

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) FI 831767 A7

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

(21)	Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application	831767
(51)	Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification	D21H
(22)	Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date	19.05.1983
(23)	Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date	19.05.1983
(41)	Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public	20.11.1984
(43)	Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date	12.06.2019

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Lännen Tehtaat Oy, PL 170, 27821 Iso-Vimma, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Eklund, Dan, Grankulla, SUOMI - FINLAND, (FI)
2 •Erkkilä, Jukka, TOWN UNKNOWN, SUOMI - FINLAND, (FI)
3 •Ingman, M., TOWN UNKNOWN, SUOMI - FINLAND, (FI)
4 •Lassus, Anders, Åbo 11, SUOMI - FINLAND, (FI)
5 •Peltonen, Kauko, Iso-Vimma, SUOMI - FINLAND, (FI)
6 •Saarinen, Kari, TOWN UNKNOWN, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Ruska & Co Oy, Runeberginkatu 5, 00100 Helsinki

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

Kemiallisesti substituoitua selluloosaa sisältävä paperi.

Papper innehållande kemiskt substituerade cellulosa.

Kemiallisesti substituoitua selluloosaa sisältävä
paperi

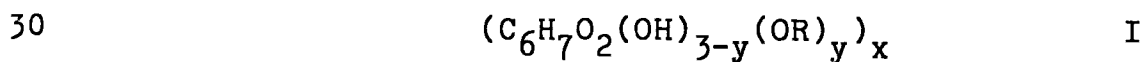
Keksintö koskee kemiallisesti substituoitua selluloosaa sisältävää paperia. Keksinnön mukaisella paperilla on erityisen hyvät lahonkesto- ja märkälujuusominaisuudet. Sitä voidaan käyttää esimerkiksi taimenkasvatuskennostojen raaka-aineena.

Lahonkestäviä papereita käytetään varsin moniin tarkoituksiin. Maa- ja metsätaloudessa niitä käytetään muun muassa taimenkasvatuskennostojen valmistusmateriaalina.

Nykyiset tuotantomenetelmät perustuvat siihen, että paperiin sekoitetaan vaihtelevia määriä PVA-kuituja, joilla saadaan paperille haluttu lahoamiskestävyys. Tässä menetelmässä on haittana ko. kuitujen suhteellisen korkea hinta. Suotavaa olisi käyttää sellaista lahoamiskestävää paperia, joka perustuu yksinomaan luonnonkuituihin.

Lisäämällä lahonestoaineita paperiin voidaan aikaansaada tietty, mutta ei riittävä lahoamiskestävyys. Lahonestoaineiden mahdolliset myrkkyyvaikutukset rajoittavat myös niiden laajempaa käyttöä.

Kirjallisuudesta löytyy useita viitteitä siitä, että muuttamalla selluloosan kemiallista rakennetta on mahdollista saada pitkäaikainen lahoamiskestävyys. Esimerkiksi "Microbial decomposition of cellulose, Siu, R.G.H., Reinhold Publishing Corporation, New York (1951), antaa teoreettisen pohjan tähän menetelmään. Korvaamalla selluloosan hydroksyyli ryhmien vetyryhmät muilla ryhmillä saadaan yhdisteitä



jossa

R = haluttu modifikaatio,

x = DP; molekyyliketjun pituus (glukoosiyksikköjen lukumäärä)

y = DS; substituutioaste

Riittävän lahoamiskestävyyden aikaansaamiseksi on välttämätöntä että O-R sidos on mahdollisimman stabiili, jolloin mahdollinen hydrolyysi tapahtuu erittäin hitaasti.

5 Paperin lujuusominaisuuksia ajatellen on suotavaa, että reaktio-olosuhteet ovat mahdollisimman lievät näitä johdannaisia valmistettaessa.

Nyt on keksitty, että paperilla, joka sisältää N-metyloliyhdisteillä kemiallisesti substituoitua sellu-
10 loosakuitua, on erinomainen lahoamiskestävyys ja märkälujuus. Ilmauksella paperi tarkoitetaan tässä yhteydessä myös kartonkia, pahvia ja muita sen tapaisia tuotteita.

N-metyloliyhdisteistä tulevat kysymykseen esimerkiksi urean, glyoksaalin ja formaldehydin reaktiotuotteet,
15 kuten dimetylolidihydroksietyyleeniurea (DMDHEU), monometylolidihydroksietyyleeniurea (MMDHEU), dihydroksietyyleeniurea (DHEU) ja asetyleenidiureat, metyloloidut melamiinit ja N-metyloli-akryyliamidi-sekapolymeerit.

