

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 772188 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 772188

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
D21B

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 13.07.1977

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 13.07.1977

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 20.01.1978

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

19.07.1976 US 706362

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Crown Zellerbach Corporation, One Bush Street, San Francisco, Cal. 94119, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Goheen, David Wade, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Fahey, Michael Duncan, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Menetelmä lujan sulfiittimodifioitun lämpömekaanisen suursäntomassan valmistamiseksi ja siitä valmistettu pappi

Förfarande för framställning av hållfast sulfitmodifierad värmemekanisk högutbytesmassa samt av densamma framställt papp

CROWN ZELLERBACH CORPORATION, One Bush Street, San Francisco,
California, USA

72188

Menetelmä lujan sulfiittimodifioidun lämpömekaanisen suursaantomassan valmistamiseksi ja siitä valmistettu pahvi - Förfarande för framställning av hållfast sulfitmodifierad värmemekanisk hög-utbytesmassa samt av densamma framställt papp

Esillä oleva keksintö koskee yleisesti menetelmää uuden lujan, sulfiittimodifioidun, lämpömekaanisen suursaantomassan (SMTMP) valmistamiseksi, jota voidaan käyttää valmistettaessa uutta suhteellisen huokeata kaupallista vuorauspahvia, jolla on sellainen puhkeamislujuus, joka vaaditaan tähän tarkoitukseen ja joka muodostetaan sitten lujaksi laatikkopahviyhdistelmäksi. Edellä esitetty vuorauspahvi käsittää mainitun SMTMP-tuotteen käytön korvaavissa määrissä.

Laatikkopahvi on rakenteeltaan sellainen pahvimateriaali, jota käytetään valmistettaessa kartonkeja, ja sen muodostaa tavallisesti sisäkerros, joka yleensä on muodostettu aaltopahvista, ja kaksi ohutta päällyspahvikerrosta. Päällyspahvikerrokset ovat yleensä muodostetut pääasiallisesti kemiallisesta massasta, jonka saanto on pieni (alle 50 %). Johtuen puumassan kasvaneista kustannuksista viime vuosina ovat päällyspahvin ja vastaavasti laatikkopahvin kustannukset nousseet erittäin voimakkaasti. Päällyspahvia myydään määrättyyn hintaan,

mikäli se täyttää minimilujuusvaatimukset, nimittäin puhkeamislujuuden tai mullen-%:n, so. päällyspahvilevyn kyvyn kestää murtumatta, kun siihen kohdistetaan kiinteän esineen avulla puhkaistu- tai survaisuvaikutus. Viime aikoina on enemmän kuin 15 % päällyspahvissa käytetystä kemiallisesta massasta korvattu taloudellisemmalla suursaantotuotteella, kuten hiokkeella tai sentapaisella, jolloin levyn puhkeamislujuus on laskenut hyväksyttävän minimiarvon alapuolelle. Täten nämä menetelmät aikaansaavat lähinnä täytemateriaalin käyttöä varten päällyspahvissa yhdessä kemiallisen massan kanssa, mutta ne eivät aikaansaa todellista korvaavaa kuitua.

Aikaisemmin tunnetun täytemassan päätyyppi on ollut hienonnettu mekaaninen massa, jota on käytetty sellaisissa käyttötarkoituksissa, joissa vaaditaan erittäin vähäinen puhkeamislujuus, kuten sanomalehtipaperissa tai erilaatuissa painopapereissa. Viime vuosina on jauhettua mekaanista massaa ja tarkemmin sanoen lämpömekaanista massaa, joka on valmistettu monivaiheisen delignifioimattoman lignoselluloosan jauhatuskäsittelyn avulla, käytetty tähän tarkoitukseen.

Lämpömekaanisessa massanvalmistusmenetelmässä, joka on kuvattu esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 2 008 898, esihöyrytetään puulas- tut sopivaan lämpötilaan yli 100°C vastaavassa paineessa, ja jauhe- taan sitten näissä olosuhteissa ja niitä jauhetaan edelleen ilmake- hän lämpötilassa ja paineessa. Kuten on kuvattu Ingemar Bystedt'in artikkelissa "Thermomechanical Pulping", joka on julkaistu kirjasessa "Pulp and Paper Mission to North America 1973", sekä julkaisussa, joka on esitetty ESPRA:n 9. Euroopan kokouksessa San Remossa, Ita- liassa, huhtikuussa 1974, nimeltä "Thermomechanical Pulping", jonka on laatinut Michael T. Charters (C.E. Bauer Company), niin mikäli alustava hienonnusvaihe tapahtuu lämpötilassa yli 140°C pehmenee ligniinistä vapautumattoman lignoselluloosan ligniiniosa siinä mää- rin, että puurakenne hajoaa ligniinirikkaita keskilamellemalleja pitkin ja selluloosakuidut erottuvat toisistaan oleellisesti vaurioitumat- tomassa tilassa suhteellisen vähäisellä energian käytöllä. Massan tämän jälkeen tapahtuva fibrillointi sen tekemiseksi käyttökelpoi- seksi alhaisen puhkeamislajuuden omaavana painopaperina vaatii kui- tenkin epätavallisen suuren määrän energiaa, sillä koska kuidut ovat vapautuneet sellaisinaan, ovat ne päällystetyt pehmentyneellä ligniinillä, joka jäähtyessään muuttuu jälleen lasimaiseen tilaan ja on haitallinen erotettujen kuitujen seuraavan kuidutuksen kan-

nalta. Edelleenkuidutus aiheuttaa myös huomattavan kuitupituuden pienenemisen ja alentaa lujuusominaisuuksia. Charters ehdottaa, että kuituja ympäröivä ligniinipäällyste voidaan tehdä helpommin hienonnettavaksi fibrilloimistarkoituksia varten käyttämällä suurta tehoa (55 HP/T) korkeassa lämpötilassa tapahtuvan hienontamisen aikana niin, ettei aikaansaada ainoastaan kuitujen erottumista, vaan myös jossain määrin kuitukerrosten hajoaminen, jolloin paljastuu selluloosarikas sisäpinta, jota voidaan käsitellä edelleen mekaanisesti. Tämä aiheuttaa myös huomattavan kuitujen keskimääräisen pituuden lyhenemisen ja alentaa vastaavasti lujuusominaisuuksia. Toiselta puolelta hienonnettaessa kuidut alhaisemmassa lämpötilassa (120-140°C) käyttäen pienempää voimamäärää tapahtuu erottuminen lohkaisemalla kuidut erilleen pääasiallisesti sekundäärisen kuituseinän ulkokeroksia pitkin, mikä tekee kuidut helpommin fibrilloitaviksi. Koska enenrgian kulutus pienenee huomattavasti alennettaessa hienonnuspaine arvoon noin 1-3 kp/cm², mikä vastaa lämpötilaa noin 120-140°C, on tämä edullisin menetelmä hienonnetun mekaanisen massan valmistamiseksi.

Massaa, jota voidaan käyttää hienonnettuna hiokkeena, voidaan valmistaa myös sellaisissa tapauksissa, joissa kuidut on päällystetty ligniinillä käyttäen liuennuskemikaaleja, kuten natriumsulfiittia, sellaisissa olosuhteissa, että ligniinipäällyste pääasiallisesti poistetaan. Esimerkiksi Bystedt on esittänyt, että lämpömekaanista massanvalmistusmenetelmää, joka suoritetaan lämpötilassa yli 140°C, modifioitaisiin kyllästämällä lastut kemikaaleilla, jota seuraa pintaligniinin poisliuentaminen höyryfaasissa ennen defibroimista, jolloin saadaan erilaisia puolikemiallisia ja puolimekaanisia massoja ja painatuspapereita, päällystyspapereita, pahveja jne. varten. US-patenttijulkaisussa 3 773 610 esitetään samankaltainen monivaiheinen menetelmä, jossa kuitujen ligniinipäällyste hienontamisen jälkeen uutetaan keittokattilassa tai valkaisutornissa. US-patenttijulkaisussa 3 597 310 on myös esitetty voimakas kemiallinen käsitteleminen käsiteltäessä mekaanisen defibroimisen avulla puulastuja ligniinin jähmettymislämpötilassa tai sen yläpuolella.

Muita menetelmiä hienonnetun hiokkeen valmistamiseksi käyttöä varten sanomalehtipaperissa ovat lignoselluloosan monivaihekäsittely kemikaaleilla sellaisissa olosuhteissa, että lisättyjen kemiallisten määrää on sellainen, että se vaikuttaa ainoastaan kuituja valkaise-

vasti aiheuttaen sulfonoitumisen mahdollisimman vähäisen määrän, joka on riittämätön lujuusominaisuuksien parantamiseksi.

Näissä monivaiheisissa hienonnusmenetelmissä käsitellään kuituja olosuhteissa, jotka ovat liian lievät modifioimaan riittävästi ligniiniä käyttöä varten vuoraus- tai päällyspahveissa. Esimerkiksi US-patenttijulkaisuissa 3 388 037 ja 3 446 699 on esitetty menetelmä, jossa sulfiittikemikaalia lisätään puulastuihin suhteellisen pienissä määrissä (viimemainitussa 1,66 paino-% lignoselluloosasta laskettuna). Ensin mainitun mukaisesti natriumsulfiittia lisätään ainoastaan valkaisuaineeksi määrässä, joka on riittävä ylläpitämään sanomalehtipaperille vaaditun valkaisutason.

