



SUOMI – FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN



FI000122322B

(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT

(10) **FI 122322 B**

(45) Patenti myönnetty - Patent beviljats

30.11.2011

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

D21H 11/20 (2006.01)

D21H 21/40 (2006.01)

D21H 21/14 (2006.01)

(21) Patentihakemus - Patentansökning

20041665

(22) Saapumispäivä - Ankomstdag

23.12.2004

(24) Tekemispäivä - Ingivningsdag

23.12.2004

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

24.06.2005

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

23.12.2003 FI 20031903 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •Teknologian tutkimuskeskus VTT, Vuorimiehentie 3, 02150 ESPOO, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Grönqvist, Stina, Tolkkinen, SUOMI - FINLAND, (FI)

2 •Hurme, Eero, Espoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

3 •Smolander, Maria, Espoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

4 •Suurmäki, Anna, Espoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

5 •Viikari, Liisa, Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud

Seppo Laine Oy, Itämerenkatu 3 B, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä kuitutuotteiden valmistamiseksi

Förfarande för framställning av fiberprodukter

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US 6187136 B1, US 6045656 A, US 4037007 A, US 4183989 A

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Menetelmä kuitumateriaalin muodostamiseksi, joka kuitumateriaali käsittää lignoselluloosamateriaalin fenolisella tai sentapaisella rakenneryhmällä ja signaloitintaiheen, mainitun menetelmän käsittäessä vaiheet, joissa lignoselluloosamatriisin fenoliset tai sentapaiset rakenneryhmät hapetetaan, jotta saadaan hapettunut kuitumateriaali, ja hapettuneeseen kuitumateriaaliin sidotaan suoraan tai merkkiaineen kautta signaloitintaihe, joka kykenee antamaan lignoselluloosakuitumateriaalille ominaisuuksia, jotka ovat vieraita alkuperäiselle kuidulle, jotta kuidut tai näistä valmistetut tuotteet voidaan todeta. Kuituihin sidottu signaloitintaihe mahdollistaa tuotteen tunnistamisen, jäljittämisen ja käytön turvallisuusväärännöksen vastaisena tuotteena.

Förfarande för produktion av ett fibermaterial som omfattar ett lignocellulosamaterial med fenol- eller motsvarande strukturella grupper och ett signaleringsämne, då nämnda förfarandet omfattar skeden, där lignocellulosamatriisens fenol- eller motsvarande strukturella grupper oxideras, för att ge ett oxiderat fibermaterial, och ett signaleringsämne binds direkt eller via ett märkningsämne till det oxiderade fibermaterialet, där signaleringsämnet förmår ge lignocellulosafibermaterialet egenskaper som är främmande för den ursprungliga fibern, så att fibrerna eller produkterna som framställs ur dem kan detekteras. Signaleringsämnet som bundits till fibrerna möjliggör produktens identifiering, spårning och användning som säkerhets-/anti-förfalskningsprodukter.

MENETELMÄ KUITUTUOTTEIDEN VALMISTAMISEKSI

5 Esillä oleva keksintö koskee menetelmää sellaisten kuitutuotteiden valmistamiseksi, joilla on ennalta valitut ominaisuudet. Etenkin esillä oleva keksintö koskee patenttivaatimuksen 1 johdannon mukaista menetelmää puukuitujen funktionalisoimiseksi.

10 Paperi- ja muiden tuotteiden alkuperän varmentamisessa tunnettuna ongelmana on jo kauan ollut se, että vesileimojen lisäksi tarjolla on ollut hyvin vähän menetelmiä, joilla tätä varmentamista on voitu edistää. Vasta viime vuosina näitä uusia menetelmiä on tutkittu tarkemmin.

15 Tunnettuihin menetelmiin kuuluvat ratkaisut, joissa magneettisia materiaaleja hyödynnetään tuotesuojassa (Portals Ltd, US 4.183.989), joissa yksilöllistä informaatiota löytyy nano-viivakoodissa (Nanoflex, US 2003/209.427) ja joissa käytetään väriä vaihtava tunnistaitouden tunnistamisessa (Portals Ltd, US 4.037.007).

20 Julkaisussa US 4.183.989 käytetään papereiden varmuusominaisuuksien lisäämiseen magneettista materiaalia sekä luminesoivaa materiaalia, röntgensäteitä absorboivaa ainetta tai ei-magneettista metallia. Näin muodostettujen papereiden ominaisuudet voidaan todeta puhtaasti koneellisilla tekniikoilla.

25 US-hakemusjulkaisu 2003/209.427 tuo esille segmentoituja nanopartikkeleita, jotka valmistetaan eri menetelmien mukaan eri laitteita käyttämällä. Partikkeleiden valmistukseen käytetty templaatti on Al_2O_3 -membraani, fotolitograafisesti valmistettu templaatti, huokoinen polykarbonaattimembraani, zeoliitti tai lohkokopolymeeri.

30 US-patenttijulkaisu 4.037.007 koskee menetelmää, jolla edistetään turvadokumenttien valmistamista. Näiden dokumenttien sisältämät turvamekanismit ovat aiemmin perustuneet pääosin vesileimoihin ja turvakuituihin. Mainitussa tunnetussa patentissa kuvataan paperia, johon on lisätty ainetta, joka voi osallistua värimuodostusreaktioon, kun paperin päälle lisätään toista ainetta, jota tarvitaan reaktion loppuun viemisessä.

US 6.045.656:ssa kuvataan menetelmää, jolla muodostetaan turvapaperia käyttämällä fluo-
resoivaa väriainetta, joka on lisätty paperinvalmistuksen kuituihin.

5 US-hakemusjulkaisu US 2004/209.052 käsittelee menetelmää, jota käytetään luminesoi-
vasta synteettisistä polymeereistä tehtyjen pisteiden lisäämiseksi eri tuotteisiin, jotta niiden
kopioiminen saataisiin estettyä.

10 Näitä uusiakin tekniikoita ovat kuitenkin haitanneet eri ongelmat. Niiden menetelmien
osalta, joissa funktionalisointi on upotettu kuituihin, haluttuja funktionalisointeja ei ole
pysyvästi, kovalenttisilla sidoksilla, sidottu kuitumatriisiin. Tämän seurauksena signaloin-
tiaineet voivat irrota kuiduista ja kuitutuotteista valmistuksen ja käytön aikana.

15 Esillä olevan keksinnön tavoitteena on poistaa ainakin osa tunnettuun tekniikkaan liittyvis-
tä epäkohdista ja saada aikaan funktionalisointiyhdisteen luotettava sitoutuminen kohde-
kuituihin. Etenkin tavoitteena on sitoa funktionalisointiyhdisteitä kovalenttisesti tai fysi-
kaalisesti paperi- ja muiden vastaavien tuotteiden valmistukseen käytettyihin kuituihin,
jolloin näille tuotteille saadaan parannettuja turvaominaisuuksia.

20 Esillä oleva keksintö perustuu siihen ajatukseen, että lignoselluloosakuiduille suoritetaan
kemo-entsyymattainen funktionalisointi ensimmäisenä vaiheena ennen kuin kuidut saatetaan
kosketuksiin signalointiyhdisteiden kanssa, jotka signalointiyhdisteet antavat kuiduille in-
formaatiota. Informaatio on edullisesti sellaista laatua, joka voidaan tunnistaa kuiduista
valmistuksen jälkeen tai tuotteista, jotka on valmistettu kuiduista.

