

19



Octrooiraad  
Nederland

11

Publikatienummer: **9300612**

**12 A TERINZAGELEGGING**

21 Aanvraagnummer: **9300612**

51

Int.Cl.<sup>5</sup>:  
**D06M 11/76, D21H 17/69**

22 Indieningsdatum: **07.04.93**

30 Voorrang:  
**07.04.92 FR 9204474**

71

Aanvrager(s):  
**Société dite: Aussedat-Rey te  
Vélizy-Villacoublay, Frankrijk**

43 Ter inzage gelegd:  
**01.11.93 I.E. 93/21**

72

Uitvinder(s):  
**Laurent Cousin te Annecy-le-Vieux, Frankrijk.  
Fernand Mora te Frangy, Frankrijk**

74

Gemachtigde:  
**Ir. R. Hoijtink c.s.  
Octroobureau Arnold & Siedsma  
Sweelinckplein 1  
2517 GK 's-Gravenhage**

54 **Samengesteld produkt op basis van vezels en vulstoffen, en werkwijze voor het maken daarvan**

57 De uitvinding betreft een samengesteld produkt met een fibrokristallijne heterogene structuur, bestaande uit:  
– enerzijds een groot aantal vezels met geëxpandeerd soortgelijk oppervlak en van hydrofiele aarde, die aan hun oppervlak een aanzienlijke hoeveelheid microfibrillen dragen, en  
– anderzijds kristallen van geprecipiteerd calciumcarbonaat (PCC), die hoofdzakelijk gerangschikt zijn in korrelvormige groepen, waarvan de meerderheid de microfibrillen insluit en direct door mechanische bindingen daarmee is verbonden.  
Toepassing op het gebied van bouwmaterialen en papierfabricage.

**NLA 9300612**

De aan dit blad gehechte afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en) bevat afwijkingen ten opzichte van de oorspronkelijk ingediende stukken; deze laatste kunnen bij de Octrooiraad op verzoek worden ingezien.

**SAMENGESTELD PRODUKT OP BASIS VAN VEZELS EN VULSTOFFEN,  
EN WERKWIJZE VOOR HET MAKEN DAARVAN.**

De uitvinding betreft produkten op vezelbasis, waarin ter verkrijging van bepaalde fysische eigenschappen of ter verlaging van de fabricagekosten vulstoffen, in het algemeen minerale vulstoffen, moeten worden opgenomen.

5 Voorbeelden die vermelding verdienen, zijn materialen die in de bouw worden toegepast en goede eigenschappen wat betreft stabiliteit, inertheid en vlamwerendheid bezitten. Dergelijke materialen kunnen worden gebruikt in de vorm van panelen, planken, platen, tegels of  
10 stenen.

Ook dient gewezen te worden op de papierfabricage, voor het maken van druk- en schrijfpapier, decoratief papier, vlamwerendpapier en dergelijke.

Aan dergelijke produkten bestaat reeds lang  
15 behoefte, en de stand der techniek kent diverse processen voor het maken daarvan. Doorgaans bestaat het fabricageproces in hoofdzaak uit het bereiden van een suspensie (in het algemeen een waterige suspensie) van gedeeltelijk geraffineerde vezels, waaraan een vulstof uit  
20 een fijnverdeeld mineraal produkt, zoals calciumcarbonaat met bijvoorbeeld een deeltjesgrootte tussen 0,5 en 10 micrometer, wordt toegevoegd.

Het probleem dat bij een dergelijk proces moet worden opgelost, is dat van de hechting tussen de vezels en  
25 de minerale vulstoffen, zodat het na tenminste gedeeltelijke verwijdering van het waterige medium verkregen produkt een sterkte of samenhang heeft die beantwoordt aan de tijdens het gebruik optredende spanningen, in het algemeen mechanische spanningen.

30 De enige doeltreffende methode die tot op heden wordt gebruikt bestaat in het opnemen van één of meer retentiemiddelen in de suspensie, met als doel de minerale vulstoffen aan de vezels te binden. Zo wordt bijvoorbeeld polyacrylamide gewoonlijk gebruikt om calciumcarbonaat aan  
35 cellulosevezels te binden.

9300612

Met het oog op de bindende werking kan deze methode als bevredigend worden beschouwd, ofschoon er grenzen zijn aan het in te brengen percentage vulstof. Anderzijds heeft deze methode bepaalde nadelen, die  
5 ondervangen zouden moeten worden.

Het eerste nadeel betreft de aanmerkelijk verhoogde produktiekosten als gevolg van de aanwezigheid van de retentiemiddelen, die nogal kostbaar zijn.

Het tweede nadeel vloeit voort uit het feit dat  
10 een belangrijk deel van de retentiemiddelen en ook van de minerale vulstoffen bij het ontwateren van het produkt (verwijdering van de waterfase) wordt meegevoerd en definitief verloren gaat. Dit betekent een aanzienlijk economisch verlies en ook milieuverontreiniging, welke  
15 alleen kan worden tegengegaan door gebruikmaking van een afvalwater-zuiveringsinstallatie.

Het installeren en in bedrijfhouden van een dergelijke zuiveringsinstallatie heeft een nadelig effect op de economiebalans van de fabricage.

20 De aanwezigheid van de retentiemiddelen is ook verantwoordelijk voor een achteruitgang in doorschijnendheid van het basismateriaal in het geval van papierfabricage.

Een andere bekende methode voor het inbrengen van minerale vulstoffen in een cellulosehoudend vezelsubstraat  
25 is beschreven in de internationale octrooiaanvraag WO 92/15 754, gepubliceerd na de prioriteitsdatum van de onderhavige octrooiaanvraag.

Document WO 92/15 754 beschrijft een werkwijze, welke hierin bestaat dat een ogenschijnlijk watervrije brij  
30 van cellulosevezels, aangeduid als kruimelbrij, welke 40 tot 95 gew.% water bevat, aan een behandeling wordt onderworpen waarbij de brij in contact wordt gebracht met kalk en waarbij gasvormig CO<sub>2</sub> binnen een onder druk staand raffinagetoestel in de met kalk behandelde brij wordt  
35 geïnjecteerd. Door deze behandeling wordt het mogelijk om een vulstof van kristallijn CaCO<sub>3</sub> hoofdzakelijk te lokaliseren in het lumen en de wand van de cellulosevezels.

Opgemerkt dient te worden dat de behandeling wordt uitgevoerd in een droog milieu en niet in een waterige vloeistof. Verder is het verkregen samengestelde produkt gekenmerkt doordat het merendeel van het kristallijne calciumcarbonaat binnen de vezels is gelokaliseerd.

Als gevolg daarvan blijft de belading met  $\text{CaCO}_3$  van het uit de brij verkregen papier nogal beperkt (beneden 20%), en van dezelfde orde als de belading verkregen met methoden die retentiemiddelen gebruiken.

De uitvinding beoogt de genoemde nadelen te ondervangen door een nieuw samengesteld produkt op basis van vezels en vulstoffen voor te stellen, dat de bovengenoemde eigenschappen heeft en zonder toepassing van de normaal gebruikte retentiemiddelen kan worden verkregen.

Verder beoogt de uitvinding de produktie van een zwaar beladen samengesteld materiaal, vooral op papiergebied, mogelijk te maken, dat wil zeggen een samengesteld produkt waarin de minerale belading meer dan 50 gew.% van het totaal aan vaste stoffen is.

De uitvinding betreft verder een werkwijze voor het verkrijgen van een dergelijk samengesteld produkt, dat voor diverse toepassingen geschikt is.

Het nieuwe samengestelde produkt volgens de uitvinding heeft een fibrokristallijne heterogene structuur, bestaande uit:

- enerzijds een groot aantal vezels met geëxpandeerd soortelijk oppervlak en van hydrofiele aard, welke aan hun oppervlak een aanzienlijke hoeveelheid microfibrillen dragen, welke microfibrillen bij voorkeur een diameter van minder dan  $5 \mu\text{m}$  hebben, en
- kristallen van geprecipiteerd calciumcarbonaat (PCC), die gerangschikt zijn in korrelvormige groepen welke de microfibrillen insluiten en waarvan de meerderheid direct door mechanische bindingen daarmee is verbonden.

De onderhavige uitvinding betreft verder een vervaardigingswerkwijze die in hoofdzaak de volgende stappen omvat:

9300012

- het in contact brengen van microfibrillaire vezels met calciumionen  $\text{Ca}^{++}$  (ingebracht in de vorm van kalk) in een waterig milieu en onder matig roeren, en
  - het onder heftig roeren daaraan toevoegen van carbonaationen,  $\text{CO}_3^{--}$ , indirect ingevoerd door injectie van kooldioxide  $\text{CO}_2$ ,  
5 bij welke werkwijze voorafgaand aan de toevoeging van  $\text{CO}_2$ :
  - de suspensie van microfibrillaire vezels en kalk wordt verdund tot een vaste-stofconcentratie kleiner dan of gelijk aan 5 gew.%, bij voorkeur kleiner dan of gelijk  
10 aan 4 gew.%, met meer voorkeur voor een concentratie van de orde van 2,5 gew.%, en
  - de suspensie wordt gestabiliseerd bij een temperatuur tussen 10 en  $50^\circ\text{C}$ ,  
15 teneinde in fine een kristallisatie van  $\text{CaCO}_3$  (PCC) in situ te veroorzaken, hoofdzakelijk gerangschikt in korrelvormige groepen van PCC-kristallen, waarvan de meerderheid de microfibrillen insluit en direct door mechanische bindingen daaraan gebonden is.
- 20           Andere kenmerken van de uitvinding zullen duidelijk worden uit de navolgende beschrijving.
- Uitvoeringsvormen van het nieuwe samengestelde produkt worden beschreven aan de hand van de bijgaande diagrammen.
- 25           Figuur 1 tot 3 zijn met een aftastende elektronenmicroscopie genomen foto's (SEM-foto's) bij verschillende vergroting, van de structuur van een samengesteld produkt op basis van eucalyptus-cellulosevezels die geraffineerd zijn tot een fijnheidsgraad  $40^\circ$  SR.
- 30           Figuur 4 tot 6 zijn soortelijke SEM-foto's van hetzelfde produkt, verkregen uit eucalyptus-cellulosevezels geraffineerd tot  $60^\circ$  SCHOPPER-RIEGLER (SR).
- Figuur 7 tot 9 zijn soortelijke SEM-foto's van hetzelfde produkt verkregen uit eucalyptus-cellulosevezels  
35 van  $95^\circ$  SR.
- Figuur 10 en 11 SEM-foto's, vergelijkbaar met de foto's 7 tot 9, maar met een hogere belading aan minerale vulstof.