US-patenttijulkaisuissa 3 661 328, 2 454 532 ja 2 454 533 käsitellään lignoselluloosaa lyhyen ajan ligniinin pehmenemisen mahdollistamiseksi niin, että seurauksena on riittämätön sulfonoituminen sulfiittikemikaalilla tuotetta käsiteltäessä. Tarkemmin sanoen ensin mainitussa menetelmässä käsittelyaika rajoitetaan pienemmäksi kuin 1 minuutiksi ja esitetään 1-2 %:n suuruisen natriumsulfiittimäärän lisäystä ja myös sellaisessa lämpötilassa ja paineessa, jotka ovat riittämättömät ligniinin pehmentämiseksi, kun taas US-patenttijulkaisussa 2 454 532 käsittely suoritetaan korkeassa lämpötilassa toimivaa hienontajaa käyttäen alustavan kemiallisen vaikutuksen tekemiseksi mahdollisimman pieneksi tai sen välttämiseksi lignoselluloosaan käyttäen 40 sekunnin tai pienempää käsittelyaikaa.

Eräs toinen yritys ratkaista ne kustannusprobleemit, jotka liittyvät tavanomaiseen vuoruspahviin, on esitetty US-patenttijulkaisussa 3 873 412, joka käsittää menetelmän täytemassan valmistamiseksi käyttöä varten voimamassatyyppejä tuotteita valmistettaessa. Tässä menetelmässä on sen täytemassan määrä, joka sekoitetaan tavanomaisen voimamassan kanssa, noin 5-25 % käytetyn massan kokonaismäärästä. Tässä menetelmässä käytetyn massan täyteainepitoisuus on käytännössä kuitenkin ainoastaan noin 10-15 %, koska suurempi määrä kuin tämä ilmeisesti aikaansaisi sellaisen päällystyspahvin, jolla olisi liian alhainen puhkeamislujuus.

Toisin kuin edellä kuvatut menetelmät koskee keksinnön mukainen menetelmä parannetun, halvan SMTMP-massan valmistamisesta, jolla on odottamattoman hyvät lujuusominaisuudet ja josta voidaan valmistaa

huokeata päällystyspahvia, jonka pahvin mullen-% on vähintään 80 ja joka sisältää vähintään 25 paino-% suurella saannolla (yli 85 paino-%) saatua SMTMP-massaa. Tämä SMTMP-valmistusmenetelmä suoritetaan käyttämällä aluksi mekaanista hankausvaikutusta defibroimattomaan lignoselluloosaan, joka on saatettu korotettuun lämpötilaan ja vastavaan paineeseen käyttäen riittävän pitkää aikaa lignoselluloosan ligniiniosan pehmentämiseksi, jolloin aikaansaadaan oleellinen kuitujen erottuminen keskilamellikerrosta pitkin niin, että kuidut pysyvät oleellisesti vaurioitumattomina ja ligniinipäällyste säilyy niiden ulkopinnoilla. Se voima, joka kohdistetaan defibroimattomaan lignoselluloosaan alustavien mekaanisten hankausvoimien avulla, on riittävä aikaansaamaan kuitujen oleellisen erottumisen keskilamellia pitkin aiheuttamatta oleellista niiden selluloosakerrosten muuttumista, jotka muodostavat itse kuidut.

Sulfiittikemikaalia lisätään lignoselluloosaan alustavan mekaanisen hankausvaiheen aikana, sitä ennen tai sen jälkeen niin, että aikaansaadaan riittävä määrä hiili-rikki-kovalenttisisidoksia sulfiitin reagoidessa ligniinin kanssa. Sulfonoimisastetta säädetään siten, että se vastaa sellaisen SMTMP-massan muodostumista, jossa rikin sitoutumisprosentti on vähintään 0,15 paino-% laskettuna sen lignoselluloosan kokonaispainosta, jota käytetään SMTMP-massan valmistuksessa. Sulfonoimisvaihetta rajoitetaan kuitenkin samanaikaisesti SMTMP-massan ligniinipitoisuuden pienenemisen estämiseksi siinä määrin, että vaikutetaan haitallisesti saantoon. Sulfiittikäsitelty massa käsitellään sitten edelleen mekaanisen hankauskäsitelyn avulla, yleensä jauhamalla, suuressa väkevyydessä ilmakehän lämpötilassa ja paineessa sellaisen SMTMP-massan valmistamiseksi, jolla on haluttu jauhatusaste ja keskimääräinen kuitupitoisuus kuten jäljempänä kuvataan. Tämän jälkeen valmistetaan kuituliete vuorauspahvin valmistamiseksi, jossa on edullisesti SMTMP-massaa kemiallisen massan kanssa ja joka sisältää vähintään 25 paino-% korvaavia SMTMP-kuituja. Tämä SMTMP-pitoinen pahvimassa voidaan muodostaa sellaiseksi pahviksi, jolla on tarvittava puhkeamislujuus ja joka samanaikaisesti kykenee nopeasti kuivumaan muodostettaessa päällystyspahviraina paperikoneen viiralla.

Oheen liitetyt piirustukset 1 ja 1A ovat graafisia käyriä, jotka esittävät sellaisen SMTMP-tuotteen lujuuden jauhatusasteen funktiona, jossa on vaihtelevia määriä sitoutunutta rikkiä verrattuna käsittelemättömään massa (katso esimerkkiä 1).

Kuviot 2 ja 2A esittävät graafisesti sellaisen SMTMP:n lujuutta jauhatustasteen funktiona, joka on valmistettu jälkisulfonoimisen avulla ja käyttäen vastaavasti SO₂ kaasulla käsittelyä verrattuna käsittelemättömään tuotteeseen (katso esimerkit 2 ja 3).

Vuorauspahvilevyjä valmistetaan siten, että niiden puhkeamisluku täyttää kaupalliset vaatimukset vaikka huomattava määrä pienisaantoista ja kallista kemiallista massaa on korvattu SMTMP-suursaantomassalla. Tarkemmin sanoen on tavanomaisella 200 g/m² painavalla kaupallista laatua olevalla vuorauspahvilevyllä oltava yleensä mullenprosentti vähintään 80, koska tämä on tavanomainen puhkeamisluku, joka vaaditaan määrätyn peruspainon omaavalta vuorauspahviltä vastaavien säännösten perusteella. Koska puhkeamisluku on ainoa sitova vaatimus, on se se päätekijä, jonka perusteella vuorauspahvia ostetaan ja myydään. Vuorauspahvin mullenprosentin määräyksessä käytetty koe on TAPPI T-807.

Keksinnön mukainen vuorauspahviseos muodostetaan sellaisesta massalietteestä, joka sisältää sopivan määrän SMTMP-tuotetta. Pääasiassa on vuorauspahvin puhkeamisluku kääntäen verrannollinen määrätyn massapanoksen keskimääräiseen saantoon. Täten eivät aikaisemmin tunnetut vuorauspahvit kykene säilyttämään tarvittavaa puhkeamisluku kun niissä käytetään enemmän kuin pientä määrää suursaantomassaa täytemateriaalina. Keksinnön mukaisessa menetelmässä taas käytetään vähintään 25 paino-% SMTMP-tuotetta tai vielä enemmän korvaamaan kemiallinen massa pahvin valmistuslietteessä ja samanaikaisesti kuitenkin saavutetaan tarpeellinen puhkeamisluku. Tarkemmin sanoen on edullista, että vähintään 30 % ja vielä edullisemmin vähintään 40 % päällyspahvin valmistamiseen käytetystä kemiallisesta massasta korvataan SMTMP-massalla. Näin ollen aina noin 75 paino-% kemiallista massaa voidaan yhdistää helposti SMTMP:n kanssa määrättyssä massapanoksessa. On kuitenkin edullista, että käytetään aina noin 70 paino-% tai enemmän, edullisesti aina noin 60 paino-% kemiallista massaa valmistettaessa kysymyksessä oleva päällyspahviseos.

Eräs toinen tärkeä keksinnön parametri on saanto, so. muodostuneen SMTMP:n paino jaettuna lignoselluloosapitoisen lähtöaineen painolla x 100. Saannon tulee olla riittävän suuren niin, että aikaansaadaan oleellinen kustannusten säästö tarkoituksella tehdä mielekkääksi ne kustannukset, jotka aiheutuvat kemiallisen modifioimistekniikan

käyttämisestä tehdasmittakaavaa olevassa päällyspahvin valmistusmenetelmässä. Näin ollen SMTMP:n valmistusolosuhteiden tulee olla sellaisen, ettei huomattava ligniinimäärä liukene lignoselluloosaa käsiteltäessä sulfiittikemikaalilla niin, että aikaansaadaan saanto, joka on suurempi kuin noin 85 % ja edullisesti suurempi kuin noin 90 %.