Kaikkien mainittujen yhdisteiden on havaittu
20 muodostavan stabiileja sidoksia selluloosan kanssa. Käytettäessä rengasmuotoisia N-metyloli-yhdisteitä on edullista, että typpi-atomin naapuriatomina olevalla hiiliatomilla on naapuriatomina typpi- tai happiatomi. Näin on esimerkiksi dimetylolidihydroksietyyleeniurealla ja metylo-
25 loidulla melamiinilla.

Mainitut yhdisteet voidaan lisätä paperiin joko massasuspensioon tai pintakäsittelemällä valmista paperia. Kun käytetään korkeita lämpötiloja tai erityisesti pitkää reaktioaikaa, on suositeltavaa käyttää pintakäsittelyä,
30 joka tapahtuu paperikoneesta erillisessä yksikössä. Periaatteessa on myös mahdollista lisätä aineet jo paperikoneen liimapuristimessa ja suorittaa pelkkä kondensointi erillisessä yksikössä.

Reaktion aikaansaamiseksi vaaditaan korotettua lämpö-
35 tilaa sekä reaktiossa syntyneen veden haihduttamista. N-metyloliyhdisteet tarvitsevat lisäksi katalyyttiä

reagoidakseen selluloosan kanssa. Katalyyttinä voivat toimia latentit tai potentiaaliset hapot. Tyypillinen katalyytti on MgCl_2 , sopiva katalyyttipitoisuus on esim. 20 p-% reaktiivisesta yhdisteestä laskettuna.

- 5 Lämpötila voi olla esim. 130°C ja 200°C välillä, edullisesti 140°C ja 180°C välillä. Tarvittava kondensoitumisaika on lämpötilasta riippuvainen. Mikäli käytetään voimakkaasti hapanta katalyyttiä ja korkeaa lämpötilaa, voidaan saavuttaa hyvin lyhyt kondensoitumisaika.

- 10 Vaihtelemalla liuoksen tai dispersioiden reaktiivis-
 ainepitoisuuksia voidaan yksinkertaisesti säätää paperiin imeytyvän reaktiivisaineen määrää ja siten vaikuttaa paperin lahoamiskestävyys- tasoon. Sopiva annostelmäärä on halutusta lahoamiskestävydestä riippuen 1 - 10 %
 15 N-metylolihdistettä laskettuna paperin kuiva-ainepitoisuudesta.

- Käyttämällä di- tai monitoiminnallisia reagensseja on mahdollista aikaansaada poikittaissidoksia, jotka lahoamiskestävyys- ohella antavat paperille erinomaisen
 20 märkälajuuden.

- Keksinnön mukaiset paperit ovat raaka-aineiltaan suhteellisen halpoja, niitä voidaan valmistaa varsin lievissä olosuhteissa ja, koska valmistuksessa käytetään vain veteen liukenevia tai dispergoituvia reagensseja, on
 25 valmistus myös työhygienisesti helppoa.

- Keksinnön mukaisilla papereilla on hyvä lahonkestävyys ja märkälajuus, joiden tasoa voidaan myös helposti säädellä selluloosan substituutio- tai silloitus-
 astetta muuttamalla. N-metylolihdisteet lisäävät myös
 30 paperituotteiden mittapysyvyyttä ja jäykkyyttä, mikä on eduksi esim. aaltopahvin valmistuksessa ja käytössä.

- Papereita voidaan käyttää periaatteessa kaikkiin sovellutuksiin, joissa tarvitaan hyvää lahonkestävyyttä tai märkälajuutta. Esimerkkeinä mainittakoon pakkaus-
 35 materiaalit, kuten säkit, aaltopahvit, laatikot ja tynnyrit, paperinarut ja erityisesti taimenkasvatuskennot ja -alustat.

Paperisäkkien, -naruja, -tynnyreiden ja muiden tuotteiden valmistuksessa voidaan joko käsitellä paperia josta ko. tuote valmistetaan tai muovata ko. tuote valmiiksi ja käsitellä valmista tuotetta. Käsittely on kuitenkin aina sama. Paperi kyllästetään N-metyloli-yhdistettä sisältävällä liuoksella tai dispersiolla, jonka jälkeen kuivaus ja lämpöä vaativa kondensaatio tapahtuu. Väli-
 5 muotona voidaan pitää valmistusta, jossa paperi kyllästetään, kuivataan, muovataan ko. tuote ja käsitellään
 10 valmista tuotetta lämmöllä.