Figuur 12 tot 14 zijn SEM-foto's, bij verschillende vergroting, van een samengesteld produkt op basis van grenenhoutvezels geraffineerd tot 60° SR.

Figuur 15 tot 17 zijn SEM-foto's, bij 5 verschillende vergroting, van een samengesteld produkt op basis van beukehoutvezels geraffineerd tot van 95° SR.

Figuur 18 en 19 SEM-foto's, bij verschillende vergroting, van een samengesteld produkt op basis van synthetische celluloseacetaatvezels. Het in dit geval 10 gebruikte produkt bevat van nature microfibrillen.

Figuur 20 tot 22 zijn SEM-foto's, bij verschillende vergroting van een samengesteld produkt op basis van acrylvezels.

Figuur 23 tot 25 zijn SEM-foto's, bij 15 verschillende vergroting, van een samengesteld produkt op basis van cellulosevezels van bacteriële oorsprong, welke van nature microfibrillen bevatten.

Figuur 26 tot 28 zijn SEM-foto's, bij verschillende vergrotingen groter dan die van de voorgaande 20 foto's, van korrels van PCC-kristallen die microfibrillen insluiten.

De figuren 1 tot 3 tonen, bij vergrotingen van 501, 1850 en 5070, dat het nieuwe samengestelde produkt 25 volgens de uitvinding een vezelstructuur heeft, bestaande uit een mat van elementaire vezels 1 van hydrofiele aard, die van nature of door behandeling een bepaald soortelijk oppervlak hebben. Dit soortelijke oppervlak is een functie van het aantal microfibrillen 3 waarvan het oppervlak van 30 elke vezels 1 is voorzien. Dit samenstel van microfibrillen kan op natuurlijke wijze zijn ontstaan of zijn verkregen door een behandeling zoals raffinage (vervezeling), waarbij de vezels op gebruikelijke wijze tussen de platen of schijven van een raffinagetoestel worden doorgevoerd.

35 De vezelstructuur heeft als kenmerk dat zij kristallen 2 van geprecipiteerd calciumcarbonaat (PCC) draagt, die gelijkmatig over de microfibrillen 3 zijn verdeeld en direct daarop zijn geënt, bij voorkeur zonder

9300612

scheidingsvlak en zonder aanwezigheid van een bindmiddel of retentiemiddel. Het is van belang op te merken dat deze kristallen zijn gerangschikt in korrelvormige groepen, waarvan de meerderheid door middel van betrouwbare en niet labiele mechanische bindingen de microfibrillen insluit.

Ter illustratie wordt verwezen naar figuur 26, met een vergroting van 45.000 X, en figuur 27 en 28, met een vergroting 51.500 X. Zij tonen korrels van PCC kristallen die mechanisch gebonden zijn aan de microfibrillen. Laatstgenoemde microfibrillen worden derhalve door de massa van de korrels ingesloten.

Het was mogelijk om de fijne structuur van de binding tussen korrels en microfibrillen door extrapolatie af te leiden, vooral met behulp van de onderstaande test. Het principe van de test is gebaseerd op evaluatie van de hoeveelheid niet-hydrolyseerbare cellulose, dat wil zeggen de cellulose die in de korrelmassa zal worden ingesloten, bij een samengesteld produkt volgens de uitvinding dat 25 gew.% cellulose van 95° SR en 75 gew.% PCC bevat.

Het verloop van de test is als volgt:

- 1- Vervaardiging van een samengesteld produkt met de werkwijze volgens de uitvinding.
- 2- Uitputtende aantasting van het samengestelde produkt door enzymen: selectieve enzymatische hydrolyse van de cellulose bij 40°C en pH 7 gedurende 6 dagen, met cellulases (CELLUCLAST 1,5 l van 500 IEE/g en NOVOZYM 342 van 500 IEE/g, beide van NOVO ENZYMES).
- 3- Studie van de enzymatische hydrolyserest:
  - a) - Asgehalte bij 400°C is 93,8% op basis van het droge gewicht. Hieruit kan worden afgeleid dat de hydrolyserest circa 5% niet-minerale produkten bevat.
  - b) - Analyse van de 93,8% as door kleuring met cobaltnitraat: het minerale gedeelte van de hydrolyserest bevat 100% calciet.
  - c) - De enzymatische hydrolyserest wordt behandeld met verdund zoutzuur bij een beheerste pH van circa 7. Het gevormde  $\text{CaCl}_2$  wordt door ultrafiltratie verwijderd en

het residu wordt geanalyseerd door gaschromatografie na zure hydrolyse volgens de methode van SAEMAN (TAPPI 37(8), 336-343) en omzetting van de verkregen monomeren tot alditolacetaat. Deze analysemethode maakt het  
 5 mogelijk om de hoeveelheid neutrale "osen" in een monster te bepalen. Zodoende kan worden vastgesteld dat 3 gew.% van de uitgangscellulose ontoegankelijk voor de enzymen is en naar alle waarschijnlijkheid binnen de PCC-korrels is ingesloten, bijvoorbeeld zoals  
 10 weergegeven in de figuren 26 tot 28.

Deze rangschikking verschilt van die van vele bekende minerale vulstoffen, waarvan de kristallen vlokken met grote of kleine afmetingen vormen als zij in het vezelnetwerk worden geïntegreerd, welke integratie plaats  
 15 vindt bij aanwezigheid van retentiemiddelen. Een dergelijke structuur maakt het doorgaans niet mogelijk om een resistente en duurzame retentie van de vulstof op de vezels te verkrijgen, vanwege zijn brosheid.

Het nieuwe samengestelde produkt kan diverse  
 20 presentatievormen hebben, zoals:

- een waterige suspensie, overeenkomend met een tussenstadium van omzetting of gebruik,
- een pasta met een vochtgehalte van bijvoorbeeld 60%, welke ook een tussenstadium weergeeft,
- 25 - een compacte massa met een laag watergehalte van bijvoorbeeld circa 5%, welke een tussenstadium of een definitief gebruikstadium weergeeft,
- een verwerkt produkt, waarin het samengestelde produkt na omzetting wordt opgenomen.

30 Het soortelijk oppervlak van de vezels is groter dan  $3 \text{ m}^2/\text{g}$ , en bij voorkeur groter dan  $6 \text{ m}^2/\text{g}$ , met meer voorkeur voor groter dan  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Als de vezels worden geraffineerd, geschiedt dat met voordeel tot een fijnheidsgraad, welke groter dan of  
 35 gelijk aan  $30^\circ \text{ SR}$  en bij voorkeur groter dan of gelijk aan  $40^\circ \text{ SR}$  is, met meer voorkeur groter dan of gelijk aan  $50^\circ \text{ SR}$ .

Het samengestelde produkt volgens de uitvinding heeft een belading met kristallen van geprecipiteerd calciumcarbonaat (PCC) welke groter is dan of gelijk aan 20 gew.% en bij voorkeur groter dan of gelijk aan 30 gew.% is, met bijzondere voorkeur voor groter dan of gelijk aan 40 gew.%, betrokken op het totaal aan vaste stof.

Een werkwijze voor het verkrijgen van het nieuwe samengestelde produkt, zoals dat van de figuren 1 tot 3, bestaat hierin dat men een waterige suspensie van vezelmaterialen van hydrofiële aard bijvoorbeeld eucalyptus cellulosevezels van 40° SCHOPPER-RIEGLER, in een geschikte reactor brengt. Een dergelijke suspensie, die 0,1 tot 30 gew.% en bij voorkeur 2,5 gew.% vaste stof in de vorm van vezels bevat, wordt onder langzaam roeren in de reactor gebracht in een hoeveelheid van 2 tot 60 kg, afhankelijk van de gewenste hoeveelheid PCC, in de wetenschap dat deze hoeveelheden respectievelijk overeenkomen met een PCC-belading van 90 gew.% en 20 gew.%, betrokken op het totale gewicht aan vaste stof in het samengestelde produkt.

Vervolgens wordt 3 kg waterige suspensie van kalk (calciumhydroxide),  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , welke 10 gew.% vaste stof bevat, in de reactor gebracht. De kalk vormt de bron van  $\text{Ca}^{++}$ -ionen welke in contact met de vezels worden gebracht.

Volgens een voordelig kenmerk van de werkwijze volgens de uitvinding ligt de verhouding van  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  tot vezels, uitgedrukt op basis van het droge gewicht, tussen 6:1 en 0,2:1.

Onder langzaam roeren wordt het mengsel dan verdund tot een eindconcentratie aan vaste stof die kleiner dan of gelijk aan 5 gew.% is, betrokken op de totale massa van het mengsel. Bij voorkeur is deze concentratie kleiner dan of gelijk aan 4 gew.%, met meer voorkeur voor een concentratie van de orde van 2,5 gew.%.