Sulfiittikemikaali lisätään lignoselluloosaan jäljempänä kuvatuissa olosuhteissa siten, että huomattava määrä hiili-rikki-sidoksia muodostuu ligniiniä sulfonoitaessa. Näin ollen säädetään ligniinin sulfonoitumisastetta tavalla, joka vastaa sellaisen SMTMP-massan valmistusta, jossa sitoutuneen rikin prosenttimäärä on vähintään noin 0,15 paino-% laskettuna valmistuksessa käytetyn lignoselluloosan kokonaispainosta, mutta on rajoitettu niin, että se estää SMTMP:n ligniinipitoisuuden pienenemisen sellaiseen arvoon, joka vaikuttaa haitallisesti saantoon. Lisäksi on edullista, että sulfonoimisvaihe pidetään sellaisena, että sitoutunut rikkimäärä on vähintään noin 0,25 paino-% ja vielä edullisemmin vähintään noin 0,40 paino-% niin, että taataan optimaalinen hiili-rikki-kovalenttisisidosten muodostuminen. Sellainen sitoutunut rikkimäärä, joka on aina noin 0,70% ja edullisesti aina noin 0,50 %, voidaan yleensä tehokkaasti sallia aiheuttamatta haitallisia vaikutuksia SMTMP-saantoon.

SMTMP:n valmistusmenetelmä toteutetaan kohdistamalla aluksi mekaanisia hankausvoimia defibroimattomaan lignoselluloosaan, joka on edullisesti puulastujen muodossa sellaisessa tilassa, joka on saatettu korotettuun lämpötilaan ja vastaavaan paineeseen riittävän pitkän käsittelyajan, niin että ligniini pehmenee ja tapahtuu kuidujen huomattava erottuminen pitkin lignoselluloosan keskilamelleja, jolloin kuidut säilyvät oleellisesti vahingoittumattomina ja niiden ulkopinnoilla on ligniinipäällyste. Korotettu lämpötila ja paine aikaansaadaan yleensä käyttäen korotetussa lämpötilassa ja paineessa olevaa höyryä, joka vastaavasti nostaa käsittelytilassa olevan lignoselluloosan lämpötilan haluttuun arvoon. Lignoselluloosan esikuumennuslämpötila säädetään siten, että aikaansaadaan haluttu ligniinin pehmentämisvaikutus määrättyssä lämpötilassa ja paineessa. Käsittelytilassa ylläpidetään yleensä painetta, joka on vähintään 2,1 kp/cm² ja edullisesti vähintään 3,5 kp/cm², ja vastaavaa korotettua lämpötilaa tarkoituksella aikaansaada haluttu ligniinin pehmenemisaste mekaanisen hankausvaiheen aikana. Samanaikaisesti aikaansaadaan edullinen lignoselluloosan esikuumennusaika, joka on vähintään noin

1,5 minuuttia ja vielä edullisemmin vähintään noin 2,0 minuuttia esitetyssä lämpötilassa ja paineessa riippuen siitä ajasta, joka tarvitaan aikaansaamaan mainittu ligniinin pehmentämisvaikutus. Käytännössä vaikkakin esikuumennus voi kestää pidemmän ajan vahingoittamatta lignoselluloosaa, on esikuumennusaika tavallisesti rajoitettu noin 5 minuutiksi ja vielä edullisemmin noin 4 minuutiksi. Sulfiittikemikaalia lisätään jäljempänä kuvatun alustavan mekaanisen hankausvaiheen aikana tai sitä ennen tai sen jälkeen siten, että sulfonoimisreaktio tapahtuu ja edellä esitetty sidotun rikin määrä aikaansaadaan. Tämä sulfonoimisvaihe voidaan toteuttaa käyttäen erilaisia menetelmiä kuten saattamalla defibroimaton lignoselluloosa a) sulfiittikemikaali-lisäysvaiheeseen ennen pintaligniinin pehmentämistä yleensä höyryllä toimivassa esikuumentajassa, aikaansaamalla sitten haluttu paine- ja lämpötila määräytyksi ajaksi, jota seuraa lignoselluloosan alustava mekaaninen hankaus korotetussa lämpötilassa ja paineessa, tai b) injektoimalla sulfiittikemikaali suoraan alustavaan mekaaniseen hankausvyöhykkeeseen, joka sisältää defibroimattoman lignoselluloosan mainituissa korotetuissa lämpötila- ja paineolosuhteissa, tai c) suorittamalla käsittelemättömän termomekaanisen massan jälkisolfontointi sulfiittikemikaalin avulla. Joka tapauksessa lignoselluloosa sulfonoidaan siten, että sulfonoimisen aikana muodostuu tarvittava määrä kovalenttisiä hiili-rikki-sidoksia.

Sulfiittikemikaali lisätään tavallisesti liuoksena. Vapaa SO_2 voidaan kuitenkin saattaa reagoimaan lignoselluloosan kanssa jäljempänä kuvatulla tavalla joko kaasumaisessa tai nestemäisessä muodossa. Mikäli SO_2 :ta käytetään kaasumaisessa tilassa on edullista, että jälkikäsittelyvaihe toteutetaan alustavan mekaanisen hankausvaiheen jälkeen ja ennen massan lisähienontamista.

Sulfiittikemikaalin ollessa sulfiittiliuoksena on yleensä sopivaa muodostaa vesiliukoisen sulfiitin, kuten natriumsulfiitin, ammoniumsulfiitin, kaliumsulfiitin yms. vesiliuos. Johtuen kuitenkin sekä kustannussyistä että kemikaalin helposta saannista on natriumsulfiitti edullisin sulfiittikemikaali.

On edullista sulfonoida lignoselluloosa keksinnön mukaista menetelmää toteutettaessa alkalisisissa pH-olosuhteissa ligniinin modifioimisvaikutuksen tekemiseksi mahdollisimman suureksi sulfiitin avulla. Tarkemmin sanoen ylläpidetään tavallisesti pH-arvoa vähintään noin

8 aina arvoon noin 11 vastaavasti ligniinin pehmentämis- ja/tai sulfoimisvaiheen aikana. Yleensä voidaan sulfiittikemikaalia käyttää yksin tai yhdessä joko karbonaatti- tai hydroksiyhdisteen kanssa alkalisen ympäristön aikaansaamiseksi sulfiitin modifioimista varten. Käytettäessä esimerkiksi natriumsulfiittia ligniinin modifioimisaineena voidaan sitä käyttää sellaisenaan tai yhdessä natriumkarbonaatin tai natriumhydroksidin kanssa.

Siinä tapauksessa, että sulfiittikemikaali lisätään vesiliuoksena, voidaan yleensä käyttää noin 4,0 % ja edullisesti arvosta noin 5 paino-% ylöspäin, lignoselluloosan paino-%:sta laskettuna, sen halutun sidotun rikkimäärän aikaansaamiseksi, joka edellä on kuvattu, vaikkakin aina noin 200 paino-%:a (UK) natriumsulfiittikemikaalia voidaan käyttää, noin 25 paino-%:n (UK) ollessa edullisimman.

Yleensä voidaan käyttää mitä hyvänsä laitetta, joka kykenee aikaansaamaan hankausvaikutuksen edellä mainituissa lämpötila- ja paineolosuhteissa, sinä laitteena, jonka avulla suoritetaan alustava mekaaninen hankausvaihe. Yleensä käytetään kuitenkin höyry-ylipaineessa toimivaa lautashienontajaa ja edullisesti kaksois-lautashienontajaa alustavassa jauhamis- tai hankausvaiheessa. Tällöin voidaan käyttää esimerkiksi paineenalaisena toimivaa kaksois-lautashienontajaa Bauer Model n:o 418, jota valmistaa Bauer Bros. Co, Springfield, Ohio.

Sen voiman, joka kohdistetaan defibroimattomaan lignoselluloosaan alustavan mekaanisen hankausvaiheen aikana, tulee olla riittävän erottamaan toisistaan ligniinillä päällystetyt kuidut keskilamellikerroksia pitkin lignoselluloosa-pehmentynyt ligniini-matriisista aiheuttamatta huomattavaa selluloosakerrosten vaurioitumista, jotka muodostavat itse kuidut. Halutun kuitujen erottumisen aikaansaamiseksi pidetään se voima, joka kohdistetaan defibroimattomaan lignoselluloosaan alustavan mekaanisen käsittelyn aikana, tavallisesti arvossa alle noin 50 hv/t ja edullisesti pienemmässä arvossa kuin noin 35 hv/t.

Sen jälkeen kun sulfiitti-modifioimisvaihe ja ensimmäinen mekaaninen hankausvaihe on suoritettu jollain edellä kuvatulla menetelmällä, kohdistetaan sulfiittikäsiteltyyn massaan toinen mekaaninen hankausvaihe, joka toteutetaan pääasiallisesti ilmakehän lämpötilassa ja paineessa, kysymyksessä olevan SMTMP-massan muodostamiseksi.