Tähdellistä kaikkien näiden tuotteiden valmistuksessa on, että paperin liimausaste on alhainen, vältetään hartsi-liimoja ja että paperi on, mikäli mahdollista, havupuuselluloosasta valmistettua. Näin ei vaadita suuria pitou-
 15 suuksia N-metyloli-yhdisteitä riittävän lahonkestävyyden aikaansaamiseksi. Toisaalta vältetään paperin haurastumiselta ja muiden paperitekniisten ominaisuuksien heikkene-
 miseltä.

Koska lehtipuuselluloosa sisältää karboksyyli-ryhmiä, muodostuu sitä modifioitaessa myös esterisidoksia, jotka eivät ole yhtä stabiileja kuin eetterisidokset. Kun havupuusellupohjaiseen paperiin tehdään lehtipuusellua sisältäviä kohtia, saadaan paperia, joka lahoaa reikiä muodostaen rungon kuitenkin säilyessä vielä tukevana. Tätä
 20 voidaan käyttää hyväksi taimenkastavuskennostoissa.

Tällaista paperia voidaan tehdä esim. sekoittamalla valkaistuun mäntysulfaattimassaan happamissa olosuhteissa hartsiliimattua, 50 - 100 p-% koivukuitua sisältävää hylkyä kevyesti sulputettuna. Näin valmistetusta massasta
 30 saadaan paperia, jossa on lehtipuukuituflokkeja havupuukuitumatriisissa, kunhan vain pidetään huolta siitä, etteivät flokit pääse hajoamaan pumpuissa tai sekoittimissa.

Lahonkestävä aaltopahvin valmistuksessa on suotavaa, että sekä aallotuskartoni (fluting) että laineri käsitellään N-metyloli-yhdisteellä ennen aallottamista ja kerros-
 35 ten yhteenliittämistä. Täten saavutetaan riittävä kyllästys

myös aaltopahvin keskikerroksessa. Aaltopahviliiman on oltava vettä kestävä. Sellaista on esimerkiksi tärkkelysliisteri, johon on lisätty synteettistä hartsia, kuten urea-formaldehydiä tai resorsinoli-formaldehydiä. N-metylo-
 5 liyhdisteen kondensoituminen voi tapahtua ennen tai jälkeen aallottamisen ja liimaamisen.

Aaltopahvin raaka-aineina voidaan käyttää nykyisiä saatavissa olevia lainer- ja aallotuskartonkilaatuja. Tärkeätä on kuitenkin että lainerin liimausaste on mahdollisimman alhainen mikä helpottaa kyllästymistä. On myös
 10 vaarana että syntyy sivureaktioita karboksyyli-pitoisten hartsiliimojen ja N-metyloli-yhdisteiden välillä. Nykyinen aallotuskartonki on usein puolikemiallista lehtipuuselluloosaa. Tällainen laatu sisältää kuitenkin runsaasti karboksyyli-ryhmiä, mistä johtuen on suotavaa, että käytetään
 15 esimerkiksi keräyskuiduista valmistettua aallotuskartonkia.

Keksinnön mukaisten paperien kestävyyttä testattiin fermentoimalla niitä 3 vrk liuoksessa, jossa oli

2,5 l puskuriliuosta
 20 25 g "Meicelase"-pulveria (sellulaasientsyymi)
 0,7 g "Tritonia" (vaahdonestoaine)
 31 g sitruunahappoa
 40 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

25 DMDHEU-impregnoituilla papereilla suoritettiin myös pitempiaikaisia lahoamiskokeita (esimerkki 2). Näytteet pantiin laatikoihin, jotka täytettiin mullalla. pH oli 4,8, johtoluku 4,7 ja ravinnepitoisuudet (mg/l):
 Ca 830, K 117, F 20, Mg 283 ja N 10. Laatikoita pidettiin
 30 "Potma"-haudontakaapissa 30°C lämpötilassa ja 75 % suhteellisessa kosteudessa.

Vetolujuudet määritettiin SCAN-normien mukaisesti. "Alwetron"-laitteella.

Esimerkki 1 MMDHEU-impregoitu paperi

35 Paperia impregnoitiin eriväkevyisillä monometyloli-hydroksietyleeniureaa (urea: glyoksaali: formaldehydi =

1:1:1) sisältävillä liuoksilla, joissa katalyyttinä $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ (20 % hartsin painosta) ja kuivattiin n. 150°C :ssa 10 min. Paperista mitattiin painonlisäys impregnoinnissa sekä vetolujuus märkänä ja kuivana ennen ja jälkeen fermentoinnin.