Zodra het mengsel bij een temperatuur tussen 10 en 50°C, bijvoorbeeld circa 30°C is gestabiliseerd, wordt gestart met heftig roeren door middel van een bewegend element dat bijvoorbeeld met een snelheid tussen 100 en 3.000 rpm (doorgaans van de orde van 500 rpm) roteert, en

wordt kooldioxide ingevoerd met een snelheid van 0,1 tot 30 m<sup>2</sup>/uur/kg calciumhydroxide en bij voorkeur 15 m<sup>3</sup>/uur/kg. Uit dit ingevoerde kooldioxide worden de carbonaationen, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, gevormd die met de calciumionen, Ca<sup>2+</sup>, moeten reageren.

5 De precipitatie begint dan en leidt tot de vorming van calciumcarbonaatkristallen, die waarschijnlijk aangroeien door directe enting of kiemvorming op de vezels, waardoor het mogelijk wordt om een samenstel van vezels en kristallen met grote mechanische sterkte te verkrijgen.

10 In het gekozen voorbeeld wordt door de experimentele omstandigheden de vorming van rhombohedrische kristallen bevorderd. Door wijziging van deze omstandigheden is het mogelijk om scalenohedrische kristallen te verkrijgen.

15 De reactie verloopt in 5 tot 90 minuten en bij voorkeur circa 20 minuten. In dit tijdsverloop wordt regelmatige controle uitgeoefend op de pH, die bij het begin van de reactie circa 12 bedraagt en daalt tot 7 bij het eind van de reactie, en ook over de temperatuur die op circa 30°C  
20 wordt gehouden.

De reactie eindigt als alle kalk met het kooldioxide heeft gereageerd, dat wil zeggen als de pH op circa 7 is gestabiliseerd.

Voorafgaand aan de reactie kunnen chelaatvormende  
25 middelen zoals ethyleendiamine-tetraazijnzuur, of dispergeermiddelen zoals polyacrylamide aan de waterige kalksuspensie worden toegevoegd.

Zoals blijkt uit figuur 1 tot 3 maakt de bovenstaande werkwijze het mogelijk om regelmatige fijne  
30 kristallen te verkrijgen die stevig zijn gebonden aan de microfibrillen van cellulose of direct daarop zijn geënt, met een goede verdeling en een voorkeursconcentratie in de zones met het grootste soortelijke oppervlak. In de figuren 1 tot 3 ziet men een dergelijke enting op cellulosevezels,  
35 die geraffineerd zijn tot 40° SR (soortelijk oppervlak 4,5 m<sup>2</sup>/g). Deze vezels dragen kristallen die, in het voorbeeld, een PCC-massa van circa 60 gew.% vormen, betrokken op het totaal aan vaste stof. Figuur 1 tot 3 zijn microfoto's,

genomen met een aftastende elektronenmicroscop, van monsters die vooraf met de zogenaamde kritische punt-methode zijn gedroogd.

De droogmethode met een kritisch punt bestaat uit 5 de volgende stappen:

- Stap 1: ontwatering (omgevingsdruk en -temperatuur):  
Voordat de te analyseren monsters aan de droogbewerking worden onderworpen, worden zij eerst ontwaterd door ze achtereenvolgens door aceton- (of ethanol-) oplossingen van toenemende concentratie (30, 50, 70, 90, 100%) te voeren.
- Stap 2: vervangingsvloeistof (temperatuur 10°C, druk 50 bar):  
Het op deze wijze voorbereide monster wordt in de droogcel van het toestel gebracht, welke cel met aceton (of ethanol) is gevuld. Het monster wordt dan herhaalde malen gewassen met een vervangingsvloeistof (in het onderhavige geval CO<sub>2</sub>) ter verwijdering van alle aceton (ethanol).
- Stap 3: droging (temperatuur 37°C, druk 80 bar):  
De temperatuur van de omsloten ruimte wordt dan op 37°C gebracht, waarmee de druk op 80 bar komt. Het CO<sub>2</sub> gaat dan over van vloeibare in gasvormige toestand zonder een fasengrens te passeren.

Na afzuiging van het CO<sub>2</sub>-gas is het monster gereed voor waarneming met een elektronenmicroscop.

Het gebruikte instrument is het type CPD 030 van BOIZIAU DISTRIBUTION.

In de figuren 4 tot 6 ziet men geprecipiteerde kristallen die op een meer homogene manier stevig aan de microfibrillen zijn gebonden. Deze figuren betreffen producten uit cellulosevezels, meer in het bijzonder eucalyptusvezels, met een fijnheidsgraad van vervezeld tot 60° SR, die een soortelijk oppervlak van 6 m<sup>2</sup>/g hebben en waarop met bovenstaande methode PCC-kernen in een hoeveelheid van 60 gew.%, betrokken op de vaste stof, zijn gevormd.

Deze figuren 4 tot 6 werden onder dezelfde omstandigheden en volgens dezelfde parameters als de figuren 1 tot 3 gemaakt.

De figuren 7 tot 9 zijn microfototo's, gemaakt met een aftastende elektronenmicroscop, met een vergroting van respectievelijk 1840, 5150 en 8230. Zij betreffen samengestelde produkten uit eucalyptusvezels geraffineerd tot een fijnheidsgraad van  $95^{\circ}$  SR en een soortelijk oppervlak van  $12 \text{ m}^2/\text{g}$ .

In dit geval werden dezelfde werkomstandigheden gebruikt.

Bij vergelijking van de drie groepen foto's (figuur 1 tot 3, figuur 4 tot 6 en figuur 7 tot 9) met een toenemende fijnheidsgraad ziet men de bijbehorende toename in het aantal microfibrillen.

De figuren 10 en 11 zijn microfototo's van een samengesteld produkt uit eucalyptusvezels geraffineerd tot  $95^{\circ}$  SR, waarop een vulstof van PCC-kristallen is geënt. De belading van dit produkt met vulstof is circa 85 gew.%, betrokken op het gewicht van de totale vaste stof.

De figuren 12 tot 14 tonen de toepassing van de methode op grenenhoutvezels geraffineerd tot  $60^{\circ}$  SR (soortelijk oppervlak  $6,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) waarop PCC-kristallen in een hoeveelheid van 65 gew.%, betrokken op de totale vaste stof zijn afgezet.

Het samengestelde produkt heeft een zelfde uiterlijk als dat van de voorgaande voorbeelden, wat betreft de structuur, de verdeling en de homogeniteit van de PCC-kristallen, en ook wat betreft de vorm van deze kristallen.

De figuren 15 tot 17 zijn microfototo's met vergrotingen van 1860, 5070 en 8140, van samengestelde produkten uit beukehoutvezels geraffineerd tot  $95^{\circ}$  SR ( $12 \text{ m}^2/\text{g}$ ), waarop PCC-kristallen met een belading van circa 75 gew.% van de vaste stof zijn geënt.

De figuren 18 en 19 tonen een volgende uitvoeringsvorm van het samengestelde produkt volgens de uitvinding verkregen uit synthetische vezels en in het bijzonder celluloseacetaat-vezels zoals die van het merk

"FIBRET" van HOECHST CELANESE. Een dergelijk produkt bestaat uit microfibrillen met een soortelijk oppervlak van circa 20 m<sup>2</sup>/g. Deze microfibrillen werden als zodanig gebruikt en voorafgaand aan het proces niet vervezeld.

5 De methode werd op bovenstaande wijze uitgevoerd en de groei van PCC-kristallen werd onder zodanige omstandigheden geregeld dat het samengestelde produkt 60 gew.% mineraal materiaal bevatte, betrokken op de vaste stof.

10 De figuren 20 tot 22 zijn microfoto's, met vergrotingen 526, 1650 en 4010, van een samengesteld produkt uit synthetische vezels zoals de acrylvezels van het merk "APF Acrylic Fibers" van COURTAULDS. Deze vezels werden geraffineerd in een VALLEY-toestel tot een hoge  
15 vervezelingsgraad, overeenkomend met een soortelijk oppervlak van circa 6 m<sup>2</sup>/g. Ter wille van de vergelijking werden deze vezels, die van nature een fijnheidsgraad van circa 13° SR hebben, tot een fijnheidsgraad 17° SR  
20 uitgevoerde kristallisatie werd een eindprodukt verkregen dat 75 gew.% PCC bevatte, betrokken op het gewicht aan vaste stof, waarvan de kristallen een soortelijke vorm en afmetingen hebben als die van de voorgaande voorbeelden.

Bij analyse van de figuren 18 tot 22 blijkt  
25 hetzelfde algemene kristallisatietype te zijn verkregen, wat betreft de vorm der kristallen, de verdeling en de homogeniteit daarvan.

De figuren 23 tot 25 illustreren een nieuwe uitvoeringsvorm van een samengesteld produkt uit  
30 cellulosevezels van bacteriële oorsprong, in de handel gebracht door WEYERHAEUSER onder het merk "CELLULON". Deze cellulosevezels, die een hoog soortelijk oppervlak van de orde van 200 m<sup>2</sup>/g hebben en in de vorm verkeren van een dikke pasta, hebben geen voorafgaande  
35 vervezelingsbehandeling door mechanische raffinering nodig. Anderzijds moeten zij wel worden gedispergeerd met behulp van een toestel van het type "mixer" (rotatiesnelheid van de orde van 1.000 rpm), bij aan- of afwezigheid van een

dispergeermiddel zoals carboxymethylcellulose (CMC). Dit produkt wordt bereid en gebruikt in concentraties van circa 0,4 gew.% aan vaste stof.

Door uitvoeren van een kristallisatie onder de  
5 beschreven omstandigheden werd een eindprodukt verkregen met 72 gew.% PCC, betrokken op het gewicht van de totale vaste stof.