Vaikkakin mitä hyvänsä sellaista mekaanista hankausmenetelmää, joka muodostaa sellaista SMTMP-massaa, jolla on haluttu jauhatusaste, keskimääräinen kuitupitoisuus jne, voidaan käyttää tässä yhteydessä, toteutetaan tämä vaihe edullisesti suuressa väkevyydessä käyttäen sellaista hienonnustekniikkaa, joka on kuvattu US-patenttijulkaisussa 3 382 140. Vaikkakin lignoselluloosan väkevyyssalue noin 10-60 % on esitetty edellä mainitussa patenttijulkaisussa, käytetään edullisesti noin 20-35 %:n suuruista lignoselluloosan väkevyyssaluetta keksinnön mukaista toista mekaanista hankausvaihetta toteutettaessa.

Toinen mekaaninen hankausvaihe toteutetaan niin, että valmistettu SMTMP-massa omaa edellä mainitulla alueella olevan jauhatusasteen ja kuitupituuden. Se kokonaisteho, jota käytetään toteutettaessa molemmat mainitut mekaaniset hankausvaiheet, on tavallisesti noin 40 hv/t vaikkakin kokonaistehon tarve noin 60 hv/t on edullisin. Sen kokonaistehon maksimimäärä, joka yleensä kohdistetaan lignoselluloosaan, on aina noin 120 hv/t vaikkakin kokonaistehokkuutta aina noin 85 hv/t voidaan yleensä käyttää vaikuttamatta oleellisesti haitallisesti SMTMP-massan jauhatusasteeseen tai kuitupituuteen.

On erittäin tärkeätä, että lignoselluloosan keskimääräinen kuitupituus oleellisesti säilytetään muodostettaessa SMTMP-massaa tarkoituksella edistää vuorauspahvin sopivan puhkeamislujuuden ylläpitämistä. Näin ollen SMTMP-massalla on, riippuen käytetyn lignoselluloosalähtöaineen laadusta, yleensä sellainen keskimääräinen kuitupituus, joka on vähintään noin 1,4 mm ja edullisesti noin 1,6 mm. Kokeessa TAPPI Standard 233 Su-64 on esitetty menetelmä, jonka perusteella lasketaan kuitupituuden keskimääräinen arvo millimetreissä. Julkaisussa TAPPI Volume 55, n:o 2, tammikuu 1972, on esitetty yksinkertainen menetelmä keskimääräisen kuitupituuden laskemiseksi. Tämä artikkla, jonka otsikkona on "Fiber Length of Bauer-McNett Screen Fractions", ja jonka on kirjoittanut J.E. Tasman, on tämän TAPPI-julkaisun sivulla 136. Tätä yksinkertaistettua menetelmää on syytä käyttää laskettaessa kuitupituuden keskimääräinen arvo.

Pahvilevyn kyky kuivua nopeasti sen muodostumisen aikana on erittäin tärkeä koska, mikäli vesi ei pääse riittävästi virtaamaan, on paperikoneen nopeutta pienennettävä tai muodostunut raina ei pysy koossa viiralla. Tämän virtauksen mittarina on jauhatusaste ja tarkemmin sanoen Canadian Standard Freeness (CSF), joka on kuvattu kokeena

TAPPI T-27. Tarkemmin sanoen useimmissa kaupan olevissa pahviko-neissa, joita nykyisin käytetään, tulee Canadian Standard Freeness-arvon olla yli noin 150 CSF ja edullisesti yli noin 250 CSF. Jauhatusastetta aina noin 650 CSF ja edullisesti aina noin 550 CSF on yleensä pidettävä jauhatusasteen ylärajana.

Toisesta mekaanisesta hankausvaiheesta saatu massa laimennetaan edullisesti vedellä kuuman vesipitoisen lietteen (noin 75-85°C) muodostamiseksi konsistenssissä aina noin 4 paino-% lietteen kokonaispainosta laskettuna, ja sitä sekoitetaan noin 20 minuuttia latenttisuuden eli jännitysten poistamiseksi kuiduista ja tätä käsittelyä nimitetään "kuumadesintegroimiseksi".

Keksinnön erään edullisen toteuttamismuodon mukaisesti muodostetaan SMTMP- ja kemiallisen massan seos vastaavissa korkeissa ja matalissa jauhatusastearvoissa sellaisen seoksen saamiseksi, jonka Canadian Standard Freeness-arvo on edellä esitetyllä alueella. Esimerkiksi suuren jauhatusasteen omaavaa lämpömekaanista massaa voidaan yhdistää alhaisen jauhatusasteen omaavan kemiallisen massan kanssa sellaisen seoksen muodostamiseksi, jolla on suurempi puhkeamislujuus kuin käytettäessä saman jauhatusasteen omaavia seoksia samassa painosuhteessa. Saatu massaliete voidaan muodostaa hyvälaatuisiksi päällystyspahviarkeiksi.

Eräs toinen keksinnön edullinen toteuttamismuoto käsittää kuivalujien lisäaineiden lisäämisen modifioituun lämpömekaaniseen massaan valmistettavan päällystyspahviarkin puhkeamislujuuden lisäämiseksi. Kuivalujien lisäaineiden käyttö yhdessä SMTMP-massan kanssa aikaansaa odottamatta huomattavamman vaikutuksen siitä valmistetun päällystyspahvin puhkeamislujuuteen verrattuna siihen, että sama määrä samaa lisäainetta lisättäisiin sellaiseen päällystyspahviin, joka on valmistettu modifioimattomasta termomekaanista massaa sisältävästä, pahvin valmistukseen käytettävästä seoksesta. Kuivalujan lisäaineen määrän tulee edullisesti olla vähintään noin 0,05 paino-% seoksessa olevan massan kokonaispainosta ja vielä edullisemmin vähintään noin 0,1 paino-%. Sellaisia tavallisia yhdisteitä, joita voidaan käyttää kuivalujuutta lisäävinä lisäaineina, ovat polyakryyliamidit, kationiset tärkkelykset, melamiiniureahartsit, urea-formaldehydihartsit yms, jolloin kaikkein edullisimpia yhdisteitä ovat polyakryyliamidit. Sellaisia kaupan olevia polyakryyliamidi-perusteisia yhdisteitä,

jotka on todettu käyttökelpoisiksi kuivalujuutta lisäävinä lisäaineina keksinnön mukaisesti, ovat esimerkiksi useat polyakryyliamidi-perusteiset hartsimaiset aineet, joita valmistaa ja myy American Cyanamide Company, Wayne, New Jersey, tavaramerkillä "ACCOSTRENGTH", ja joihin sisältyvät vastaavasti tuotteet ACCOSTRENGTH 100 UK-A ja ACCOSTRENGTH 98.

Pahviliete muodostetaan sitten vastaavaksi pahvilevyksi ja tämän jälkeen tavalliseksi pahvilaatikoksi sinänsä tunnettuja menetelmiä käyttäen.

Esimerkki 1

Nämä esimerkit suoritettiin sen seikan osoittamiseksi, että päällystetpahviarkkeja voitiin valmistaa käyttäen SMTMP-massaa sopivissa korvaavissa määrissä samalla kun voitiin säilyttää riittävä puhkeamislujuus ja saanto käytettäessä keksinnön mukaista menetelmää SMTMP-massan valmistamiseksi. Tarkemmin sanoen käsiteltiin eräässä koesarjassa lignoselluloosan erilaisia näytteitä, jotka olivat Southern-mäntylastujen muodossa, sulfiitilla ennen alustavaa mekaanista hankausvaihetta sulfiittikäsiteltyjen massojen valmistamiseksi ja näitä verrattiin käsittelemättömiin massoihin (katso taulukoita la-lc). Eräässä toisessa kokeessa menetelmä toistettiin käyttäen sulfiittikäsitelyä, joka aikaansaatii alustavan mekaanisen hankausvaiheen aikana. Kummassakin tapauksessa alustava mekaaninen hankaus kohdistettiin lastuihin käyttäen paineenalaisia Bauer 418 kaksoislaushienontajia, joita valmistaa Bauer Bros. Company, Springfield, Ohio. Lastut esihöyrytettiin paineessa noin 5 kp/cm^2 noin 2,0-2,25 minuutin kuluessa. Ennen puristushienonnusta johdettiin lastut 560 GS Impressa-hienonnuslaitteeseen, jollaisia myös valmistaa Bauer Bros, ja jossa ylimääräinen neste poistettiin puulastuista Impressa-hienontajan kotelossa katkaistun kartion muotoisen syöttökierukan vaikutuksesta, joka puristi lastut kotelon seiniä vasten aiheuttaen kuitujen pehmenemisen ja erottumisen. Ensimmäisessä kokeessa johdettiin sulfiitti vesiliuosta Impressa-hienontajaan. Toisessa kokeessa sulfiittikemikaalit lisättiin hienonnusveden mukana. Vertailutarkoituksessa suoritettiin myös kokeita, joissa kemikaaleja ei lisätty sen paremmin Impressa-hienontajaan kuin hienontajan poistopäähänsä.

