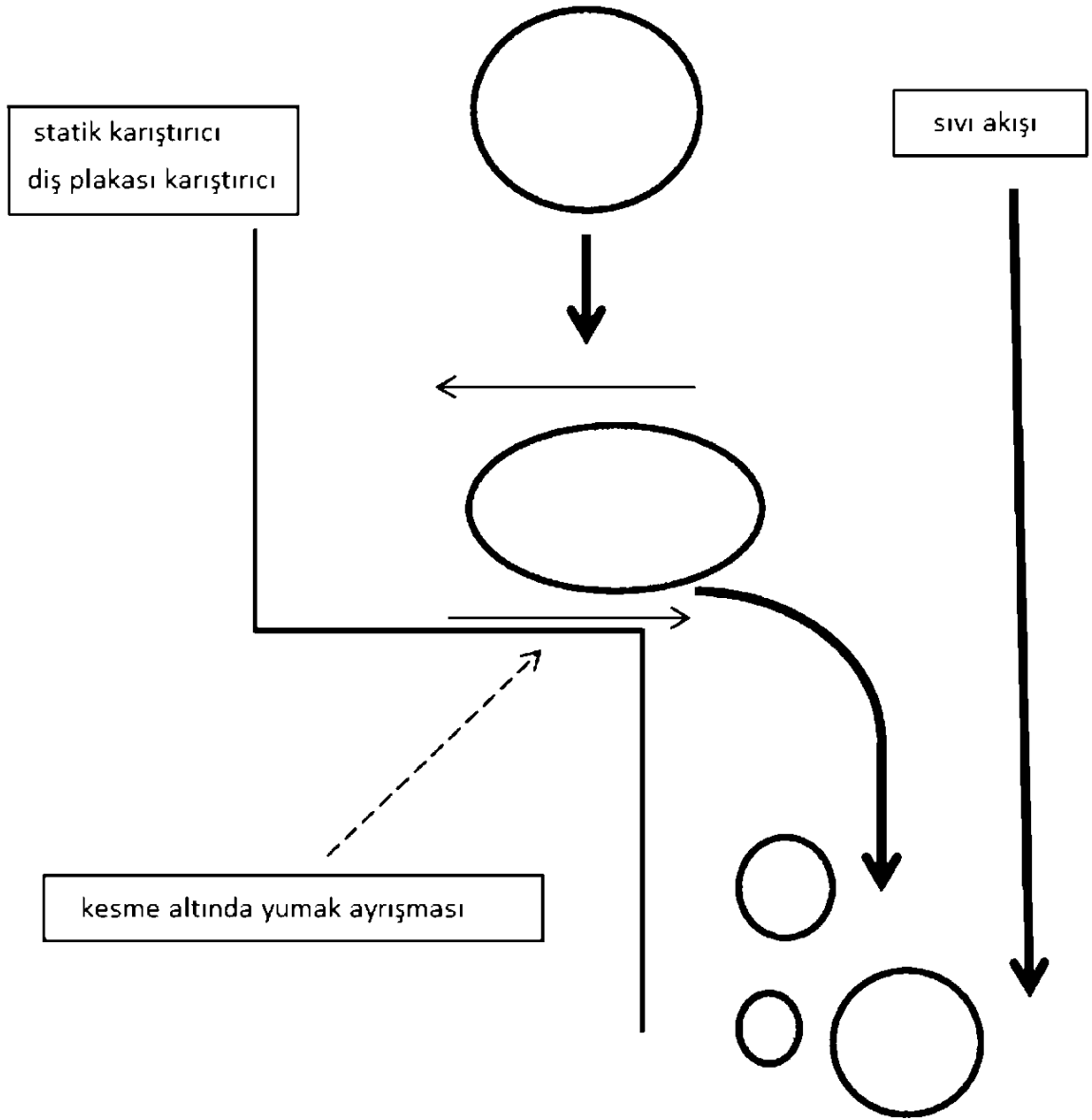
- S1'in içindeki P5'in parçacık büyüklüğü yumaklaştırma katkı maddesi FA1'in ilave edilmesinden sonra değişmemiştir. Birinci ve ikinci sulu süspansiyonları birleştirdikten sonra Örnek 2'ye (numune 6) göre elde edilen yumaklaşmış dolgu maddesi parçacığı süspansiyonu $< 20 \mu\text{m}$ 'lik bir FWMH'ye sahip oldu ki bu birinci ve ikinci dolgu maddesinin
- 5 çok homojen bir parçacık büyüklüğü dağılımının elde edildiği anlamına gelir. Bu nedenle Örnek 2 (numune 6) bu buluşun işleminin, bu buluşun anlamı içinde homojen ve tek doruklu bir parçacık büyüklüğü dağılımına sahip yumaklaşmış dolgu maddelerinin üretimine imkân verdiğini teyit etmektedir.



Şekil 1



Şekil 2



Şekil 3