Zoals blijkt uit de voorgaande beschrijving, maakt de uitvinding het mogelijk om een samengesteld synthetisch  
10 celluloseprodukt te produceren dat een grote of kleine belading met mineraal materiaal vertoont, afhankelijk van het gewichtspercentage aan kristallen dat direct aan de vezels is gehecht. Een dergelijk produkt bevat geen retentiemiddel en kan worden verkregen met een eenvoudig en  
15 weinig kostbaar proces dat zonder verborgen moeilijkheden kan worden beheerst.

Zo'n samengesteld produkt kan worden gebruikt als grondstof voor het maken van bouwmaterialen die specifieke eigenschappen op het gebied van sterkte, inertie en  
20 vlamwerendheid moeten hebben. Ondanks het lage gehalte aan vezels in het samengestelde materiaal wordt het bij deze toepassing mogelijk, als de gebruikte vezels een voldoende open structuur hebben, om een zelfbindend mineraal materiaal met goede samenhang te verkrijgen.

25 Op het gebied van bouwmaterialen kan het samengestelde produkt volgens de uitvinding worden geleverd in de vorm van planken, platen, stenen, tegels en dergelijke.

Een ander toepassingsgebied is de papierindustrie.  
30 Het samengestelde produkt, in de vorm van een waterige suspensie of een pasta met een vaste stofgehalte van 40 gew.%, kan worden toegepast in een mengsel met een traditionele vezelsuspensie ter verkrijging van gebruikelijke papiersorten met sterke vulstofbelading. Bij  
35 deze toepassing wordt het mengsel van een suspensie met traditionele vezels en een suspensie volgens de uitvinding samengesteld in afhankelijkheid van de fysische eigenschappen van het te verkrijgen produkt. De retentie van

de vulstoffen in het papier, vergeleken met het oorspronkelijke preparaat, is dan tenminste 10 tot 20 punten hoger dan bij de gebruikelijke papiersoorten. Dit geeft aan wat volgens de uitvinding wordt bedoeld met de uitdrukking:  
5 een sterk beladen papierprodukt.

De uitvinding maakt het ook mogelijk om langs natte weg substraten of netwerken van ondoorschijnend gemaakte niet-geweven vezelstoffen te maken, waarbij het mogelijk is om een grotere hoeveelheid minerale vulstoffen  
10 op te nemen dan bij de bekende methoden.

De uitvinding is niet beperkt tot de beschreven voorbeelden zodat diverse wijzigingen mogelijk zijn zonder buiten het kader van de uitvinding te treden.

**CONCLUSIES**

1. Samengesteld produkt met fibrokristallijne heterogene structuur, bestaande uit:

- 5 - enerzijds een groot aantal vezels met geëxpandeerd soortelijk oppervlak en van hydrofiele aard, welke een aanzienlijke hoeveelheid microfibrillen aan hun oppervlak dragen, en
- anderzijds kristallen van geprecipiteerd  
10 calciumcarbonaat (PCC), die in wezen zijn gerangschikt in korrelvormige groepen, waarvan de meerderheid de microfibrillen insluit en direct door mechanische bindingen daarmee is verbonden.

2. Samengesteld produkt volgens conclusie 1, **met**  
15 **het kenmerk**, dat het soortelijke oppervlak van de vezels groter dan  $3 \text{ m}^2/\text{g}$ , bij voorkeur groter dan  $6 \text{ m}^2/\text{g}$  en met bijzondere voorkeur groter dan  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  is.

3. Samengesteld produkt volgens conclusie 1 of 2, **met het kenmerk**, dat de gebruikte vezels geraffineerd  
20 (vervezeld) zijn.

4. Samengesteld produkt volgens conclusie 1 tot 3, **met het kenmerk**, dat het een belading met kristallen van geprecipiteerd calciumcarbonaat (PCC) vertoont, die groter dan of gelijk aan 20 gew.%, bij voorkeur groter dan of  
25 gelijk aan 30 gew.% en met bijzondere voorkeur groter dan of gelijk aan 40 gew.% is, betrokken op het totaal aan vaste stof.

5. Samengesteld produkt volgens conclusie 1 tot 4, **met het kenmerk**, dat de vezels cellulosevezels zijn.

30 6. Samengesteld produkt volgens conclusie 1 tot 4, **met het kenmerk**, dat de vezels synthetische vezels zijn.

7. Samengesteld produkt volgens conclusie 1 tot 6, **met het kenmerk**, dat het de vorm van een waterige suspensie heeft.

35 8. Samengesteld produkt volgens conclusie 1 tot 6, **met het kenmerk**, dat het de vorm van een pasta heeft.

9. Samengesteld produkt volgens conclusie 1 tot 6, met het kenmerk, dat het de vorm van een compacte massa heeft.

10. Werkwijze voor het maken van een samengesteld produkt volgens conclusie 1 tot 9, welke werkwijze in hoofdzaak de volgende stappen omvat:

- het in contact brengen van microfibrillaire vezels met calciumionen,  $Ca^{++}$ , (ingebracht in de vorm van kalk) in een waterig milieu en onder matig roeren, en
- 10 - het toevoegen daaraan onder heftig roeren van carbonaationen,  $CO_3^{--}$ , indirect ingevoerd door injecteren van kooldioxide  $CO_2$ ,

bij welke werkwijze voorafgaand aan de toevoeging van  $CO_2$ :

- 15 - de suspensie van microfibrillaire vezels en kalk wordt verdund tot een vaste-stof-concentratie kleiner dan of gelijk aan 5 gew.%, bij voorkeur kleiner dan of gelijk aan 4 gew.% en met bijzondere voorkeur van de orde van 2,5 gew.%, en
- 20 - de suspensie wordt gestabiliseerd bij een temperatuur tussen 10 en 50°C,

teneinde in fine een kristallisatie van  $CaCO_3$  (PCC) in situ te veroorzaken hoofdzakelijk gerangschikt in korrelvormige groepen van PCC-kristallen, waarvan de meerderheid de microfibrillen insluit en direct door mechanische bindingen daaraan gebonden is.

11. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat het heftig roeren bij de injectie van  $CO_2$  wordt uitgevoerd met een snelheid tussen 100 en 3.000 rpm.

12. Toepassing van het samengestelde produkt volgens conclusie 1 tot 9 op de productie van bouwmaterialen.

13. Toepassing van het samengestelde produkt volgens conclusie 1 tot 9 op het maken van sterk beladen papierprodukten.

35 14. Toepassing van het samengestelde produkt volgens conclusie 1 tot 9 op het maken van ondoorschijnend gemaakte niet-geweven substraten.