Kukin edellä mainittu sulfiittikäsitelty näyte pestiin huolellisesti

ja analysoitiin massasaannon määräämiseksi uunikuivan puun alkupe-
räisestä painosta laskettuna. Tämän saannon määräys perustui oletta-
mukseen, ettei tapahtunut haihtuvien aineiden painon menetystä.
Saannot korjattiin epäorgaaniset kemikaalit huomioonottaen niissä
tapauksissa, joissa suoritettiin sulfiitti-modifioiminen. Sulfiitti-
käsitelty lignoselluloosa pestiin sitten, sen rikki-
pitoisuus analy-
soitiin sulfiitin ja puun välisen reaktioasteen määräämiseksi ja hie-
nonnettiin sitten Bauer 415-kaksois-lautashienontajassa nopeudella
noin 1800 kierr/min käyttäen hiilliteräslevyjä n:o 24301 SMTMP-massan
muodostamiseksi. Massa jäähdytettiin kylmällä vedellä, sentrifugoi-
ttiin ja desintegroitiin kuumana laimentamalla massa vedellä kuuman
vesilietteen muodostamiseksi väkevyydessä noin 4,0 paino-%, se kuu-
mennettiin sitten lämpötilaan noin 70-85°C ja seosta sekoitettiin
noin 20 minuuttia kuitujen latenttisuuden poistamiseksi. Kuumasta
desintegroidusta massasta kokeiltiin jauhatusaste, kuitupitoisuus
ja puhkeamislujuus (mullen-prosentti).

Yhteenveto niistä koetuloksista, jotka saatiin tutkittaessa puhkea-
mislujuutta jauhatusasteen funktiona, on esitetty taulukoissa la-lf
ja tulokset on esitetty graafisesti kuvioissa 1 ja 1A. Kahden näyt-
teen puhkeamislujuuden tarkan vertailun aikaansaamiseksi on niillä
oltava samanlainen jauhatusaste koska molemmat ominaisuudet on esi-
tettävä tarkoituksella aikaansaada luotettava vertailukohta. Tar-
kemmin sanoen arkkia, joka valmistettiin 100 %:sesta lämpömekaanises-
ta massasta ilman kemikaalien lisäämistä (katso taulukoita la ja le),
verrattiin sellaiseen arkkiin, joka oli valmistettu 100 %:sesta
SMTMP-massasta, jossa oli erilaiset sidotut rikkimäärät (0,18 % S
taulukossa le; 0,23 % S taulukossa lb ja 0,44 % S taulukossa lc).
Tämän johdosta, koska saaduilla kokeilluilla arkeilla oli erilaiset
puhkeamislujuuDET ja vastaavasti jauhatusaste-arvot, esittää graafi-
nen kuvioiden 1 ja 1A mukainen käyrästä parhaiten niiden eroavai-
suuksien summaa, joka esiintyy modifioitujen ja modifioimattomien
kuitujen välillä, samoin kuin modifioituja kuituja käytettäessä eri-
laisia kemikaalilisäyksiä. Taulukot la-lc kuvaavat keksinnön mukais-
ta menetelmää, jolloin sulfiittikemikaali on lisätty ennen alustavaa
mekaanista hankausvaihetta, kun taas taulukot ld ja le esittävät
sellaisista kokeista saatuja arvoja, joissa lignoselluloosa on kä-
sitelty sulfiittikemikaalilla alustavan mekaanisen hankausvaiheen
aikana.

Taulukko 1a

	Vertailu			
	0	0	0	0
Rikki-% (sidottu)				
Saanto (%)	91,4	95,1	96,6	≈100
Jauhatusaste (CSF)	169	279	347	562
Puhkeamisluku (mullen-%)	34,0	30,0	25,5	17,2
Keskimääräinen luokiteltu kuitupituus (CFL) (mm)	1,45	-	1,61	1,76

Taulukko 1b

Rikki-% (sidottu)	0,23	→		
Saanto (%)	-	94,5	93,4	90,7
Jauhatusaste (CSF)	223	378	520	640
Puhkeamisluku (mullen-%)	47,8	34,1	27,4	23,3
Keskimääräinen luokiteltu kuitupituus (CFL) (mm)	1,66	1,70	-	1,94

Taulukko 1c

Rikki-% (sidottu)	0,44	→		
Saanto (%)	94,1	98,0	93,2	87,2
Jauhatusaste (CSF)	215	335	438	564
Puhkeamisluku (mullen-%)	62,5	58,9	49,7	42,3
Keskimääräinen luokiteltu kuitupituus (CFL) (mm)	1,80	1,79	1,87	1,96

Taulukko 1d

	Vertailu		
Jauhatusaste (CSF)	679	487	439
Saanto (%)	94,5	97,4	97,7
Puhkeamisluku (mullen-%)	8,0	11,8	14,3
CFL (mm)	1,60	1,52	1,44
Rikki-% (sitoutuneena)	0	0	0

Taulukko 1e

Jauhatusaste (CSF)	723	601	428
Saanto (%)	-	92,7	93,3
Puhkeamisluku (mullen-%)	8,5	17,9	30,0
CFL (mm)	1,95	1,77	1,71
Rikki-% (sitoutunutta)	0,18	→	

Taulukko 1f

Jauhatusaste (CSF)	564	564	286	286
Paino-% kemiallista massaa SMTMP	50:50	40:60	30:70	50:50
Puhkeamisluku (mullen-%)	97,9	87,7	91,4	111,0

Jauhatusasteessa 450 CSF on mullen-%:n kasvu vastaavasti arvosta noin 51 % (0,18 % S) arvoon noin 128 % (0,44 % S) kysymyksen ollessa keksinnön mukaisella menetelmällä sulfiitilla käsitellystä massasta käsittelemättömään massaan verrattuna.

Kuten taulukosta 1f ilmenee, niin päällystepahviseoksia voidaan valmistaa käyttäen korvaavia määriä SMTMP:tä (enemmän kuin 25 paino-%), jolloin pahvilla on sellainen puhkeamisluku, joka täyttää asetetut vaatimukset (suurempi kuin 80 % mullen).

Esimerkki 2

Suoritettiin myös kokeita, joissa valmistettiin ensin lämpömekaanista massaa (TMP) mekaanisen hankauksen avulla korkeassa lämpötilassa ja paineessa, jota seurasi lämpömekaanisen massan jälkisulfonointi keittämällä sitä sulfiittia sisältävässä vesipitoisessa väliaineessa. Tarkemmin sanoen Douglas-mäntylastuja jauhettiin Bauer'in kaksoiskiekoilla varustetussa hienontajassa, joka oli varustettu levyillä CCW 36104, höyrypaineessa 5 kp/cm² (153°C). TMP sulfonoitiin keittämällä sitä pyörivässä kattilassa natriumsulfiitin kanssa lämpötilassa 116°C 25 minuuttia, jolloin keskimääräinen saanto oli noin 90 %. Jälkisulfonointikäsitteilyn päättymisen jälkeen jauhettiin massaa Bauer 415-hienontajassa ilmakehän paineessa ja desintegroitiin sitten kuumana edellä esimerkissä 1 kuvatulla tavalla SMTMP:n muodostamiseksi. Näitä tuloksia verrattiin samaan massaun, jossa ei käytetty jälkisulfonointikäsitteilyä. Näiden kokeiden tulokset on esitetty taulukossa 2 ja myöskin oheen liitettyssä kuviossa 2.

Taulukko 2

	<u>Vertailu</u>		
Canadian Standard Freeness (CSF)	707	583	390
Puhkeamisluku (mullen-%)	16,4	28,2	37,1

Taulukko 2a

Canadian Standard Freeness (CSF)	499	422	215
Puhkeamisluku (mullen-%)	43,6	48,5	54,6

Tarkasteltaessa taulukoissa 2 ja 2a olevia arvoja sekä kuvion 2 piirustusta on ilmeistä, että aikaansaadaan oleellisen suuri puhkeamislujuus (noin 28 % jauhatustasteen ollessa 450 CSF) käytettäessä edellä kuvattua jälkisulfonointitekniikkaa keksinnön mukaisen SMTMP-massan valmistamiseksi, verrattuna sellaiseen lämpömekaaniseen massaan, johon ei ole kohdistettu sulfiittikäsittelyä.

Esimerkki 3

Nämä kokeet suoritettiin sen seikan osoittamiseksi, että päällystepahviseoksia voidaan valmistaa käyttämällä SMTMP-massaa, joka on valmistettu käsittelemällä lämpömekaanista massaa SO_2 :lla, tässä tapauksessa SO_2 :n kaasumaisella muodolla.

Lignoselluloosaa, joka tässä tapauksessa oli Southern-mäntylastujen muodossa, joihin oli kohdistettu lämpömekaaninen käsittely sellaisessa lämpötilassa, joka ylitti ligniinin lasi-transiitiolämpötilan (153°C) käyttäen energiaa noin 10 hv/t, yhdistettiin veden ja natriumkarbonaatin kanssa ja väkevyys säädettiin noin 30 %:ksi. Tämä vastasi suunnilleen 4,7 paino-% natriumkarbonaattia. Suuren konsistenssin omaava, karbonaatilla käsitelty massa lisättiin paineastiaan, lämmitettiin lämpötilaan noin 114°C paineenalaisena ja siihen johdettiin stökiometrinen määrä SO_2 -kaasua. Sulfonoimisreaktio suoritettiin sitten lämpötilassa 116°C 25 minuutin kuluessa. Edellä mainitussa reaktiossa muodostui sellainen määrä natriumsulfiittia, joka vastasi noin 5,6 paino-%. Sulfiittikäsitelty massa poistettiin reaktioastiasta, pestiin huolellisesti natriumsulfiitin ja ylimääräisen vapaan SO_2 :n poistamiseksi, neutraloitiin natriumkarbonaatilla ja sentrifugoitiin väkevyydessä 35-40 %. Massaa hienonnettiin sitten suuressa väkevyydessä ilmakehän lämpötilassa ja paineessa SMTMP-massan valmistamiseksi (katso taulukkoa 3a).