25 Yllä mainitun perusteella keksintö käsittää siten menetelmän, jolla valmistetaan modifioi-
tuja ominaisuuksia omaavia kuitutuotteita, jossa menetelmässä aktivoidaan matriisin kuitu-
ja hapetusaineella, joka kykenee hapettamaan fenolisia tai sentapaisia rakenneryhmiä, ja
aktivoituihin kuituihin sidotaan yhdisteitä haluttujen, ennalta valittujen signalointiominai-
suuksien liittämiseksi kuitumatriisiin. Aktivointi suoritetaan joko entsyymattisesti tai ke-
30 miallisesti sekoittamalla kuidut hapetusaineen kanssa.

Toiseen keksinnön mukaiseen vaihtoehtoon kuuluvat seuraavat vaiheet

- fenolisten tai sentapaisen lignoselluloosamatriisin rakenneryhmien ha-
pettaminen, jotta saadaan hapettunut kuitumateriaali, ja

- hapettuneen kuitumateriaalin saattaminen kosketuksiin modifiointiaineen kanssa, joka modifiointiaine sisältää vähintään yhden ensimmäisen funktionaalisen ryhmän tai osuuden, joka on yhteensopiva hapettuneen kuitumateriaalin kanssa, ja vähintään yhden toisen funktionaalisen ryhmän, jotta saadaan lignoselluloosakuitumateriaali, jolla on modifioitu pinta.

Yllä kuvatun mukaisesti aktivoidut kuidut saatetaan keksinnön mukaan kosketuksiin signa-
lointiaineen kanssa. Signa-
lointiaineella on vähintään yksi funktionaalinen kohta, joka hoi-
taa signa-
lointiaineen sitomisen lignoselluloosakuitumateriaaliin, etenkin kuitujen hapettu-
neiden fenolisten ryhmien tai sentapaisten kemiallisten rakenteiden kohdalla, jotka kuidut
on hapetettu aktivointivaiheen aikana. ”Funktionaalinen kohta” voi olla funktionaalinen
ryhmä tai funktionaalinen rakenne tai osuus, joka kykenee sitomaan aineen hapettuneeseen
substraattiin. Vaihtoehtoisesti signa-
lointiaine saatetaan kosketuksiin hapettuneisiin fenoli-
siin ryhmiin sitoutuneen modifiointiaineen toisen funktionaalisen kohdan kanssa. Siinä
tapauksessa signa-
lointiaineen ”funktionaalinen kohta” kykenee sitoutumaan modifioivan,
tyypillisesti bifunktionaalisen aineen toiseen funktionaaliseen kohtaan.

Uusien ominaisuuksien lisäämiseksi kuiduille aineella on sellaisenaan ”signa-
lointi”-
ominaisuuksia tai se kykenee kehittämään sellaisia ominaisuuksia sitoutuessaan kuituihin.

Täsmällisemmin sanottuna esillä olevalle keksinnölle on pääasiallisesti tunnusomaista se,
mikä on esitetty patenttivaatimusten 1 ja 2 tunnusmerkkiosissa.

Esillä olevan keksinnön avulla saavutetaan huomattavia etuja ja siten vähennetään tai pois-
tetaan tunnetun tekniikan ongelmia.

Muuttumaton tunniste paperissa tai muussa kuitutuotteessa mahdollistaa tuotteen tunnistami-
sen, jäljityksen, käytön väärennöksen estoa tai tavaramerkin suojausta varten. Tuottei-
den sovelluksia ovat esimerkiksi niiden käyttö kuitumateriaalien tunnistukseen ja jäljityk-
seen myöhempää käyttöä varten uusio- tai palautuspaperina sekä kuitupohjaisiin tuotteisiin
ja arvokkaisiin paperituotteisiin. Tällä tavalla tuotteisiin saadaan lisättyä uusia ennalta va-
littuja ominaisuuksia. Näihin ominaisuuksiin voi kuulua esim. erityinen väri, joka saadaan
aikaan tuotteessa, joko heti lisäyksen jälkeen, tai toteamisvaiheessa, kun tuotetta muoka-
taan edelleen.

Keksinnön etuihin kuuluu edelleen, että signalointiaine tai tunniste lisätään kuitumateriaaliin, eikä erillisenä tarrana tai painatuksena. Materiaalissa itsessään oleva tunniste on mahdoton poistaa ilman tuotteen tuhoamista. Tunnistetta ei voida myöskään lisätä tuotteeseen enää materiaalin valmistusprosessin jälkeen, mikä vaikeuttaa jäljitelmätunnisteiden käyttöä.

Toisin sanoen keksinnön avulla voidaan edelleen parantaa paperituotteiden varmuusominaisuuksia.

10

Funktionalisoinnin etuihin kuuluu myös mm. se, että funktionalisoinnin jälkeen ei ole tarvetta erilliselle merkinnälle. On myös vaikeaa, ellei jopa mahdotonta, muuttaa, kopioida tai lisätä paperituotteen informaatiota valmistuksen jälkeen. Tämä estää jäljentäjiä monistamasta pakkauksia ja vaarantamasta tavaramerkkien statusta tai tuotteiden tuottoa. Näillä tuotteilla saavutetaan myös muita etuja, kuten kierrätyskelpoisuuden ja hinta-tehokkaiden tulkintajärjestelmien ongelmien vähentäminen.

15

Keksintöä ryhdytään seuraavassa lähemmin tarkastelemaan yksityiskohtaisen selityksen ja muutaman sovellusesimerkin avulla.

20

Esillä olevan keksinnön kuvaaman menetelmän mukaan puukuituja muokataan funktionalisoinnilla. Keksintö on erikoissovellus teknologiasta, jota kuvataan toisessa vireillä olevassa suomalaisessa patenttihakemuksessamme, joka on pantu vireille 23. joulukuuta 2003 numerolla 20031903 otsikolla ”Process for Producing a Fibrous Products”, jonka sisältö täten sisällytetään viitejulkaisuna.

25

Aiemmin on havaittu, että puukuituihin voidaan liittää niille uusia ominaisuuksia antavia komponentteja kemo-entsymaattisella funktionalisoinnilla. Nyt on myös huomattu, että tämän tyyppistä funktionalisointia voidaan hyödyntää muuttumattoman tiedon liittämässä puukuituihin. Muuttumattomalla tiedolla tarkoitetaan tässä yhteydessä komponentteja, jotka ovat tunnistettavissa myöhemmin esim. kun tulee ajankohtaiseksi selvittää tuotteen alkuperä.

30

Muuttumaton tunniste paperissa tai muussa kuitutuotteessa mahdollistaa kuitutuotteen alkuperän selvittämisen (esim. millä tehtaalla tuote on valmistettu). Käyttämällä tunnistetta aitous voidaan todistaa ja tunniste vaikeuttaa myös jäljennösten tekemisen.

- 5 Näiden kuitutuotteiden sovelluksia voidaan käyttää esimerkiksi erikoispapereihin ja – kartonkeihin sekä niiden jatkojalosteisiin.