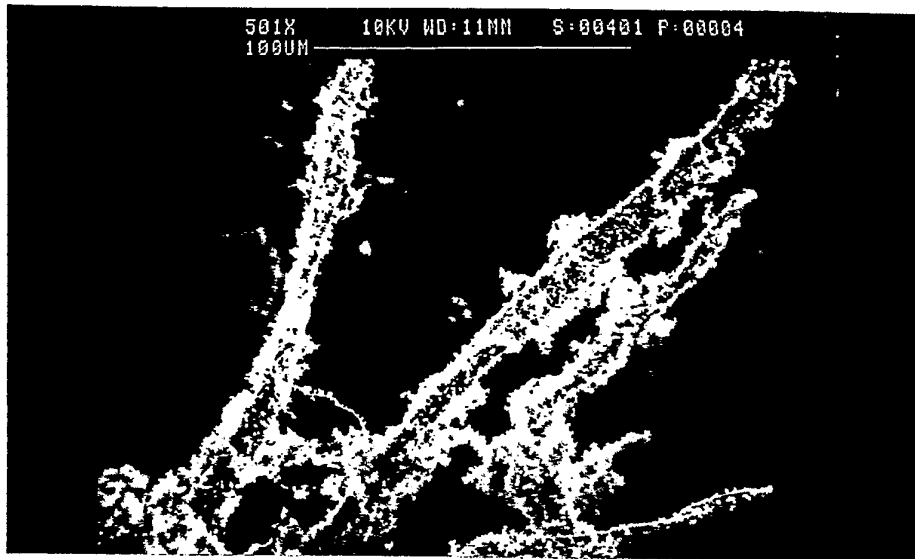


FIG.1



FIG.2

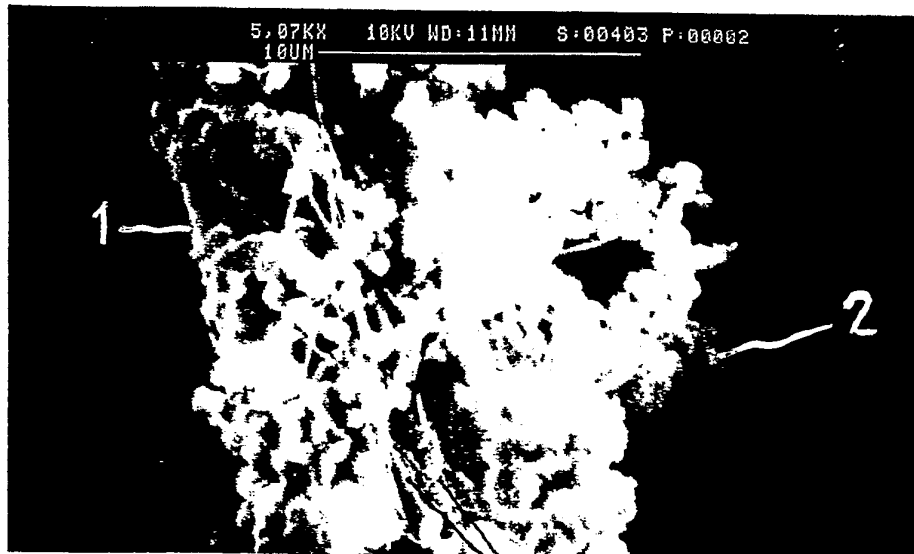


FIG.3

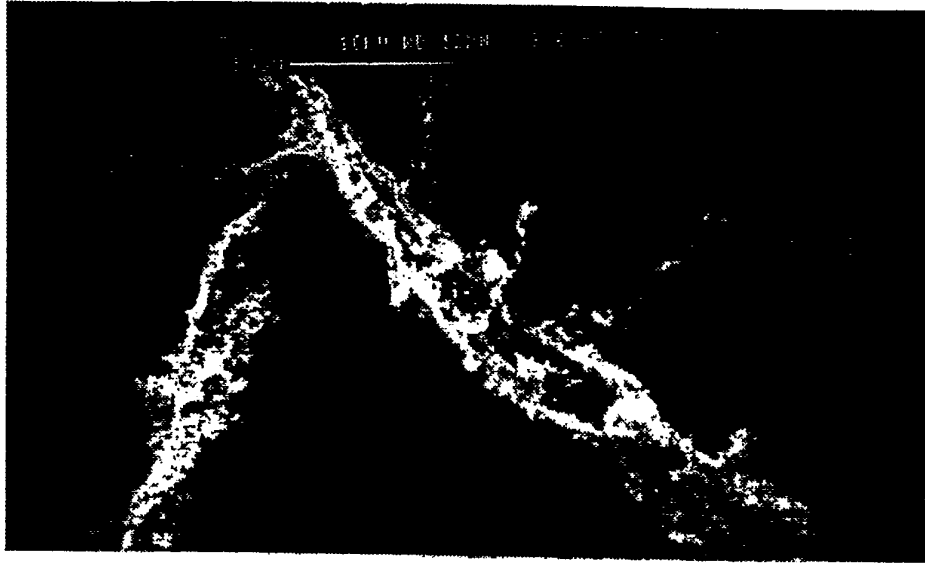


FIG.4

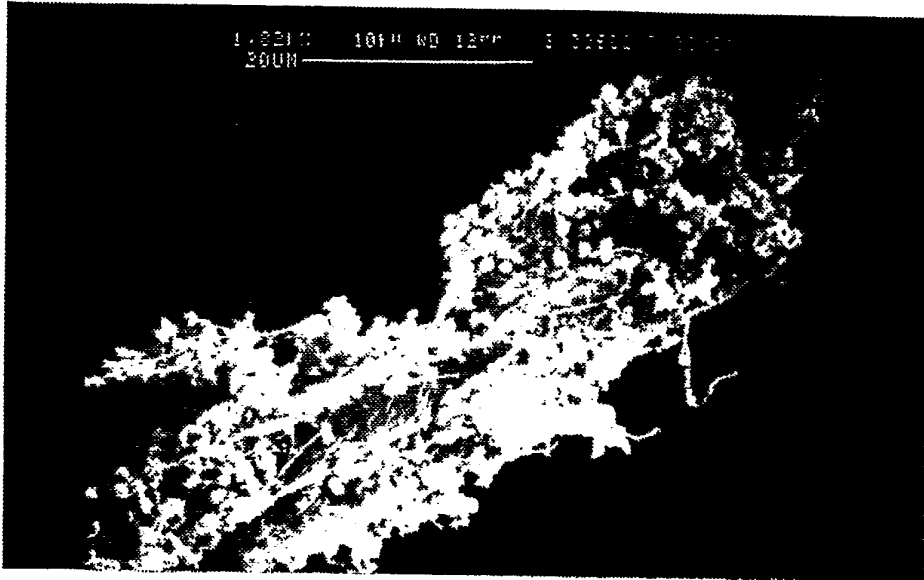


FIG.5

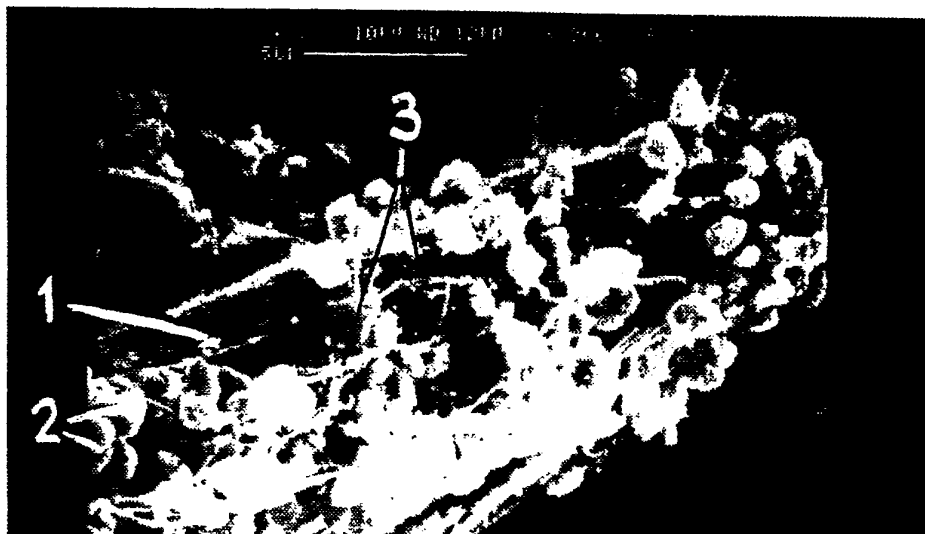


FIG.6

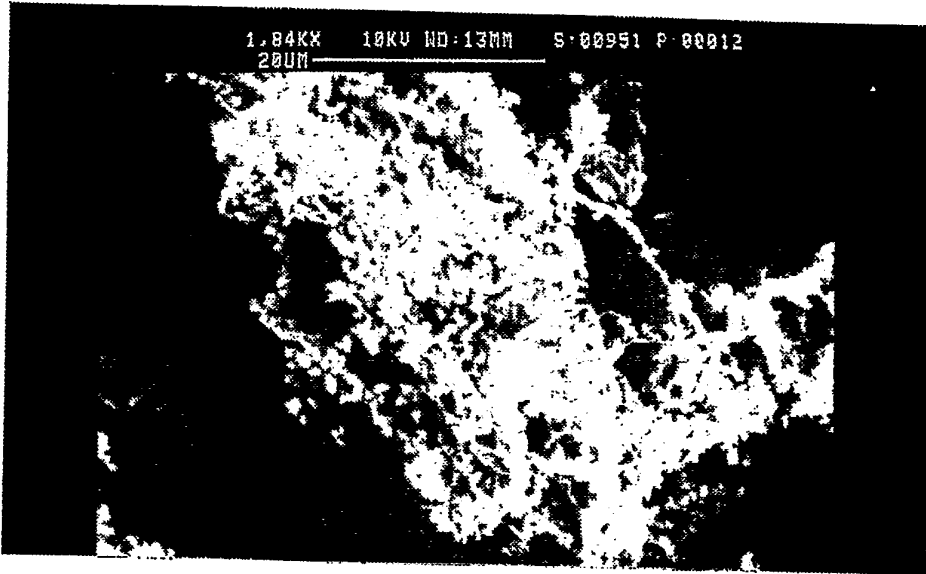


FIG.7