Samanlainen SMTMP-näyte, joka valmistettiin käyttämättä SO_2 -käsittelyä (katso taulukko 3), vaati 84,2 hv/t 573 CSF suuruisen jauhatustasteen aikaansaamiseksi. Kun kuitenkin kaikkiaan 85,2 hv/t energiaa oli kohdistettu SMTMP-massaan, oli jauhatustaste 372 CSF. Tämä osoittaa selvästi, että sulfiittikäsittely parantaa lignoselluloosan käsiteltävyyttä ja mahdollistaa sellaisen massan valmistamisen määrätysissä jauhatustasteessa, joka vaatii huomattavasti vähemmän energiaa ja vastaavasti siten, että tapahtuu kuitujen pienempi vahingoittuminen. Edellä mainituista kokeista saadut arvot, joissa kokeissa käytettiin 200 g/m^2 painavia käsin tehtyjä arkkeja, olivat seuraavat:

Taulukko 3

	Vertailu		
% rikkiä (sitoutunutta)	0		→
Jauhatusaste (CSF)	681	573	423
Puhkeamisluku (mullen-%)	9,9	15,6	20,8

Taulukko 3a

% rikkiä (sitoutunutta)	0,15	→
Jauhatusaste (CSF)	533	372
Puhkeamisluku (mullen-%)	33,1	46,0

Näin ollen kuviosta 2 voidaan helposti todeta, että voidaan aikaan-
saada paljon parempi puhkeamisluku (noin 120 % suurempi jauhatus-
asteessa 450 CSF) käytettäessä natriumsulfiittikäsittelyä in situ
esillä olevan keksinnön mukaisen menetelmän avulla SO₂-kaasua käyt-
täten vastaavaan käsittelemättömään lämpömekaaniseen massa-
an verrat-
tuna.

Patenttivaatimukset

1. Päälllyspahviseos, jonka mullen-% on vähintään 80 %, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vähintään 25 paino-% sulfiittimodifioitua lämpömekaanista massaa, jonka saanto on vähintään 85 paino-% ja sitoutuneen rikin prosenttimäärä vähintään noin 0,15 paino-% laskettuna sen lignoselluloosan kokonaispainosta, jota käytetään tällaisen sulfiitti-modifioidun massan valmistamiseksi.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vähintään 30 paino-% mainittua sulfiittimodifioitua lämpömekaanista massaa.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että sitoutuneen rikin prosenttimäärä on vähintään noin 0,25 paino-%.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että sitoutuneen rikin määrä on vähintään noin 0,40 paino-%.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että sulfiittimodifioidun lämpömekaanisen massan saanto on vähintään 90 paino-%.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vähintään 40 paino-% mainittua sulfiittimodifioitua lämpömekaanista massaa.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että sulfiitti-modifioidun lämpömekaanisen massan keskimääräinen kuitupituus on vähintään 1,4 mm.
8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että kuitujen keskipituus on vähintään 1,6 mm.
9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että kuivalujuutta lisääviä lisäaineita lisätään mainittuun sulfiittimodifioituun massaan päälllyspahviarkin puhkeamislujuuden lisäämiseksi.
10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että vähintään noin 0,05 paino-% kuivalujuutta lisäävää lisäainetta

laskettuna massaseoksen kokonaispainosta lisätään sulfiittimodifioituun lämpömekaaniseen massa.

11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että sulfiittimodifioitu lämpömekaaninen massa yhdistetään aina noin 75 paino-%:n kanssa kemiallista massaa.

12. Menetelmä sulfiittimodifioidun lämpömekaanisen massan valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että se käsittää:

- a) mekaanisten hankausvoimien kohdistamisen aluksi defibroimattomaan lignoselluloosaan, joka on korotetussa lämpötilassa ja vastavassa paineessa sellaisen ajan kuluessa, joka on riittävä pehmentämään lignoselluloosan ligniiniosan ja aiheuttaa oleellisen kuitujen erottumisen keskilamellikerrosta pitkin niin, että kuidut jäävät oleellisesti koskemattomiksi ja sisältävät ulkopinnoillaan ligniinipäällyste, jolloin se voima, joka kohdistetaan mainittuun defibroimattomaan lignoselluloosaan alustavan mekaanisen hankauskäsittelyn avulla, on riittävä aikaansaamaan mainitun oleellisen kuitujen erottumisen aiheuttamatta oleellista niiden selluloosakerrosten uudelleenjärjestymistä, jotka muodostavat itse kuidut,
- b) sulfiittikemikaalin lisäämisen lignoselluloosaan ennen mainittua alustavaa mekaanista hankausvaihetta, sen aikana tai sen jälkeen, että aikaansaadaan huomattava määrä hiili-rikki-kovalenttisisidoksia sulfiitin reagoidessa ligniinin kanssa, jolloin sulfonoitumisastetta säädetään siten, että muodostuu sellaista sulfiitti-modifioitua lämpömekaanista massaa, jossa sitoutuneen rikin määrä on vähintään 0,15 paino-% sen lignoselluloosan kokonaispainosta, jota käytetään mainitun sulfiittimodifioidun massan valmistamiseksi, jolloin samanaikaisesti estetään sulfiittimodifioidun lämpömekaanisen massan ligniinipitoisuuden sellainen väheneminen, joka vaikuttaa haitallisesti massasaantoon ja
- c) mainitun sulfiittikäsitellyn lignoselluloosan saattamisen toiseen mekaaniseen hankausvaiheeseen, joka suoritetaan oleellisesti ilmakehän lämpötilassa ja paineessa, sellaisen sulfiittimodifioidun lämpömekaanisen massan valmistamiseksi, jonka saanto on vähintään 85 paino-%, jolloin defibroimattoman lignoselluloosan keskimääräinen kuitupituus säilytetään oleellisesti muuttumattomana tällaisen sulfiittimodifioidun lämpömekaanisen massan valmistuksen jälkeen.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u

siitä, että sulfiittimodifioidun lämpömekaanisen massan sitoutuneen rikin määrä on vähintään 0,25 paino-%.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sitoutuneen rikin määrä on vähintään noin 0,40 paino-%.

15. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulfiittimodifioidun lämpömekaanisen massan saanto on vähintään 90 paino-%.

16. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulfiitti-modifioidun lämpömekaanisen massan keskimääräinen kuitupituus on vähintään 1,4 mm.

17. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että rikkidioksidia lisätään kaasumaisessa tai nestemäisessä muodossa lignoselluloosaan mainitun mekaanisen hankausvaiheen jälkeen, mutta ennen mekaanista lisäkäsittelyä.

18. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alustavan mekaanisen hankausvaiheen aikana ylläpidetään alkalisia pH-olosuhteita.

19. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että defibroimaton lignoselluloosa saatetaan paineeseen vähintään noin 2,1 kp/cm² vähintään noin 1,5 minuutin ajan.

20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että paine on vähintään noin 3,5 kp/cm² ja käsittelyaika vähintään noin 2,0 minuuttia.

21. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se energiamäärä, joka kohdistetaan defibroimattomaan lignoselluloosaan alustavan mekaanisen käsittelyn aikana, on pienempi kuin noin 50 hv/t.

22. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että toinen mekaaninen hankausvaihe suoritetaan lignoselluloosan väkevyyden ollessa noin 20-35 paino-%.