Kuitumatriisi käsittää kuituja, jotka sisältävät fenolisia tai sentapaisia rakenneryhmiä, jotka kykenevät hapettumaan sopivien entsyymien avulla. Tämän kaltaiset kuidut ovat tyypillisesti ”lignoselluloosa”-kuitumateriaaleja, joihin kuuluvat yksivuotisista tai monivuotisista kasveista tai puu-raakamateriaalista esimerkiksi mekaanisella, kemimekaanisella tai kemiallisella massanvalmistuksella tehdyt kuidut. Teollisen puunjalostuksen aikana, esim. hierteen valmistuksella (RMP), paineistetulla hierteen valmistuksella (PRMP), termomekaanisella massanvalmistuksella (TMP), hiokkeen (GW) tai paineistetun hiokkeen (PGW) tai kemitermomekaanisen massan valmistuksella (CTMP), puinen raakamateriaali, saatu erilaisista puulajeista, kuten esimerkiksi lehtipuu- tai havupuulajeista, jalostetaan hienojakoisiksi kuiduiksi prosessissa, joka erottelee yksilölliset kuidut toisistaan. Kuidut tyypillisesti jaetaan lamellien välistä interlamellisia ligniinkerroksia pitkin, jättäen kuitupinnan, joka on ainakin osittain peitetty ligniinillä tai ligniiniyhdisteillä, joilla on fenolinen perusrakenne.

Esillä olevan keksinnön puitteissa myös kemialliset massat lasketaan mukaan mikäli ligniinipitoisuus kuitumatriisissa on vähintään 0,1 paino-%, edullisesti vähintään noin 1,0 paino-%.

Yllä olevien paperi- ja kartonkitekoon käytettyjen massalaatujen lisäksi myös muunlaatuksia kasviperäisiä kuituja voidaan käyttää, kuten bagassi, juutti, pellava ja hamppu.

Esillä olevan prosessin ensimmäisessä vaiheessa lignoselluloosakuitumateriaali saatetaan reagoimaan aineen kanssa, joka kykenee katalysoimaan fenolisten tai sentapaisten rakenneryhmien hapettumisen, jotta saadaan hapettunut kuitumateriaali. Tyypillisesti aine on entsyymi ja entsyymaattinen reaktio suoritetaan saattamalla lignoselluloosakuitumateriaali kosketuksiin hapetusaineen kanssa, joka kykenee – entsyymien läsnä ollessa – hapettamaan fenolisia tai sentapaisia rakenneryhmiä, jotta saataisiin hapettunut kuitumateriaali. Tämän

tyyppiset hapetusaineet valitaan ryhmästä happi sekä happea sisältävät kaasut, kuten ilma ja vetyperoksidi. Happea voidaan toimittaa eri tavoin, kuten tehokkaasti sekoittamalla, vaahdottamalla hapella rikastettuja kaasuja tai happea toimitettuna entsyymaattisin tai kemiallisin menetelmin, kuten peroksiedeja liuokseen. Peroksiedeja voidaan lisätä tai valmistaa in situ.

Keksinnön sovellusmuodon mukaan hapettavat, fenolisten ryhmien hapettamisen katalysoimiseen kykenevät entsyymit, valitaan esim. ryhmästä fenoloksidaasit (E.C.1.10.3.2 bentseenidioli:happi oksidoreduktaasi), ja o- ja p-substituoitujen fenolisten hydroksyylien sekä monomeristen ja polymeeristen aromaattisten yhdisteiden amino/amiini-ryhmien hapettamisen katalysoimiseen kykenevät entsyymit. Oksidatiivinen reaktio johtaa fenoksidikaalien muodostumiseen. Toinen ryhmä entsyymejä käsittää peroksidaasit ja toiset oksidaasit. ”Peroksidaasit” ovat entsyymejä, jotka katalysoivat hapetusreaktiota käyttäen vetyperoksidia elektronin vastaanottajinaan, kun taas ”oksidaasit” ovat entsyymejä, jotka katalysoivat oksidatiivisia reaktioita käyttäen molekylaarista happea elektronin vastaanottajinaan.

Esillä olevan keksinnön menetelmässä käytetty entsyymi voi olla esimerkiksi lakkaasi, tyrosinaasi, peroksidaasi tai oksidaasi, varsinkin entsyymi valitaan ryhmästä lakkaasit (EC 1.10.3.2), katekolioksidaasit (EC 1.10.3.1), tyrosinaasit (EC 1.14.18.1), bilirubiini-oksidaasit (EC 1.3.3.5), piparjuuriperoksidaasi (EC 1.11.1.7), mangaaniperoksidaasi (EC 1.11.1.13) ja ligniiniperoksidaasi (EC 1.11.1.14).

Entsyymien määrä valitaan riippuen yksilöllisen entsyymien aktiivisuudesta ja kuidun halutusta vaikutuksesta. Hyödyllisesti, entsyymiä käytetään määrässä 0,0001 – 10 mg proteiinia/g kuivaa ainesta.

Erilaisia annoksia voi käyttää, mutta hyödyllisesti annosta noin 1 – 100.000 nkat/g, hyödyllisemmin 10 – 500 nkat/g.

Aktivointikäsitteily suoritetaan nestemäisessä väliaineessa, edullisesti vesipitoisessa väliaineessa, kuten vedessä tai vesipitoisessa liuoksessa, lämpötilassa kantamalla 5 – 100 °C, tyypillisesti noin 10 – 85 °C. Yleisesti suositetaan lämpötilaa 20 – 80 °C. Massan sakeus, tavallisesti, 0,5 – 95 paino-%, tyypillisesti noin 1 – 50 paino-%, etenkin noin 2 – 40 paino-

5 % Väliaineen pH on edullisesti hieman hapan, etenkin pH on noin 2 – 10, kun kyse on fenoloksidaaseista. Peroksidaaseja käytetään tyypillisesti pH:ssa noin 3 – 12. Reaktioseosta sekoitetaan hapetuksen aikana. Muita entsyymejä voidaan käyttää vastaavissa olosuhteissa, edullisesti pH:ssa 2 – 10. Kuituja voidaan käsitellä erikseen vesipitoisessa liuoksessa tai muodostetulla rainalla.

10 Toisen sovellusmuodon mukaan lignoselluloosakuitumateriaali saatetaan reagoimaan kemiallisen hapetusaineen kanssa, joka kykenee katalysoimaan fenolisten tai sentapaisten rakenneryhmien hapetusta, antaakseen hapettuneen kuitumateriaalin menetelmän ensimmäisessä vaiheessa. Kemiallinen hapetusaine voi olla tyypillinen, vapaita radikaaleja muodostava aine, kuten vetyperoksidi, Fentonin reagenssi, orgaaninen peroksidaasi, kaliumpermanganaatti, otsooni ja klooridioksidi. Esimerkkejä soveltuvista suoloista ovat epäorgaanisten siirtymämetallien suolat, erityisesti rikkihapon, typpihapon ja suolahapon suolat. Rauta(III)kloridi on esimerkki soveltuvasta suolasta. Vahvoja kemiallisia hapettimia, kuten 15 alkalimetalli- ja ammoniumpersulfaatteja ja orgaanisia ja epäorgaanisia peroksiedeja voidaan käyttää hapetusaineina esillä olevan menetelmän ensimmäisessä vaiheessa. Keksinön sovellusmuodon mukaan kemialliset hapettimet, jotka kykenevät hapettamaan fenolisia ryhmiä valitaan siitä yhdisteiden joukosta jotka reagoivat radikaalimekanismilla.