Paperi	Painonli- säys (%) impregnoi- nissa	(N)		(N)	
		Vetolujuus ennen ferm.	kuivana jälkeen ferm.	Vetolujuus ennen ferm.	märkänä jälkeen ferm.
Valkaistu mäntysul- faatti SR25	28,65	111,4	84,0	52,7	60,3
"	11,80	106,5	80,4	77,3	44,8
"	4,92	97,6	92,8	39,0	30,1
Valkaise- maton koi- vusulfaat- ti SR25	34,48	79,7	74,4	58,2	43,5
"	14,85	86,9	65,8	63,2	21,9
"	6,15	77,9	53,3	55,2	9,0

Esimerkki 2 DMDHEU-impregnoitu paperi

Papereita impregnoitiin 2 - 8 % dimetyylolihydroksietyleneuraa sisältävillä liuoksilla (katalyyttinä MgCl_2) 10 s 25°C :ssa ja kuivattiin 10 min 160°C :ssa.

Paperi	Painonlisäys (%) impreg- noinnissa	Vetolujuus(N) ennen ferm.	Vetolujuus(N) kuivana jälkeen ferm.	Vetolujuus(N) ennen ferm.	Vetolujuus(N) märkänä jälkeen ferm.
Valkaistu mäntysulfaat- ti SR 25	4,98	95	73	70	40
"	2,03	94	70	62	38
"	0,65	90	13	36	1,0
Valkaisematon mäntysulfaat- ti SR 25	2,97	87	85	75	65
"	0,72	105	63	62	12
Valkaistun koivusulfaat- ti SR 25	5,29	86	56	49	25
"	2,31	69	30	43	7
Valkaisematon kouvusulfaat- ti SR 25	6,19	78	62	63	18
"	2,44	96	16	43	0,5
Valkaisematon kuusisulfiit- ti SR 30	3,58	93	66	64	56
"	0,66	89	76	50	36
"	0,39	94	88	61	42

Esimerkki 2 jatkuu

Paperi	Painonlisäys(%) impregnoinnissa	Kuivavetolujuus (N) lahottamisen jälkeen		
		14 vrk	21 vrk	35 vrk
Valkaistu mäntysulfaatti SR25	10,60	59	48	51
Valkaisematon mäntysulfaatti SR25	6,49	64	25	13
Valkaistu koivu- sulfaatti SR25	10,57	13	4	0
Valkaisematon koivusulfaatti SR25	5,74	6	3	0
Valkaisematon kuusisulfiitti SR30	7,02	78	27	18
Valkaistu mänty- sulfiitti SR50	9,87	66	50	32

Esimerkki 3 Urea-glyoksaalihartsilla (DHEU) impregnoitu paperi

Impregnoitiin urea-glyoksaalihartsilla (1:1), kuivattiin 10 min. noin 150°C:ssa.

Paperi	Painonlisäys (%) impreg- noinnissa	Vetolujuus(N)kuivana ennen ferm.	Vetolujuus(N)jälkeen ferm.	Vetolujuus(N)märkänä jälkeen ferm.
Valkaistu mäntysulfaat- ti SR 25	19,17	87	59	3,6
" "Valkaisematon koivusulfaat- ti SR 25	8,40 3,47	96 103	41 17	2,5 0,7
	25,32	103	12	-
			37	

9

Esimerkki 4 N-metyloli-akryyliamididi-impregnoitu paperi

Impregnoitiin liuoksella, joka sisälsi suhteessa 1:1 vettä ja lateksia, jossa oli 5 % metyloliakryyliamididia ja 95 % vinyliasetaattia, kuivattiin 130°C:ssa n. 9 min.

Paperi	Painonlisäys (%) impreg- noinnissa	Vetolujuus(N)kuivana ennen ferm.	Vetolujuus(N)jälkeen ferm.	Vetolujuus(N)märkänä jälkeen ferm.
Valkaistu mäntysulfaat- ti SR 25	41,7	67	66	28
Valkaisematon koivusulfaat- ti SR 25	50,5	74	58	19
			28	

Esimerkki 5 Metyloloidulla melamiinilla impregnoitu paperi

Paperia impregnoitiin 20 s liuoksella, joka sisälsi 80g/l metyloitua melamiinia ("Kaurit M-70", Basf) ja 8 g/l MgCl_2 x $6\text{H}_2\text{O}$, ja kondensoitiin n. 10 min 160 - 170 $^{\circ}$ C:ssa.