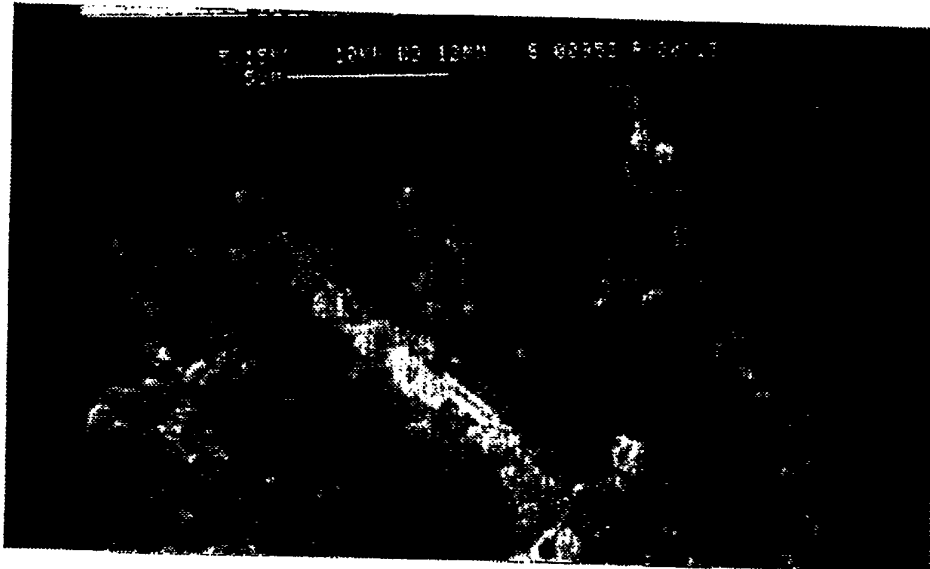


FIG.8

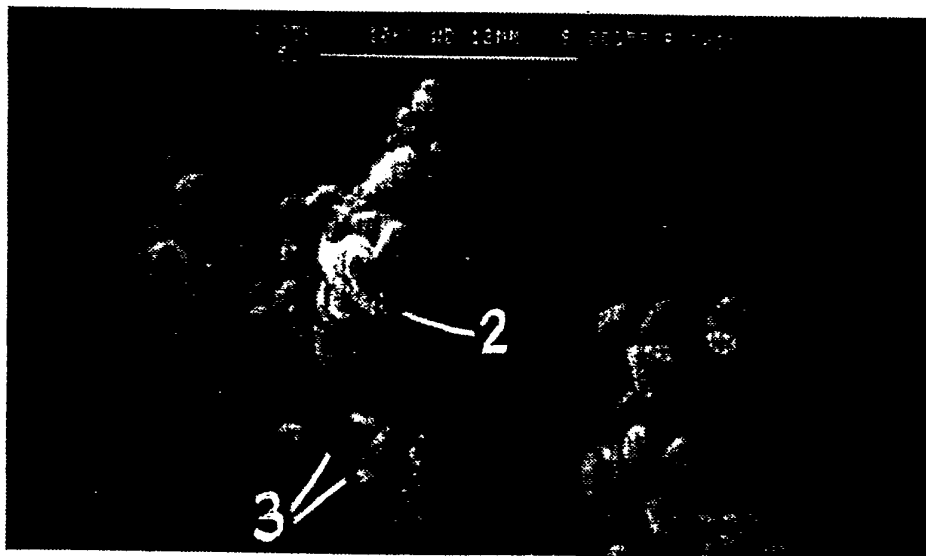


FIG.9

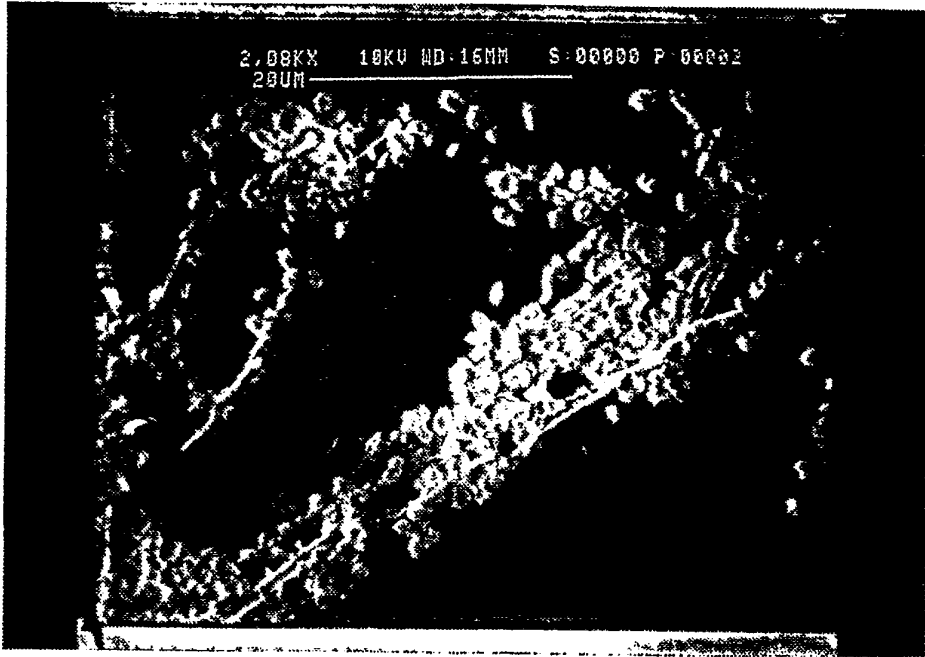


FIG.10

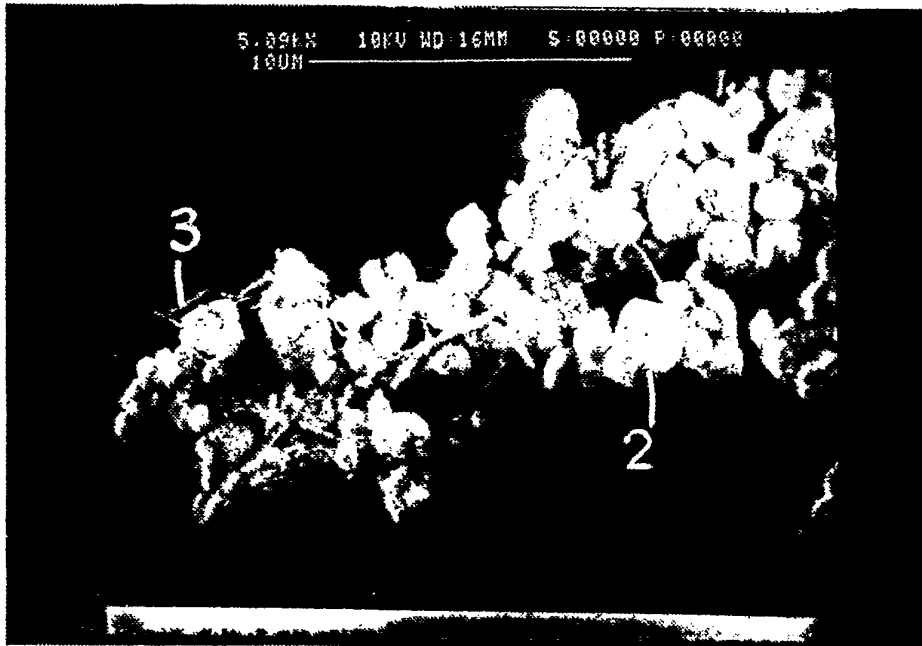


FIG.11

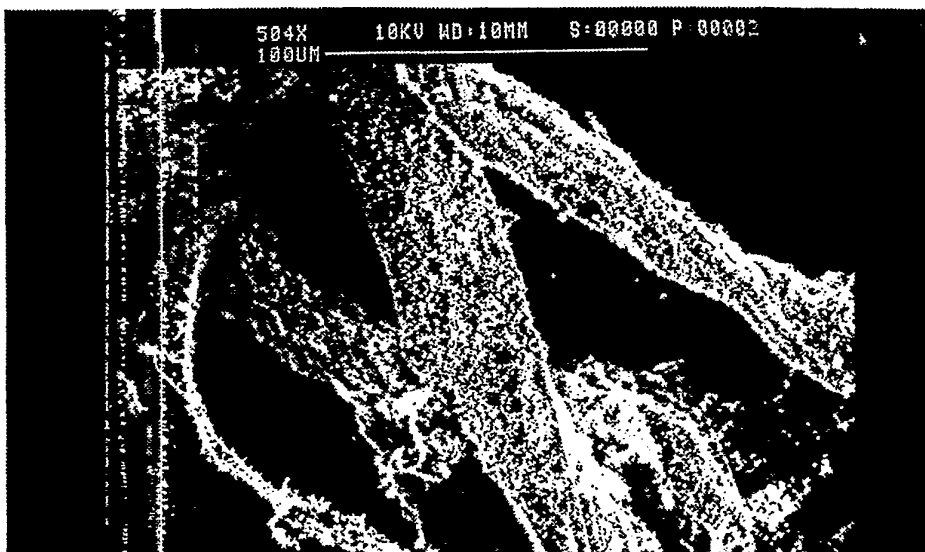


FIG.12



FIG.13

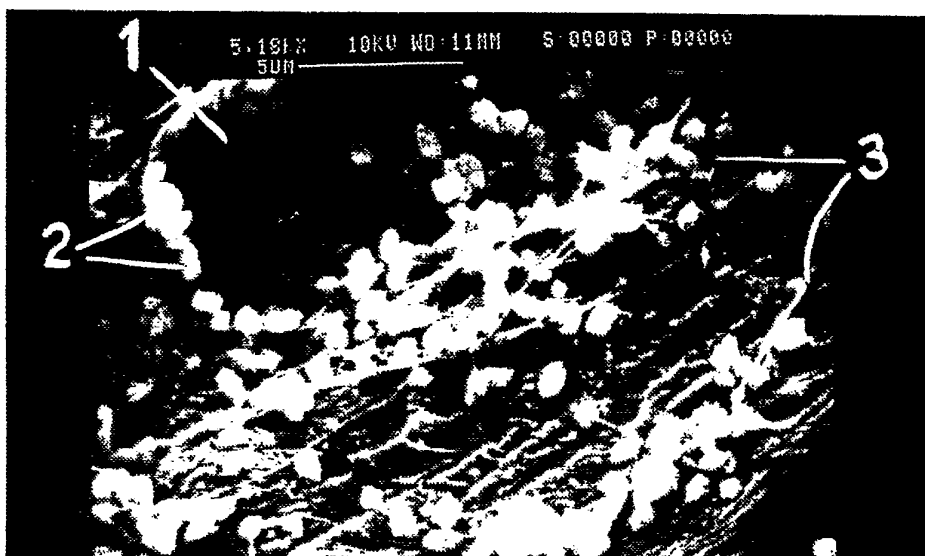


FIG.14