20 Toisen sovellusmuodon mukaan lignoselluloosakuitumateriaali saatetaan reagoimaan radikaalinmuodostussäteilystä, joka kykenee katalysoimaan fenolisten tai sentapaisten rakenneryhmien hapettamista antaakseen hapettuneen kuitumateriaalin. Radikaalinmuodostussäteily käsittää gammasäteilyä, elektronisädesäteilyä tai mitä tahansa korkeaenergisäteilyä, joka kykenee muodostamaan radikaaleja lignoselluloosamateriaalissa tai ligniiniä sisältävässä materiaalissa. 25

Kemiallisesti puukuidut voidaan aktivoida lisäämällä radikalisointiaineita (esim. kemikaaleja, jotka pilkkovat muodostaakseen radikaaleja). Normaalisti, ympäröivää lämpötilaa (+15- +20 °C) tai alemmaa lämpötilaa –10 °C - +15 °C suositaan, mutta lämpötiloja alueella 30 la 5 – 100 °C, tyypillisesti noin 10 – 85 °C tai hieman korotettua lämpötilaa (20 – 80 °C) voidaan käyttää.

Prosessin toisessa vaiheessa, signalointiaine sidotaan matriisin hapettuneisiin fenolisiin tai sentapaisiin rakenneryhmiin. Signalointiaineella on tyypillisesti vähintään yksi ensimmäi-

nen funktionaalinen kohta, joka on yhtäläinen kuitumatriisiin tai merkintäaineen kanssa, ja vähintään yksi toinen funktionaalinen kohta tai rakenne, jolla saavutetaan yllä mainittu teknillinen vaikutus, kuten alla tullaan selittämään yksityiskohtaisemmin.

- 5 Ensimmäinen funktionaalinen kohta käsittää varsinkin funktionaalisia ryhmiä, jotka kykenevät saattamaan kosketuksiin ja sitoutumaan kuituihin hapettuneen fenolisen tai sentapaisen rakenneryhmän kohdalla tai sen läheisyydessä. Sidos, joka muodostuu hapettuneen fenolisen tai sentapaisen ryhmän välille voi olla kovalenttinen tai ioninen tai voi jopa perustua vetysidoksiin. Tyypillisiin ensimmäisen funktionaalisen kohdan funktionalisuuksiin
- 10 kuuluvat reaktiiviset ryhmät, kuten hydroksyyli (sisältää fenolisen hydroksiryhmän), karboksi, anhydridi, aldehydi, ketoni, amino, amiini, amidi, imiini, imidiini ja näiden johdannaiset ja suolat, muutamia esimerkkejä mainitakseen. Myös elektronegatiivisilla sidoksilla, kuten hiili-hiili kaksoissidoksilla, hiili-heteroatomilla (esim. C=N, C=O) sekä okso- tai atso-silloilla voidaan saavuttaa sitoutuminen hapettuneisiin ryhmiin.

15

On olennaista että signalointiaine sidotaan kuitumatriisiin kemiallisesti tai fysikaalisesti sellaisella ulottuvuudella, että vähintään olennaista osaa siitä ei voida poistaa. Yksi kriteeri, jota voidaan soveltaa tämän ominaisuuden testaamiseen, on pesu vesipitoisessa väliaineessa, koska usein kuitumatriisia prosessoidaan vesipitoisessa ympäristössä ja on tärkeää, että se säilyttää uudet ja arvokkaat ominaisuutensa myös sellaisen prosessoinnin jälkeen. Siten, edullisesti, vähintään 10 mooli-%, etenkin vähintään 20 mooli-% ja edullisemmin vähintään 30 mooli-% modifiointiaineesta pysyy sitoutuneena matriisiin vesipitoisessa väliaineessa pesun tai uuton jälkeen.

- 25 Yllä mainitussa vaihtoehdossa signalointiaine sidotaan suoraan kuidun hapettuneeseen fenoliseen rakenteeseen (tai sentapaiseen rakenteeseen).

Kuitenkin, kuten yllä mainitaan, on myös mahdollista sitoa ensin modifiointiaine, tai ”merkintäaine”, hapettuneeseen fenoliseen tai sentapaiseen rakenteeseen. Sen tapainen

30 merkki voi käsittää bifunktionaalisen aineen, joka on yhdiste, joka sisältää vähintään ensimmäisen funktionaalisen kohdan tai ryhmän ja vähintään yhden toisen funktionaalisen ryhmän. Ensimmäiset ja toiset funktionaaliset ryhmät voivat olla identtiset tai erilaiset. Siten, ensimmäiset ja toiset funktionaaliset ryhmät voivat olla mitkä tahansa, esimerkiksi tyypillisistä kemiallisista reaktiivisista ryhmistä, kuten hydroksyyli (sisältää fenolisen hyd-

roksiryhmän), karboksi, anhydridi, aldehydi, ketoni, amino, amiini, amidi, imiini, imidiini ja näiden johdannaiset ja suolat, muutamia esimerkkejä mainitakseen. Myös elektronegatiivisilla sidoksilla, kuten kaksoissidoksilla, okso- tai atso-silloilla, voidaan saavuttaa sitoutuminen hapettuneisiin ryhmiin. Tähän kuuluu mikä tahansa ryhmä, joka kykenee saavuttamaan sidoksen funktionaaliseen aineeseen. Modifiointiaine voi käsittää useita toisia funktionaalisia ryhmiä.

Modifiointiaineessa ensimmäinen ja toinen funktionaalinen ryhmä ovat sidottuna hiilivetyrakenteeseen, joka voi olla lineaarinen tai haaroittunut alifaattinen, sykloalifaattinen, heteroalifaattinen, aromaattinen tai heteroaromaattinen. Erään edullisen sovellusmuodon mukaan käytetään aromaattisia yhdisteitä, joilla on 1 – 3 aromaattista rengasta – vaihtoehtoisesti muodostaen kondensoitu syklinen rakenne. Tyypillisenä esimerkkinä voidaan mainita aminofenoli, joka sisältää ensimmäisen funktionalisuuden, joka on yhteensopiva hapettuneen fenolisen tai sentapaisen rakenteen (fenolisen hydroksyyli-ryhmän) kanssa, ja toisen funktionalisuuden, joka on yhteensopiva signalointiyhdisteen funktionaalisten ryhmien kanssa.

Tyypillisenä esimerkkinä yllä mainituista bifunktionaalisista modifiointiaineista voidaan mainita aminofenoli, joka sisältää ensimmäisen funktionalisuuden, joka on yhteensopiva hapettuneen fenolisen rakenteen (fenolisen hydroksyyli-ryhmän) kanssa, ja toisen funktionalisuuden, aminoryhmän. Sen tyyppinen ryhmä on yhteensopiva esimerkiksi signalointiyhdisteen funktionaalisen ryhmän kanssa.

Hapettuneen lignoselluloosamateriaalin, tai lignoselluloosamateriaalin + modifiointiaineen, ja signalointiaineen välinen vuorovaikutus, joka johtaa signalointiaineen sitoutumiseen lignoselluloosamateriaaliin, suoritetaan tyypillisesti nestefaasissa, yleisesti vedessä tai muussa vesipitoisessa väliaineessa. Paperimassa tai muu lignoselluloosakuitumatriisi suspendoidaan väliaineeseen ja saatetaan kosketuksiin modifiointiaineen tai sen prekursorin kanssa, joka modifiointiaine tai prekursori liuotetaan tai dispergoidaan samaan väliaineeseen. Olosuhteet voivat vaihdella vapaasti, vaikka suositetaan kosketuksiin saattamisen suorittamista sekoittaessa tai hämmentäessä. Lämpötila on yleisesti väliaineen sulamispisteen ja kiehumispisteen välillä; edullisesti se on noin 5 – 100 °C. Modifiointiaineen tai sen esiasteen mukaan väliaineen pH voi olla neutraali tai heikosti emäksinen tai hapan (pH tyypillisesti noin 2 – 12). Suositetaan vahvasti emäksisten tai happamien olosuhteiden välttämistä,

koska ne voivat aiheuttaa kuitumatriisin hydrolysoimista. Normaalipainetta (ympäristön painetta) suositetaan myös, vaikka on mahdollista suorittaa prosessi alennetussa tai korotetussa paineessa paineen kestävässä laitteistossa. Kuitumateriaalin sakeus on yleisesti noin 0,5 – 95 paino-% kontaktointivaiheen aikana.