23. Menetelmä sellaisen päällyspahviseoksen valmistamiseksi, jonka mullen-% on vähintään 80 % ja joka sisältää korvaavan määrän sulfiitti-modifioitua lämpömekaanista massaa, tunnetaan siitä, että se käsittää:

- a) mekaanisten hankausvoimien kohdistamisen aluksi defibroimattomaan lignoselluloosaan, joka on korotetussa lämpötilassa ja vastavassa paineessa niin pitkän ajan kuluessa, että se on riittävä pehmentämään lignoselluloosan ligniiniosan ja aiheuttaa oleellisen kuitujen erottumisen keskilamellikerrosta pitkin niin, että kuidut jäävät oleellisesti koskemattomiksi ja sisältävät ulkopinnoillaan ligniinipäälllysteen, jolloin se voima, joka kohdistetaan mainittuun defibroimattomaan lignoselluloosaan alustavan mekaanisen hankauskäsittelyn avulla, on riittävä aikaansaamaan mainitun oleellisen kuitujen erottumisen aiheuttamatta oleellista niiden selluloosakerrosten uudelleenjärjestymistä, jotka muodostavat itse kuidut,
- b) sulfiittikemikaalin lisäämisen lignoselluloosaan ennen mainittua alustavaa mekaanista hankausvaihetta, sen aikana tai sen jälkeen, että aikaansaadaan huomattava määrä hiili-rikki-kovalenttisisidoksia sulfiitin reagoidessa ligniinin kanssa, jolloin sulfonoitumisastetta säädetään siten, että mudoostuu sellaista sulfiitti-modifioitua lämpömekaanista massaa, jossa sitoutuneen rikin määrä on vähintään 0,15 paino-% sen lignoselluloosan kokonaispainosta, jota käytetään mainitun sulfiittimodifioidun massan valmistamiseksi, jolloin samanaikaisesti estetään sulfiittimodifioidun lämpömekaanisen massan ligniinipitoisuuden sellainen väheneminen, joka vaikuttaa haitallisesti massasaantoon,
- c) mainitun sulfiittikäsitellyn lignoselluloosan saattamisen toiseen mekaaniseen hankausvaiheeseen, joka suoritetaan oleellisesti ilmakehän lämpötilassa ja paineessa sellaisen sulfiittimodifioidun lämpömekaanisen massan valmistamiseksi, jonka saanto on vähintään 85 paino-%, jolloin defibroimattoman lignoselluloosan keskimääräinen kuitupituus säilytetään oleellisesti muuttumattomana tällaisen sulfiittimodifioidun lämpömekaanisen massan valmistuksen jälkeen,
- d) vesipitoisen päällyspahviseoksen muodostamisen, joka sisältää vähintään noin 25 paino-% sulfiittimodifioitua lämpömekaanista massaa, joka voidaan muodostaa sellaiseksi päällyspahviksi, jonka mullen-% on vähintään noin 80 % muuttamatta massalietteen kykyä kuivua nopeasti,
- e) mainitun massalietteen johtamisen läpäisevälle pinnalle kostean päällyspahvirainan muodostamiseksi, ja

f) tämän päällyspahvirainan kuivaamisen.

24. Patenttivaatimuksen 23 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että masaalietteen Canadian Standard Freeness-arvo on noin 150-650 CSF.

25. Patenttivaatimuksen 23 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että päällyspahviseos sisältää vähintään noin 30 paino-% sulfiittimodifioitua lämpömekaanista massaa.

26. Patenttivaatimuksen 23 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulfiittimodifioidussa lämpömekaanisessa massassa sitoutuneen rikin määrä on vähintään noin 0,25 paino-%.

27. Patenttivaatimuksen 26 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sitoutuneen rikin määrä on vähintään noin 0,40 paino-%.

28. Patenttivaatimuksen 23 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulfiittimodifioidun lämpömekaanisen massan saanto on vähintään noin 90 paino-%.

29. Patenttivaatimuksen 28 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että päällyspahviseos sisältää vähintään noin 40 paino-% sulfiittimodifioitua lämpömekaanista massaa.

30. Patenttivaatimuksen 23 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulfiittimodifioidun lämpömekaanisen massan kuitujen keskipituus on vähintään noin 1,4 mm.

31. Patenttivaatimuksen 23 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulfiittimodifioitua lämpömekaanista massaa yhdistetään aina noin 75 paino-%:n kanssa kemiallista massaa.

32. Patenttivaatimuksen 23 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että rikkidioksidia lisätään kaasumaisessa tai nestemäisessä muodossa lignoselluloosaan alustavan mekaanisen hankausvaiheen jälkeen, mutta ennen mekaanista lisähankauskäsittelyä.

33. Patenttivaatimuksen 23 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalisia pH-olosuhteita ylläpidetään mainitun alustavan mekaanisen hankausvaiheen aikana.

Patentkrav

1. Täckpappersmaterial "lineboard composition" med en Mullen-sprängstyrka av minst 80%, k ä n n e t e c k n a t a v att det innehåller minst 25 viktprocent av en sulfitmodifierad termomekanisk massa med ett utbyte av minst 85 viktprocent och en halt av bundet svavel, uppgående till minst ca 0,15% av den totala viktmängd lignocellulosa, som använts vid framställning av den sulfitmodifierade massan.

2. Material enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t a v att det innehåller minst 30 viktprocent av den sulfitmodifierade termomekaniska massan.

3. Material enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t a v att nämnda halt av bundet svavel uppgår till minst ca 0,25 viktprocent.

4. Material enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t a v att nämnda halt av bundet svavel uppgår till minst ca 0,40 viktprocent.

5. Material enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t a v att den sulfitmodifierade termomekaniska massan har ett

utbyte av minst 90 viktprocent.

6. Material enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t a v att det innehåller minst 40 viktprocent av nämnda sulfit-modifierade termomekaniska massa.

7. Material enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t a v att den vägda medelfiberlängden i den sulfitmodifierade massan är minst 1,4 mm.

8. Material enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t a v att den vägda medelfiberlängden är minst 1,6 mm.

9. Material enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t a v att torrstyrkeförbättrande tillsatsmaterial är införlivade i den sulfitmodifierade massan för att ytterligare öka täckningsmaterialiets sprängstyrka.

10. Material enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a d a v att minst ca 0,05 viktprocent torrstyrkeförbättrande tillsatsmaterial, hänfört till mälden totala vikt, är tillsatt till den sulfitmodifierade termomekaniska massan.

11. Material enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d a v att den sulfitmodifierade termomekaniska massan är kombinerad med upp till ca 75 viktprocent kemisk massa.

12. Förfarande för framställning av sulfitmodifierad termomekanisk massa, som ingår i täckpappersmaterialiet ("lineboard composition") enligt något av patentkraven 1-11, k ä n n e t e c k n a t a v kombinationen av följande operationssteg:

a) först utövas mekaniska friktionskrafter på odefibrerad lignocellulosa (trämassa), sedan denna har hållits vid en förhöjd temperatur och motsvarande tryck under tillräckligt lång tid för att uppmjuka lignocellulosans ligninkomponent och bringa en avsevärd fiberseparering att ske i det mellersta lamellskiktet, så att fibrerna bibehålles i huvudsak intakta med ligningbeläggning på sina yttre ytor, varvid den energi, som tillföres nämnda

odefibrerade lignocellulosa av nämnda inledande mekaniska friktionskrafter, är tillräcklig för att åstadkomma nämnda avsevärda fiberseparering utan att orsaka nämnvärd sönderdelning av de cellulosaskikt, som bildar själva fibrerna;

b) en sulfitekemikalie tillsättes till lignocellulosan före, under eller efter nämnda inledande mekaniska friktionssteg, så att en avsevärd mängd kovalenta kol-svavelbindningar bildas genom växelverkan mellan sulfiten och ligninet, varvid sulfo-neringsgraden regleras på sådant sätt, att det bildas en sulfit-modifierad termomekanisk massa, vars halt av bundet svavel uppgår till minst ca 0,15% av den totala viktmängd lignocellulosa, som använts för framställning av nämnda sulfitmodifierade massa, samtidigt som det förhindras att den sulfitmodifierade termomekaniska massans ligninhalt minskar till den punkt, under vilken utbytet försämras;

c) den sålunda sulfitbehandlade lignocellulosan underkastas ett andra mekaniskt friktionssteg, som genomföres under närmelsevis atmosfäriska temperatur- och tryckförhållanden på sådant sätt, att det bildas en sulfitmodifierad termomekanisk massa med ett utbyte av minst ca 85 viktprocent, varvid den odefibrerade lignocellulosans medelfiberlängd bibehålles i huvudsak oförändrad vid bildandet av den sulfitmodifierade termomekaniska massan.

13. Förfarande enligt patentkravet 12, k ä n n e t e c k n a t a v att den sulfitmodifierade termomekaniska massans halt av bundet svavel är minst ca 0,25 viktprocent.

14. Förfarande enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a t a v att halten av bundet svavel är minst ca 0,40 viktprocent.

15. Förfarande enligt patentkravet 12, k ä n n e t e c k n a t a v att den sulfitmodifierade termomekaniska massan har ett utbyte av minst ca 90 viktprocent.

16. Förfarande enligt patentkravet 12, k ä n n e t e c k -
n a t a v att den sulfitmodifierade termomekaniska massans
medelfiberlängd är minst ca 1,4 mm.

17. Förfarande enligt patentkravet 12, k ä n n e t e c k -
n a t a v att lignocellulosan försattes med svaveldioxid i
gas- eller vätskeform efter nämnda inledande friktionssteg,
men före utförandet av ett andra mekaniskt friktionssteg.

18. Förfarande enligt patentkravet 12, k ä n n e -
t e c k n a t a v att alkaliskt pH-värde upprätthålles under
det inledande mekaniska friktionssteget.

19. Förfarande enligt patentkravet 12, k ä n n e t e c k -
n a t a v att den odefibrerade lignocellulosan utsättes för
ett tryck av minst ca $2,1 \text{ kp/cm}^2$ under en verkningstid av minst
ca 1,5 min.

20. Förfarande enligt patentkravet 19, k ä n n e t e c k -
n a t a v att trycket är minst ca $3,5 \text{ kp/cm}^2$ och att verkningstiden
för detsamma är minst ca 2,0 min.