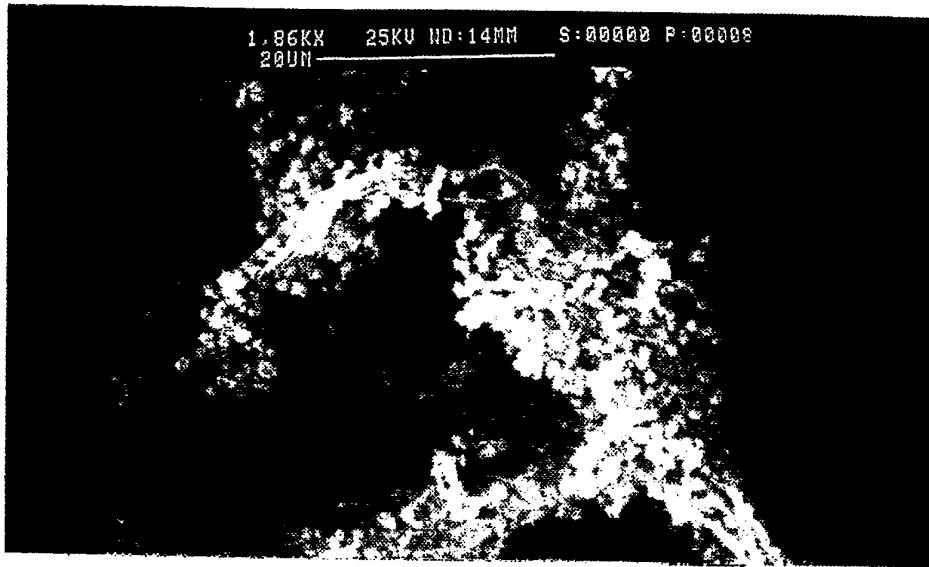


FIG.15

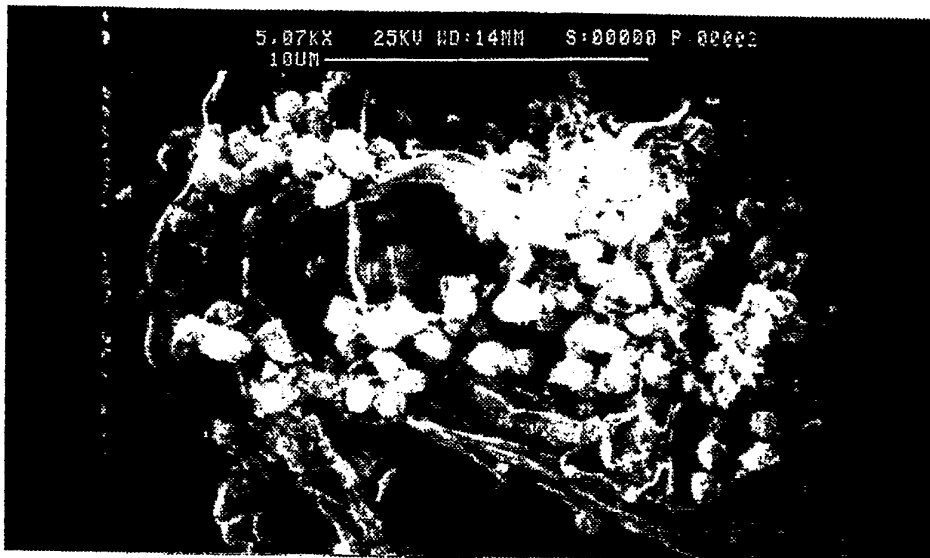


FIG.16

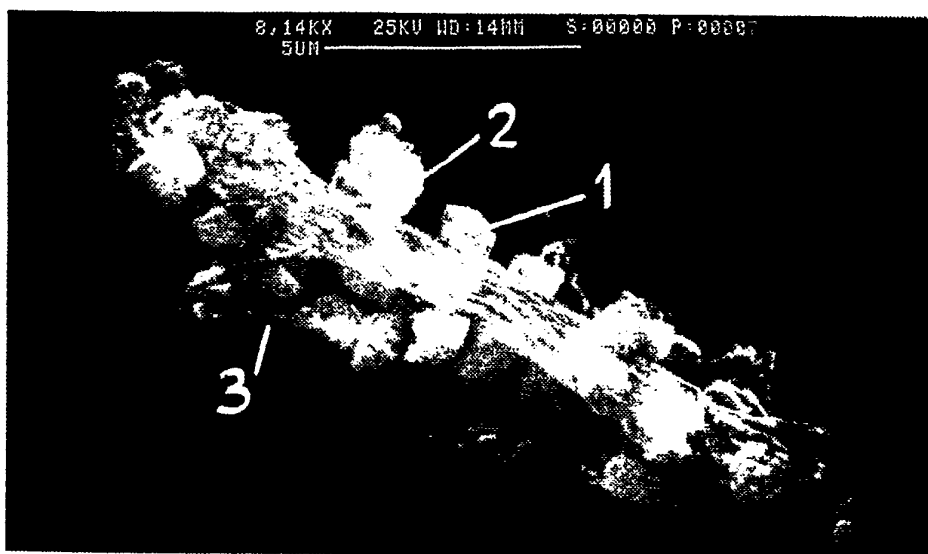


FIG.17

9300612

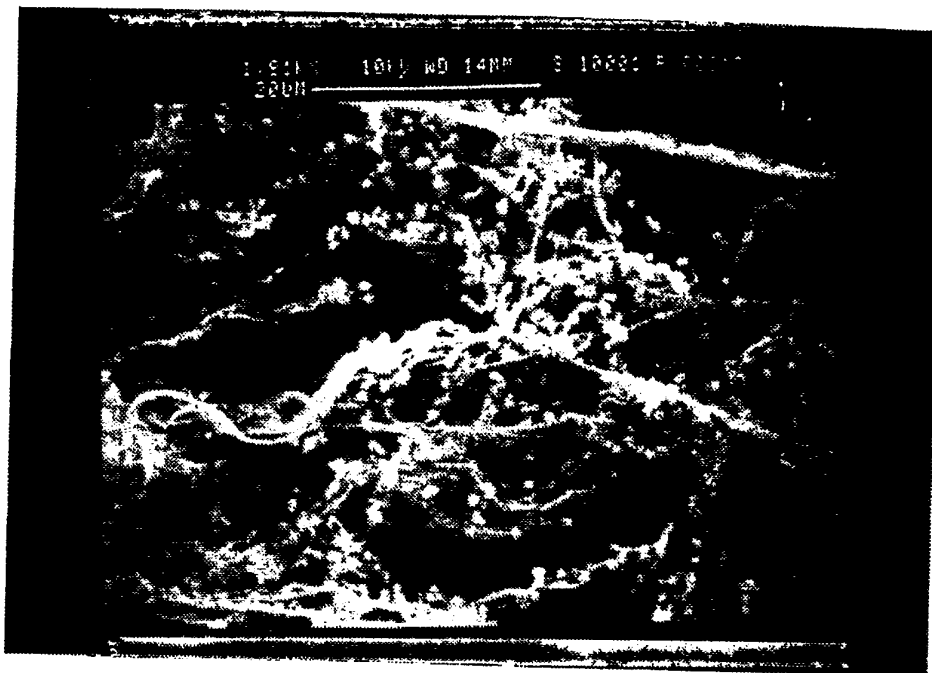


FIG.18

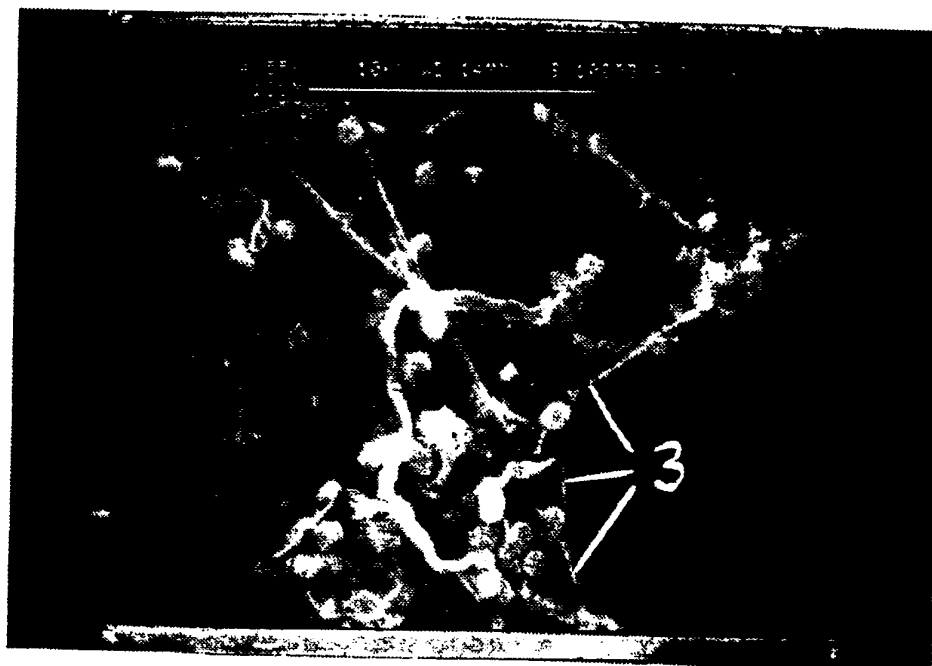


FIG.19

9300612

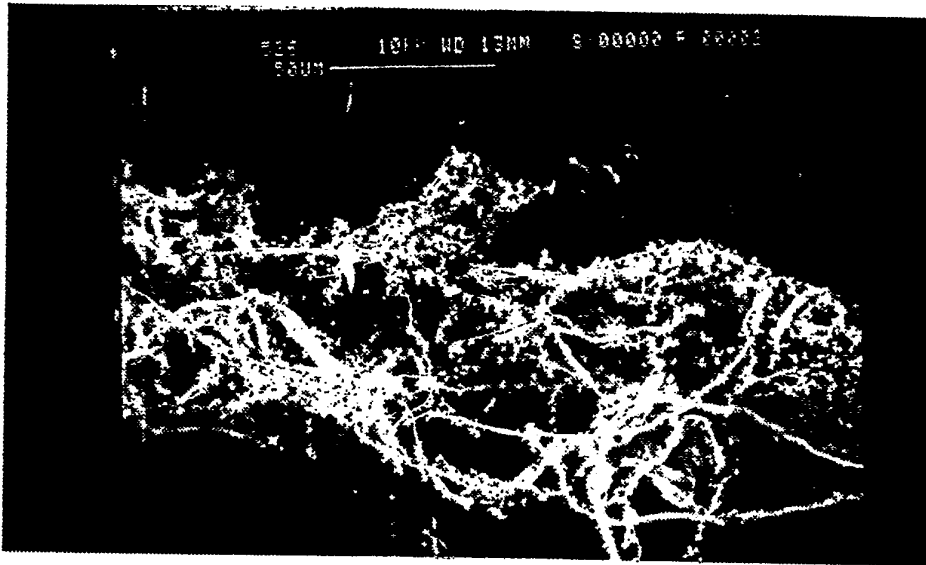


FIG.20