5

Erityisen edullisen sovellusmuodon mukaan prosessin ensimmäinen ja toinen vaihe suoritetaan samassa reaktioväliaineessa, jakamatta kuitumatriisia hapetusvaiheen jälkeen. Olosuhteet (koostumus, lämpötila, pH, paine) voivat kuitenkin, jopa tässä sovellusmuodossa, olla erilaiset eri prosessin vaiheiden aikana.

10

Prosessin ensimmäinen ja toinen vaihe suoritetaan peräkkäin tai samanaikaisesti. Myös muita yhdisteitä, kuten paperinvalmistuskemikaaleja, voi olla läsnä reaktiovaiheiden aikana.

15

Monen mahdollisen tyyppisiä yhdisteitä (signalointiaineita) voidaan lisätä kuituihin. Eriytyisiä rakenteita voidaan esimerkiksi lisätä kuiduille, jolloin toteaminen saadaan hyvin spesifiseksi, tai molekyylit, kuten vasta-aineet, voidaan immobilisoida kuitujen pinnalle, jolloin saavutetaan kestäviä ja orientoituneita pintoja. Pienten molekyylien toteaminen voidaan saavuttaa esimerkiksi käyttämällä vasta-aineita, jolloin yhdisteet saadaan joko näkyviksi tai fluoresoiviksi.

20

”Signalointiaine” tarkoittaa mitä tahansa yhdistettä, joka kykenee sitomaan kuituihin ennalta määrättyä tietoa, joka voidaan todeta kuiduista tai kuiduista valmistetusta tuotteesta myöhemmässä vaiheessa, esimerkiksi tuotteen käytön aikana.

25

Funktionalisointia käytetään esim. kierrätettyyn tai palautettavaan paperiin ja kuitupohjaisiin tuotteisiin, kun niihin liitetään jäljitettävyy- tai tunnistettavuusominaisuuksia. Myös arvokkaita paperituotteita funktionalisoidaan, jotta saadaan jäljennökset estettyä ja tavaramerkit suojattua.

30

Yllä mainitun perusteella, lisätyt signalointiaineet voidaan jakaa varmuuskuituihin (esim. fluoresoivat kuidut, jotka todennetaan skannereiden UV-valolla), metallisiin partikkeleihin tai kemiallisiin varmuusominaisuuksiin ja koneellisesti tulkittaviin pigmentteihin.

Lisätty yhdiste käsittää sellaisenaan, tai sisältää osia, jotka muodostuvat seuraavista:

- termokromit (lämpötilan vaikutuksesta muuttuvat värit)
 - fotokromit (valon vaikutuksesta muuttuvat värit)
 - johtavat (polymeerit)
 - 5 - radioaktiiviset
 - fluoresoivat
 - luminesoivat
 - epäorgaaniset (esim. typpi)
- 10 Signalointiaine voi sisältää yhden tai useamman edellä luetelluista ominaisuuksista. Valmis materiaali voi olla kauttaaltaan modifioitu tai modifiointi voi löytyä tietyistä kohdista, esim. raitana paperin reunassa, tai tietyinä alueena tai kerroksena paperilla. Signalointiaine voi olla heti todettavissa tai todettavissa tietyn muokkauksen jälkeen. Kuituihin voidaan esimerkiksi liittää toteamisvaiheessa merkkejä jotka edesauttavat selvästi jonkun polymeerin kiinnittymistä
- 15

Signalointiaineet voidaan valita esim. seuraavista yhdisteistä:

- Happovihreä 41
- Alitsariini punainen S
- 20 Alitsariini keltainen GG
- Bromikresolipurppura
- Selestiini punainen
- o-Kresoliftaleiini
- Kresolipunainen
- 25 Fluoresiini
- Gallosyaniini
- Hematoksyliini
- 4-metyylieskuletiini
- 9-fenyyl-2,3,7-trihydroksi-6-fluoroni
- 30 Plasmokorinti B
- Purpuriini
- Kinalitsariini
- Tymoliftaleiini
- Tiron

Ksylenoli sininen

Ksylenoli oranssi

5 Yhdisteiden toteamismenetelmät voidaan jakaa näkyvillä värimuutoksilla, laserilla, magneettisesti, sähköjohtokyvyllä, mikroaalloilla, ultraäänellä, infrapuna-valolla, kaasukromatografialla, fysikaalisilla aineilla ja näiden yhdistelmillä tehtyihin toteamistapoihin. Toisin sanoen, toteaminen voi perustua värinmuutokseen (esim. keskikerros, joka repäistään esille toteamista varten, sisältää ainetta, joka altistuessaan lämmölle tai kosteudelle tai valolle muuttaa väriään), radioaktiivisuuteen, kemiaan, säteilyyn, hajuun, johtavuuteen tai
10 ultraääneen.

Yllä mainitun prosessoinnin jälkeen modifioitu kuitu, jolla on uusia ominaisuuksia, yleisesti erotetaan nestemäisestä reaktiosta ja käytetään edelleen kohdesovelluksiin.

15 Yhteenvetona, esillä oleva keksintö esittää menetelmää, jolla muodostetaan kuitumateriaali, joka käsittää lignoselluloosamateriaalin fenolisilla tai sentapaisilla rakenneryhmillä ja signaalointiaineen, mainitun menetelmän käsittäessä vaiheet, joissa lignoselluloosamatriisin fenoliset tai sentapaiset rakenneryhmät hapetetaan, jotta saadaan hapettunut kuitumateriaali, ja hapettuneeseen kuitumateriaaliin sidotaan suoraan tai merkkiaineen kautta signaalointiaine, joka kykenee antamaan lignoselluloosakuitumateriaalille ominaisuuksia, jotka ovat
20 vieraita alkuperäiselle kuidulle, jotta kuidut tai näistä valmistetut tuotteet voidaan todeta. Kuituihin sidottu signaalointiaine mahdollistaa tuotteen tunnistamisen, jäljittämisen ja käytön turvallisuus-/väärennöksen vastaisena tuotteena.

25 Seuraavat rajoittamattomat esimerkit kuvaavat keksintöä:

Esimerkki 1

Ferulahapon sitominen

30 5 g annos kuusen TMP-massaa suspendoitiin veteen. Suspension pH säädettiin pH 4,5:een happolisäyksellä. Lakkaasiannos oli 500 nkat/g massan kuivaa ainesta ja lopullinen massan koostumus oli 7,5 %. 15 minuutin lakkaasireaktion jälkeen uusi yhdiste lisättiin massasuspensioon. 90 minuutin kokonaisreaktioajan jälkeen suspensio suodatettiin ja massa pestiin perusteellisesti vedellä. Valmistettiin arkkeja. Vertailua varten suoritettiin referenssikäsit-

telyjä käyttäen samaa menetelmää kuin yllä selitetty, mutta ilman lakkaasin tai uuden yhdisteen lisäystä.