Paperi	Painonlisäys (%) impreg- noinnissa	Vetolujuus(N)kuivana		Vetolujuus(N)märkänä	
		ennen ferm.	jälkeen ferm.	ennen ferm.	jälkeen ferm.
Valkaistu mäntysulfaatti SR 25	6,95	76	56	58	13
Valkaisematon mäntysulfaatti SR 25	6,75	94	58	76	42
Valkaisematon koivusulfaatti SR 25	6,87	72	17	49	4,0
Valkaisematon kuusisulfiitti SR 30	8,26	95	48	71	14

Esimerkki 6 Mono-, di-, tri- tai tetrametyloliasetyleeni-diurealla impregnoitu valkaistu mäntysulfaattipaperi

Hartsia valmistettiin seuraavasti: urean, glyoksaalin ja formaldehydin (2:1:1-4) seos laimennettiin 0,5 M
5 liuokseksi vedellä, pH säädettiin arvoon 8 - 9² ja seoksen annettiin seisoa n. 5 h.

Paperia kyllästettiin liuoksella ja kuivattiin n. 150°C:ssa 10 min. Katalyyttinä oli $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
20 % hartsin painosta.

Esimerkki 6 jatkuu

Impregnointi aine	Painonlisäys (%) impreg- noinnissa	Vetolujuus (N) ennen ferm.	Vetolujuus (N) kuivana jälkeen ferm.	Vetolujuus (N) ennen ferm.	määränä jälkeen ferm.
Monometyloli- asetyleenidi- urea	11,78	96	52	51	1,8
Dimetyloli- asetyleenidi- urea	11,40	102	53	58	2,1
Trimetyloli- asetyleenidi- urea	12,45	97	59	59	13
Tetrametyloli- asetyleenidi- urea	13,08	113	67	64	23
Käsittelemätön	-	85	-	1,6	-

Patenttivaatimukset

1. Paperi, t u n n e t t u siitä, että se sisältää N-metyloliyhdisteellä substituoitua selluloosakuitua.

5 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen paperi, t u n n e t t u siitä, että N-metyloliyhdiste on urean, glyoksaalin ja formaldehydin reaktiotuote.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen paperi, t u n n e t t u siitä, että N-metyloliyhdiste on dimetylolidihydroksietyleeniurea.
10

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen paperi, t u n n e t t u siitä, että dimetylolidihydroksietyleeniurean pitoisuus on 1 - 3 % paperin painosta.

5. Patenttivaatimuksen 2 mukainen paperi, t u n n e t t u siitä, että N-metyloliyhdiste on mono-, di-, tri- tai tetrametyloliasetyleenidiurea.
15

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen paperi, t u n n e t t u siitä, että N-metyloliyhdiste on melamiinin ja formaldehydin reaktiotuote.

20 7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen paperi, t u n n e t t u siitä, että N-metyloliyhdiste on N-metyloliakryyliamidin sekapolymeeri.

8. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 7 mukainen paperi, t u n n e t t u siitä, että selluloosa on havupuuselluloosaa.
25

9. Menetelmä minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 8 mukaisen paperin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että substituoimatonta selluloosakuitua käsitellään N-metyloliyhdisteen vesiliuoksella tai -dispersiolla ja kuivataan 130 - 200°C:n lämpötilassa.
30

10. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 8 mukaisen paperin käyttö taimenkasvatusastioiden valmistusaineena.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että paperi on havupuuselluloosapohjaista ja siinä on lehtipuuselluloosaa sisältäviä alueita.
35

12. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 8 mukaisen paperin käyttö aaltopahvin valmistusaineena.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen käyttö,
t u n n e t t u siitä, että aallotuskartonki on val-
5 mistettu keräyskuidusta.

14. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 8 mukaisen paperin käyttö paperisäkkien valmistusaineena.

15. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 8 mukaisen paperin käyttö pahvilaatikoiden tai -tynnyreiden
10 valmistusaineena.

16. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 8 mukaisen paperin käyttö paperinarun valmistusaineena.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

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

FI P 58'783 (D 21 H 3/48), H 2267/64 (D 21 H 3/62),
P 63'084 (D 21 H 3/36)CH P 481'266 (D 21 h 5/22)

DE

DK

FR

GB

NO

SE

US P 3'728'213 (D 21 h 5/22), P 3'858'273 (B 32 b 3/28)

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

2/7-86 (RR)

Allekirjoitus