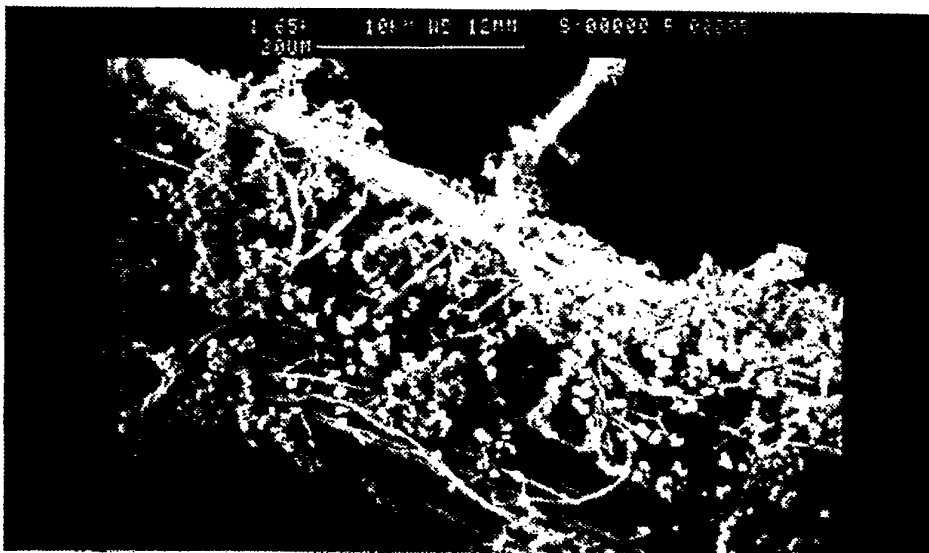


FIG.21

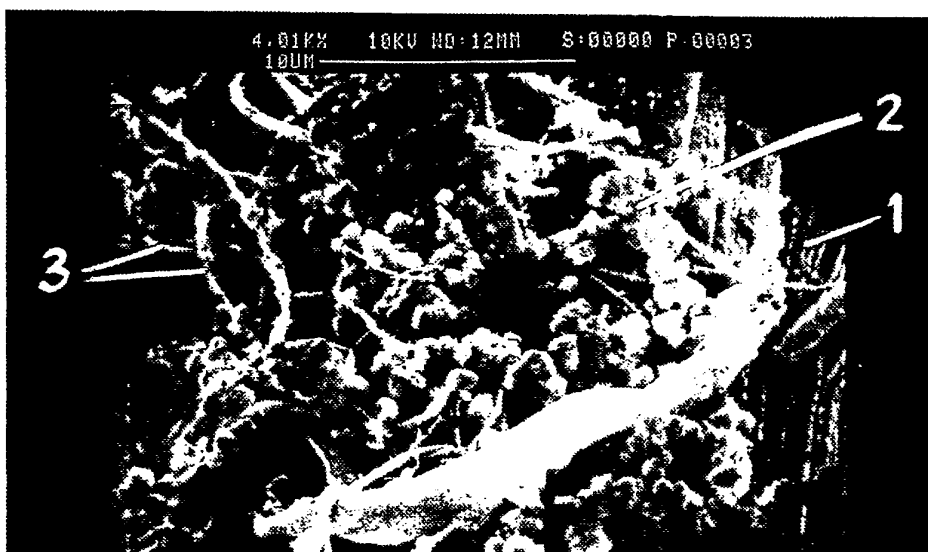


FIG.22

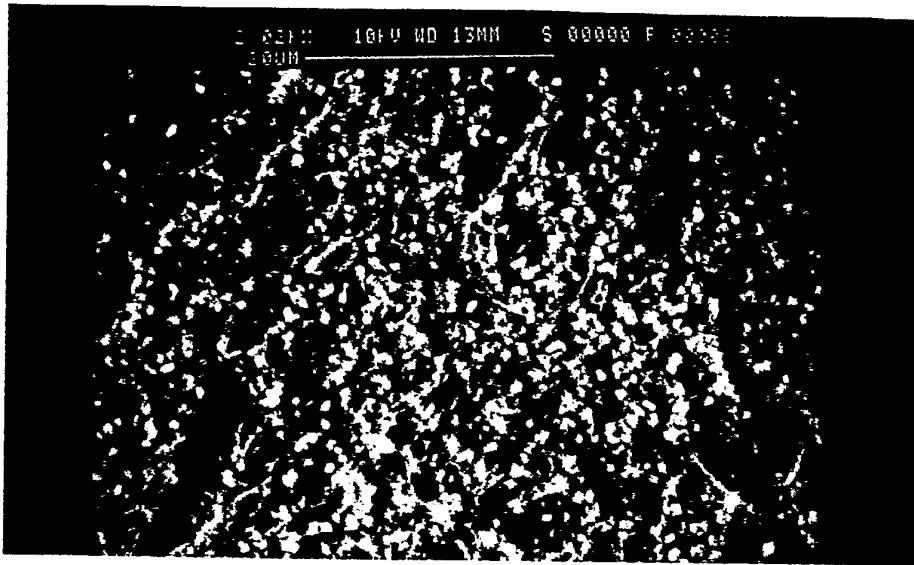


FIG.23

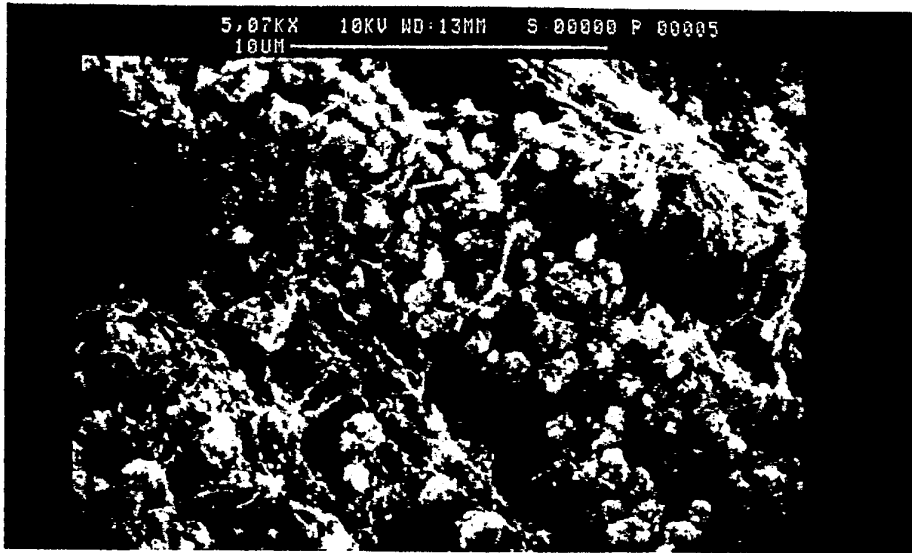


FIG.24



FIG.25

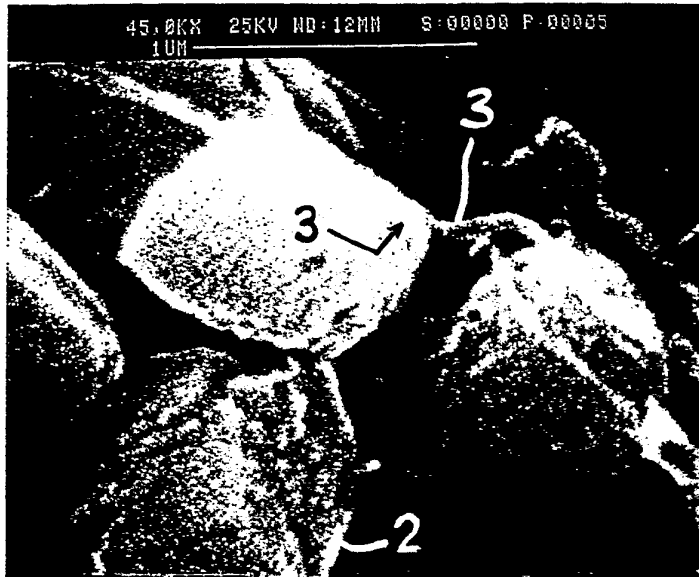


FIG.26



FIG.27

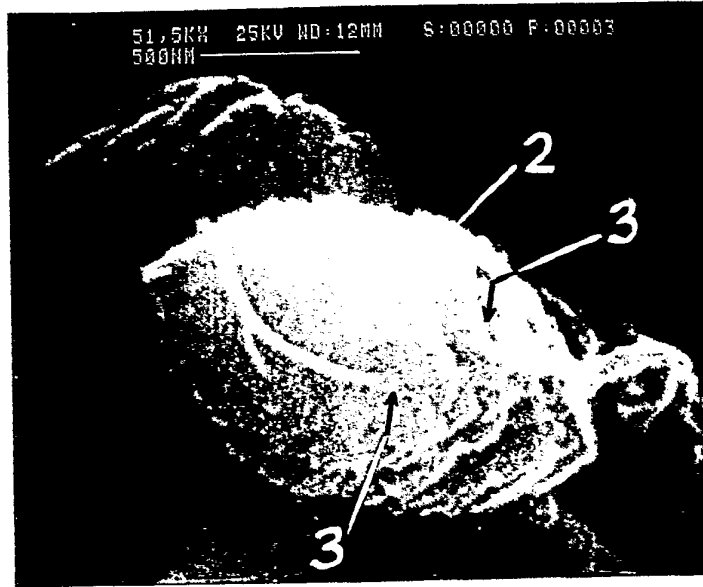


FIG.28

9300612