Sidottu ferulahappo todettiin sähkönjohtokykytitrauksella.

5

Taulukko 1

Käsittely	Happamien ryhmien kokonaismäärä ($\mu\text{mol/g}$)
TMP Referenssi	89
TMP + lakkaasi + ferulahappo (0.15 mmol/g)	135

Esimerkki 2

L-dopan sitominen

10

5 g annos kuusen TMP-massaa suspendoitiin veteen. Suspension pH säädettiin pH 4,5:een happolisäyksellä. Lakkaasiannos oli 1000 nkat/g massan kuivaa ainesta ja lopullinen massan koostumus oli 7,5 %. 30 minuutin lakkaasireaktion jälkeen uusi yhdiste lisättiin massasuspensioon. Vähintään 1 tunnin kokonaisreaktioajan jälkeen, suoritettu huoneenlämmössä, massan suspensio suodatettiin ja massa pestiin perusteellisesti vedellä. Käsitellyn massan typpipitoisuus analysoitiin CHN-600 analysaattorilla.

15

Taulukko 2

Käsittely	Typpipitoisuus (%)
TMP Referenssi	0.06
TMP + lakkaasi + L-Dopa	0.25

20

Esimerkki 3

Radioaktiivinen yhdiste signalointiaineena

2 g annos kuusen TMP-massaa suspendoitiin veteen. Suspension pH säädettiin pH 4,5:een happolisäyksellä. Lakkaasiannos oli 1000 nkat/g massan kuivaa ainesta ja lopullinen massan koostumus oli 7,5 %. 30 minuutin lakkaasireaktion jälkeen $7,8\text{-}^3\text{H}$ Dopamiini lisättiin massasuspensioon. 60 minuutin kokonaisreaktioajan jälkeen massan suspensio suodatettiin ja massa pestiin perusteellisesti vedellä. Vertailua varten referenssikäsittelyjä suoritettiin

25

käyttäen samaa menetelmää kuin yllä on selitetty, mutta ilman lakkaasin tai uuden yhdisteen lisäystä. 7,8-³H Dopamiini pystyttiin toteamaan massasta käsittelyn jälkeen mittaamalla näytteen radioaktiivisuutta.

5 **Esimerkki 4**

pH-indikaattoriyhdiste signalointiaineena

5 g annos kuusen TMP-massaa suspendoitiin veteen. Suspension pH säädettiin pH 4,5:een happolisäyksellä. Lakkaasiannos oli 1000 nkat/g massan kuivaa ainesta ja lopullinen massan koostumus oli 7,5 %. 30 minuutin lakkaasireaktion jälkeen Bromikresolipurppuraa lisättiin massasuspensioon. Vähintään 1 tunnin kokonaisreaktioajan jälkeen, suoritettu huoneenlämmössä suspensio suodatettiin ja massa pestiin perusteellisesti vedellä. Yhdisteen läsnäolo massassa todettiin silmämääräisesti saattamalla massa kosketuksiin vesipi-
toisten liuosten kanssa, joilla oli eri pH arvot.

15

Esimerkki 5

Fluoresoiva yhdiste signalointiaineena

5 g annos kuusen TMP-massaa suspendoitiin veteen. Suspension pH säädettiin pH 4,5:een happolisäyksellä. Lakkaasiannos oli 1000 nkat/g massan kuivaa ainesta ja lopullinen massan koostumus oli 7,5 %. 30 minuutin lakkaasireaktion jälkeen Plasmokorintti B lisättiin massasuspensioon. Vähintään 1 tunnin kokonaisreaktioajan jälkeen, suoritettu huoneenlämmössä, suspensio suodatettiin ja massa pestiin perusteellisesti vedellä. Yhdiste todettiin massasta analysoimalla käsitellyn massan fluoresointia.

25

Esimerkki 6

Kolorimetrinen reagenssi signalointiaineena

5 g annos kuusen TMP-massaa suspendoitiin veteen. Suspension pH säädettiin pH 4,5:een happolisäyksellä. Lakkaasiannos oli 1000 nkat/g massan kuivaa ainesta ja lopullinen massan koostumus oli 7,5 %. 30 minuutin lakkaasireaktion jälkeen Tiron lisättiin massasuspensioon. Vähintään 1 tunnin kokonaisreaktioajan jälkeen, suoritettu huoneenlämmössä, suspensio suodatettiin ja massa pestiin perusteellisesti vedellä. Yhdiste todettiin massasta kolorimetrisesti rauta(III):n läsnä ollessa.

Esimerkki 7**Luminesoivan yhdisteen kemiallinen sitoutuminen**

- 5 Dodekyyligallaatti modifioitiin kemiallisesti, jotta se sisältäisi luminesoivan osan. Modifioitu dodekyyligallaatti sidottiin kemiallisesti CTMP-massaan.

Kemiallinen käsittely aloitettiin sekoittamalla 20 g TMP-massaa sekoittajassa 15 % koostumuksessa 10 minuutin ajan huoneenlämmössä. Veteen liuotettu APS lisättiin (0,075 g/g massan kuivaa ainesta) tässä ajassa. Vesipitoinen liuos modifioitua dodekyyligallaattia lisättiin (samanarvoinen kuin 0,6 mmoolia dodekyyligallaattia/g massaa) ja massaa sekoitettiin 2 tunnin ajan. Kaikkien lisäysten jälkeen massan koostumus oli 8 %. Yhdiste todennettiin massasta analysoimalla käsitellyn massan luminesenssi.

15 Esimerkki 8**Fluoresoivan yhdisteen kemiallinen sitoutuminen**

Kemiallinen käsittely aloitettiin sekoittamalla 20 g TMP-massaa sekoittajassa 15 % koostumuksessa 10 minuutin ajan huoneenlämmössä. Veteen liuotettu APS lisättiin (0,075 g/g massan kuivaa ainesta) tässä ajassa. Vesipitoinen liuos Ksülenoli oranssin natrium-suolaa lisättiin (samanarvoinen kuin 0,6 mmoolia väriainetta/g massaa) ja massaa sekoitettiin 2 tunnin ajan. Kaikkien lisäysten jälkeen massan koostumus oli 8 %. Yhdiste todennettiin massasta analysoimalla käsitellyn massan fluoresenssi.

25 Esimerkki 9**Sähköä johtavan kuidun valmistus**

Kemo-entsymaattinen käsittely aloitettiin sekoittamalla 20 g kylmä-sulputettua TMP-massaa (pH~4,5) sekoittajassa 16 % koostumuksessa 10 minuutin ajan huoneenlämmössä. Lakkaasi (1000 nkat/g massan kuivaa ainesta) lisättiin aerosolina tässä ajassa. 30 minuutin jälkeen 4-aminofenolin vesipitoinen liuos, joka käsitti 1,3 g aminofenolia, 72 ml vettä ja 8 ml 1 M HCl:ä, lisättiin. Lisätty määrä 4-aminofenolia oli samanarvoinen kuin 0,6 mmoolia 4-aminofenolia/g massaa. Lisäyksen jälkeen massaa sekoitettiin 2 tunnin ajan 10 paino-% massan koostumuksessa.

Seuraavien vaiheiden aikana suspensiota sekoitettiin siipisekoittimella:

- 5 290 ml aniliiniliuosta (sisältäen 2 g aniliinia ja 17,2 g DBSA:ta) lisättiin massan suspensioon ja 4,6 g veteen liuotettua APS:a lisättiin 4 tunnin ajassa. Massan konsentraatio oli 3 % kaikkien lisäysten jälkeen. Massaa sekoitettiin lisäksi 12 tunnin ajan, jonka jälkeen massa laimennettiin 2000 ml:aan, suodatettiin kahdesti ja pestiin 400 ml:lla vettä.

- 10 Käsittelyjen jälkeen massoista valmistettiin arkkeja SCAN M5:76 mukaan viirakudoksella. Arkkeja kuivattiin huoneenlämmössä. Arkkien pinnan vastustuskyky (sähkönjohtavuus) mitattiin käyttäen Premix SRM-110:a ja se oli $10 \exp 5 \text{ ohm/m}^2$. Näytteiden typpipitoisuudet analysoitiin Kjeldahlin menetelmällä. N(1) oli 1600 ppm ja N(2) 1400 ppm.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä kuitumateriaalin valmistamiseksi, joka kuitumateriaali käsittää lignoselluloosamateriaalin fenolisilla tai sentapaisilla rakenneryhmillä ja signalointiaineen,
5 t u n n e t t u siitä, että
- hapetetaan lignoselluloosamatriisin fenoliset tai sentapaiset rakenneryhmät hapettuneen kuitumateriaalin saamiseksi, ja
 - hapettunut kuitumateriaali saatetaan kosketuksiin signalointiaineen kanssa, joka
10 signalointiaine sisältää vähintään yhden ensimmäisen funktionaalisen ryhmän tai osan, joka on yhteensopiva hapettuneen kuitumateriaalin kanssa, jolloin signalointiaine kykenee antamaan lignoselluloosakuitumateriaalille ominaisuuksia, jotka ovat vieraita alkuperäiselle kuidulle.
2. Menetelmä kuitumateriaalin valmistamiseksi, joka kuitumateriaali käsittää lignoselluloosamateriaalin fenolisilla tai sentapaisilla rakenneryhmillä ja signalointiaineen,
15 t u n n e t t u siitä, että
- hapetetaan lignoselluloosamatriisin fenoliset tai sentapaiset rakenneryhmät hapettuneen kuitumateriaalin aikaansaamiseksi,
 - hapettunut kuitumateriaali saatetaan kosketuksiin sellaisen modifiointiaineen kanssa, joka sisältää vähintään yhden ensimmäisen funktionaalisen ryhmän tai osan, joka on yhteensopiva hapettuneen kuitumateriaalin kanssa, sekä vähintään yhden toisen funktionaalisen ryhmän, modifioitun pinnan omaavan lignoselluloosakuitumateriaalin aikaansaamiseksi,
 - näin modifioitu lignoselluloosakuitumateriaali saatetaan kosketuksiin signalointiaineen kanssa, ja
20
 - signalointiaine sidotaan kuitumateriaalin modifioituun pintaan kuitumateriaalin varustamiseksi uusilla funktionaalisia ominaisuuksia, jotka ovat johdettavissa signalointiaineesta.
- 30 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lignoselluloosakuitumatriisi saatetaan reagoimaan hapetusaineen kanssa sellaisen aineen läsnä ollessa, joka kykenee katalysoimaan fenolisten tai sentapaisten rakenneryhmien hapettamisen mainitulla hapetusaineella.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että signa-
lointiaine aktivoidaan hapetusaineen avulla.
5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että signa-
5 lointiaineena on varmuuskomponentti, kuten fluoresoiva yhdiste, joka voidaan varmentaa
skannereiden UV-valon alla, metallinen partikkeli tai kemiallinen varmuusominaisuus tai
koneellisesti luettava pigmentti.
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että signa-
10 lointiaine on termokromi, fotokromi, sähkönjohtava aine, joka sisältää sähkönjohtavaa polymeeriä, ra-
dioaktiivinen yhdiste, fluoresoiva yhdiste, luminesoiva yhdiste tai epäorgaaninen yhdiste.
7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että signa-
lointiaineella on vähintään yksi funktionaalinen kohta, joka on yhteensopiva kuitumatriisiin
15 tai modifiointiaineen kanssa, jotta saavutetaan signa-
lointiaineen kovalenttinen tai fysikaalinen sitoutuminen lignoselluloosamateriaaliin.
8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että funktionaalinen
20 kohta käsittää reaktiivisen ryhmän, joka on hydroksi, karboksi, anhydridi, aldehydi, ketoni,
amino, amiini, amidi, imiini, imidiini tai näiden johdannainen tai suola.
9. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että signa-
lointiaine voidaan todentaa näkyvällä värinmuutoksella, laserilla, magneettisuudella, säh-
könjohtavuudella, mikroaalloilla, ultraäänellä, infrapunalla, massaspektrometrialla, kaasus-
25 kromatografialla, fysikaalisilla aineilla tai näiden yhdistelmillä.
10. Jonkin patenttivaatimuksen 2 – 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että modi-
fiointiyhdiste on bifunktionaalinen yhdiste, joka sisältää vähintään yhden ensimmäisen
funktionaalisen osan tai ryhmän ja vähintään yhden toisen funktionaalisen ryhmän, jolloin
30 toinen funktionaalinen ryhmä on hydroksyyli (sisältäen fenolisen hydroksiryhmän), kar-
boksi, anhydridi, aldehydi, ketoni, amino, amiini, amidi, imiini, imidiini tai näiden johdan-
nainen tai suola.

11. Jonkin patenttivaatimuksen 2 – 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että modifiointiyhdiste on bifunktionaalinen yhdiste, joka sisältää vähintään yhden ensimmäisen funktionaalisen osan tai ryhmän ja vähintään yhden toisen funktionaalisen ryhmän, jolloin ensimmäinen funktionaalinen ryhmä on hydroksi, karboksi, anhydridi, aldehydi, ketoni, amino, amiini, amidi, imiini, imidiini tai näiden johdannainen tai suola.

5

12. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aine, joka kykenee katalysoimaan fenolisen tai sentapaisen rakenneryhmän hapettamisen, on entsyymi tai kemiallinen aine tai säteilyaine.

10

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että entsyymi, joka kykenee katalysoimaan fenolisen tai sentapaisen rakenneryhmän hapettamisen, on peroksidaasi tai oksidaasi.

15

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että entsyymi on lakkaasi (EC 1.10.3.2), katekolioksidaasi (EC 1.10.3.1), tyrosinaasi (EC 1.14.18.1), bilirubiinioksidaasi (EC 1.3.3.5), piparjuuriperoksidaasi (EC 1.11.1.7), mangaaniperoksidaasi (EC 1.11.1.13) tai ligniiniperoksidaasi (EC 1.11.1.14).

20

15. Jonkin patenttivaatimuksen 12 – 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että entsyymiannos on noin 1 – 100.000 nkat/g, edullisesti 10 – 500 nkat/g, ja sitä käytetään määrässä 0,0001 – 10 mg proteiinia/g kuivaa ainesta.

25

16. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kemiallinen aine on per-yhdiste, etenkin alkalimetallipersulfaatti tai vetyperoksidi.

17. Jonkin patenttivaatimuksen 3 – 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapetusaine on happi, vetyperoksidi tai happea sisältävä kaasu, kuten ilma.

30

18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happi tai happea sisältävä kaasu lisätään vesipitoiseen lietteeseen reaktion aikana.

19. Jonkin edeltävän patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktio, jossa hapetetaan lignoselluloosamatriisiin fenoliset tai sentapaiset rakenneryhmät

hapettuneen kuitumateriaalin saamiseksi, suoritetaan vesipitoisessa tai kuivassa faasissa sakeudessa 1 – 95 paino-%, edullisesti noin 2 – 40 paino-%, kuitumateriaalista.

20. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että
5 reaktio suoritetaan lämpötilassa, joka on 5 – 100 °C.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av ett fibermaterial, som omfattar ett lignocellulosamaterial med fenoliska eller dylika strukturella grupper och ett signaleringsämne,
- 5 k ä n n e t e c k n a t av att
- lignocellulosamatriSENS fenoliska eller dylika strukturella grupper oxideras för att erhålla ett oxiderat fibermaterial, och
 - det oxiderade fibermaterialet bringas i kontakt med ett signaleringsämne, som innehåller åtminstone en första funktionell grupp eller del, som är kompatibel med det
- 10 oxiderade fibermaterialet, varvid signaleringsämnet är kapabelt att tillhandahålla lignocellulosafibermaterialet egenskaper, vilka är främmande för den ursprungliga fibern.
2. Förfarande för framställning av ett fibermaterial, som omfattar ett lignocellulosamaterial med fenoliska eller dylika strukturella grupper och ett signaleringsämne,
- 15 k ä n n e t e c k n a t av att
- lignocellulosamatriSENS fenoliska eller dylika strukturella grupper oxideras för att tillhandahålla ett oxiderat fibermaterial, och
 - det oxiderade fibermaterialet bringas i kontakt med ett modifierande ämne, som in-
- 20 nehåller åtminstone en första funktionell grupp eller del, som är kompatibel med det oxiderade fibermaterialet, samt åtminstone en andra funktionell grupp för att tillhandahålla ett lignocellulosafibermaterial med en modifierad yta,
- det på så sätt modifierade lignocellulosafibermaterialet bringas i kontakt med ett signaleringsämne, och
- 25 – signaleringsämnet binds till fibermaterialets modifierade yta för att förse fibermaterialet med nya funktionella egenskaper, som kan härledas från signaleringsämnet.
3. Förfarande enligt krav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att den lignocellulosa-
- 30 fiberartade matrisen bringas att reagera med ett oxidationsmedel i närvaro av ett ämne, som är kapabelt att katalysera oxidationen av fenoliska eller dylika strukturella grupper medelst nämnda oxidationsmedel.

4. Förfarande enligt något av kraven 1 – 3, k ä n n e t e c k n a t av att signaler-ingsämnet aktiveras med ett oxidationsmedel.
5. Förfarande enligt något av kraven 1 – 4, k ä n n e t e c k n a t av att signalerings-ämnet
5 utgörs av en säkerhetskomponent, såsom en fluorescerande förening, som kan veri-fieras under UV-ljus från skannrar, en metallisk partikel eller en kemisk säkerhetsegenskap eller ett maskinellt avläsbart pigment.
6. Förfarande enligt krav 5, k ä n n e t e c k n a t av att signaleringsämnet utgörs av ter-
10 mokrom, fotokrom, elledande ämne, som innehåller elledande polymer, radioaktiv för-ening, fluorescerande förening, luminiscerande förening eller oorganisk förening.
7. Förfarande enligt något av kraven 1 – 6, k ä n n e t e c k n a t av att signalerings-ämnet
15 uppvisar åtminstone en funktionell punkt, som är kompatibel med fibermatrisen eller det modifierande ämnet, för att åstadkomma att signaleringsämnet binds kovalent eller fysika-liskt till lignocellulosamaterialet.
8. Förfarande enligt krav 7, k ä n n e t e c k n a t av att den funktionella punkten omfattar
20 en reaktiv grupp, som utgörs av hydroxi, karboxi, anhydrid, aldehyd, keton, amino, amin, amid, imin, imidin eller derivat eller salter därav.
9. Förfarande enligt något av kraven, 1 – 8 k ä n n e t e c k n a t av att signaler-ingsämnet
25 kan detekteras medelst synlig färgförändring, laser, magnetism, ellednings-förmåga, mikrovågor, ultraljud, infraröd strålning, masspektrometri, gaskromatografi, fysikaliska ämnen eller kombinationer av dessa.
10. Förfarande enligt något av kraven 2 – 9, k ä n n e t e c k n a t av att den modifierande
30 föreningen utgörs av en bifunktionell förening, som innehåller åtminstone en första funk-tionell del eller grupp och åtminstone en andra funktionell grupp, varvid den andra funk-tionella gruppen utgörs av hydroxyl (innehållande en fenolisk hydroxylgrupp), karboxi, anhydrid, aldehyd, keton, amino, amin, amid, imin, imidin eller derivat eller salter därav.
11. Förfarande enligt något av kraven 2 – 10, k ä n n e t e c k n a t av att den modifierande
föreningen utgörs av en bifunktionell förening, som innehåller åtminstone en första funk-

tionell del eller grupp och åtminstone en andra funktionell grupp, varvid den första funktionella gruppen utgörs av hydroxi, karboxi, anhydrid, aldehyd, keton, amino, amin, amid, imin, imidin eller derivat eller salter därav.

5 12. Förfarande enligt något av kraven 1 – 11, k ä n n e t e c k n a t av att det ämne som är kapabelt att katalysera oxidationen av fenoliska eller dylika strukturella grupper utgörs av ett enzym eller kemiskt ämne eller strålningsämne.

10 13. Förfarande enligt krav 12, k ä n n e t e c k n a t av att det enzym som är kapabelt att katalysera oxidationen av fenoliska eller dylika strukturella grupper utgörs av peroxidase eller oxidase.

15 14. Förfarande enligt krav 13, k ä n n e t e c k n a t av att enzymet utgörs av lackase (EC 1.10.3.2), katekoloxidase (EC 1.10.3.1), tyrosinase (EC 1.14.18.1), bilirubinoxidase (EC 1.3.3.5), pepparrotspoxidase (EC 1.11.1.7), manganperoxidase (EC 1.11.1.13) eller ligninperoxidase (EC 1.11.1.14).

20 15. Förfarande enligt krav 12 – 14, k ä n n e t e c k n a t av att enzymdosen uppgår till ca 1 – 100.000 nkat/g, företrädesvis till 10 – 500 nkat/g, och används i en mängd upp-gående till 0,0001 – 10 mg protein/g torrsubstans.

16. Förfarande enligt krav 12, k ä n n e t e c k n a t av att det kemiska ämnet utgörs av en per-förening, i synnerhet av alkalimetallpersulfat eller väteperoxid.

25 17. Förfarande enligt något av kraven 3 – 16, k ä n n e t e c k n a t av att oxidationsmedlet utgörs av syre, väteperoxid eller syreinhållande gas, såsom luft.

18. Förfarande enligt kraven 17, k ä n n e t e c k n a t av att syre eller syreinhållande gas tillförs vattensuspensionen under reaktionen.

30

19. Förfarande enligt något av de föregående kraven, k ä n n e t e c k n a t av att reaktionen, vid vilken lignocellulosamatrikens fenoliska eller dylika strukturella grupper oxideras för att erhålla ett oxiderat fibermaterial, utförs i en vattenhaltig eller torr fas vid en konsistens av 1 – 95 vikt-%, företrädesvis ca 2 – 40 vikt-%, av fiber materialet.

20. Förfarande enligt något av de föregående kraven, k ä n n e t e c k n a t av att reaktionen utförs vid en temperatur av 5 – 100 °C.