21. Förfarande enligt patentkravet 12, k ä n n e t e c k n a t
a v att den energi, som förbrukas på den odefibrerade ligno-
cellulosan under den inledande mekaniska friktionsbehandlingen,
är mindre än ca 50 HPD/T (hästkraftdygn per ton).

22. Förfarande enligt patentkravet 12, k ä n n e t e c k -
n a t a v att det andra mekaniska friktionssteget genomföres
vid en lignocellulosakoncentration av från ca 20 viktprocent upp
till ca 35 viktprocent.

23. Förfarande för framställning av ett täckpappersmaterial
("linerboard composition") enligt något av patentkraven 1-11
med en Mullen-sprängstyrka av minst 80% och innehållande en er-
sättningskvantitet sulfitmodifierad termomekanisk massa, k ä n n e -
t e c k n a d a v kombination av följande operationssteg:

a) först utövas mekaniska friktionskrafter på odefibrerad

lignocellulosa (t. massa), sedan denna har hållits vid förhöjd temperatur och motsvarande tryck under tillräckligt lång tid för att uppmjuka lignocellulosans ligninkomponent och bringa en avsevärd fiberseparering att ske i det mellersta lamellskiktet, så att fibrerna bibehålles i huvudsak intakta med ligninbeläggning på sina yttre ytor, varvid den energi, som tillföres nämnda odefiberade lignocellulosa av nämnda inledande mekaniska friktionskrafter, är tillräcklig för att åstadkomma nämnda avsevärda fiberseparering utan att orsaka nämnvärd sönderdelning av de cellulosaskikt, som bildar själva fibrerna;

b) en sulfikemikalie tillsättes till lignocellulosan före, under eller efter nämnda inledande mekaniska friktionssteg, så att en avsevärd mängd kovalenta kol-svavelbindningar bildas genom växelverkan mellan sulfiten och ligninet, varvid sulfoneeringsgraden regleras på sådant sätt, att det bildas en sulfitmodifierad termomekanisk massa, vars halt av bundet svavel uppgår till minst ca 0,15% av den totala viktmängd lignocellulosa, som använts för framställning av nämnda sulfitmodifierade massa, samtidigt som det förhindras att den sulfitmodifierade termomekaniska massans ligninhalt minskar till den punkt, under vilken utbytet försämras;

c) den sålynda sulfitbehandlade lignocellulosan underkastas ett andra mekaniskt friktionssteg, som genomföres under närmelsevis atmosfäriska temperatur- och tryckförhållanden på sådant sätt, att det bildas en sulfitmodifierad termomekanisk massa med ett utbyte av minst ca 85 viktprocent, varvid den odefibrerade lignocellulosans medelfiberlängd bibehålles i huvudsak oförändrad vid bildandet av den sulfitmodifierade termomekaniska massan för att underlätta upprätthållandet av en kritisk sprängstyrkenivå;

d) beredning av en vattenhaltig täckpappersmaterialsuspension eller -mäl, innehållande minst 25 viktprocent av

nämnda sulfitmodifierade termomekaniska massa och användbar för tillverkning av täckpappersmaterial ("lineboard") med en Mullensprängstyrka av minst 80%, utan att mældens goda dräneringsförmåga förändras;

e) utmatning av nämnda mæld på en vira eller liknande perforerad yta för framställning av en våt täckpappersbana, samt

f) torkning av nämnda täckpappersbana.

24. Förfarande enligt patentkravet 23, k ä n n e t e c k - n a t a v att mældens dräneringsförmåga är mellan ca 150 och ca 650 CSF-enheter (CSF = Canadian Standard Freeness).

25. Förfarande enligt patentkravet 23, k ä n n e t e c k - n a t a v att täckpappersmaterialet innehåller minst ca 30 viktprocent av nämnda sulfitmodifierade termomekaniska massa,

26. Förfarande enligt patentkravet 23, k ä n n e t e c k - n a t a v att den sulfitmodifierade termomekaniska massan har en halt av bundet svavel av minst ca 0,25 viktprocent.

27. Förfarande enligt patentkravet 26, k ä n n e t e c k - n a t a v att halten bundet svavel är minst ca 0,40 viktprocent.

28. Förfarande enligt patentkravet 23, k ä n n e t e c k n a t a v att den sulfitmodifierade termomekaniska massan har ett utbyte av minst ca 90 viktprocent.

29. Förfarande enligt patentkravet 28, k ä n n e t e c k - n a t a v att täckpappersmaterialet innehåller minst ca 40 viktprocent av nämnda sulfitmodifierade termomekaniska massa.

30. Förfarande enligt patentkravet 23, k ä n n e t e c k n a t a v att den sulfitmodifierade termomekaniska massans medelfiberlängd är minst ca 1,4 mm.

31. Förfarande enligt patentkrav 23, k ä n n e t e c k - n a t a v att den sulfitmodifierade termomekaniska massan kombineras med upp till ca 75 viktprocent kemisk massa.

32. Förfarande enligt patentkravet 23, k ä n n e t e c k -

n a t a v att svavekdioxid i gas- eller vätskeform sättes till nämnda lignocellulosa efter det inledande mekaniska friktionssteget, men före det andra mekaniska friktionssteget.

35. Förfarande enligt patentkravet 23, k ä n n e t e c k -
n a t a v att alkalisk pH-värde upprätthålles under det inledande mekaniska friktionssteget.

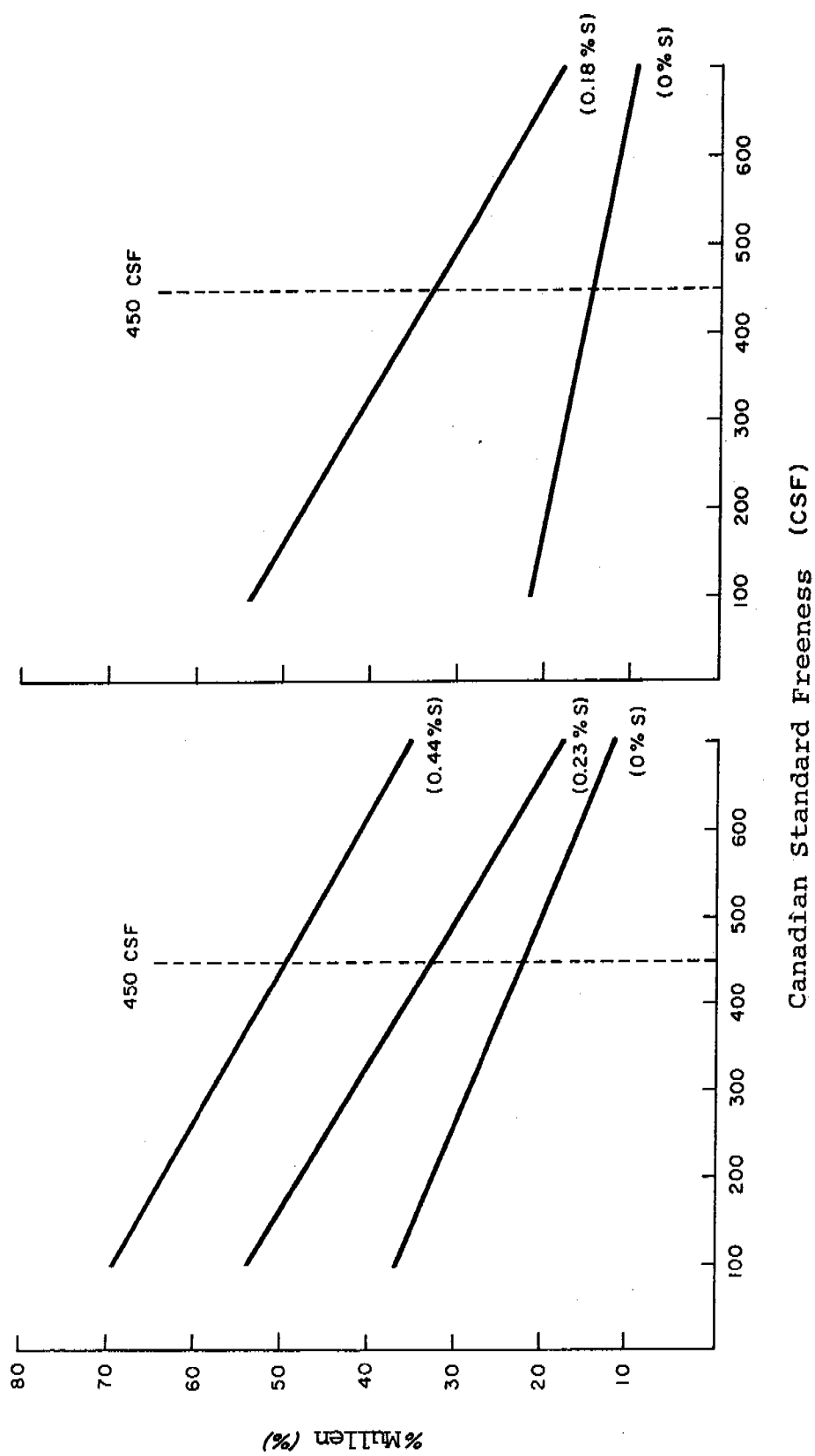


FIG. 1

FIG. 1A

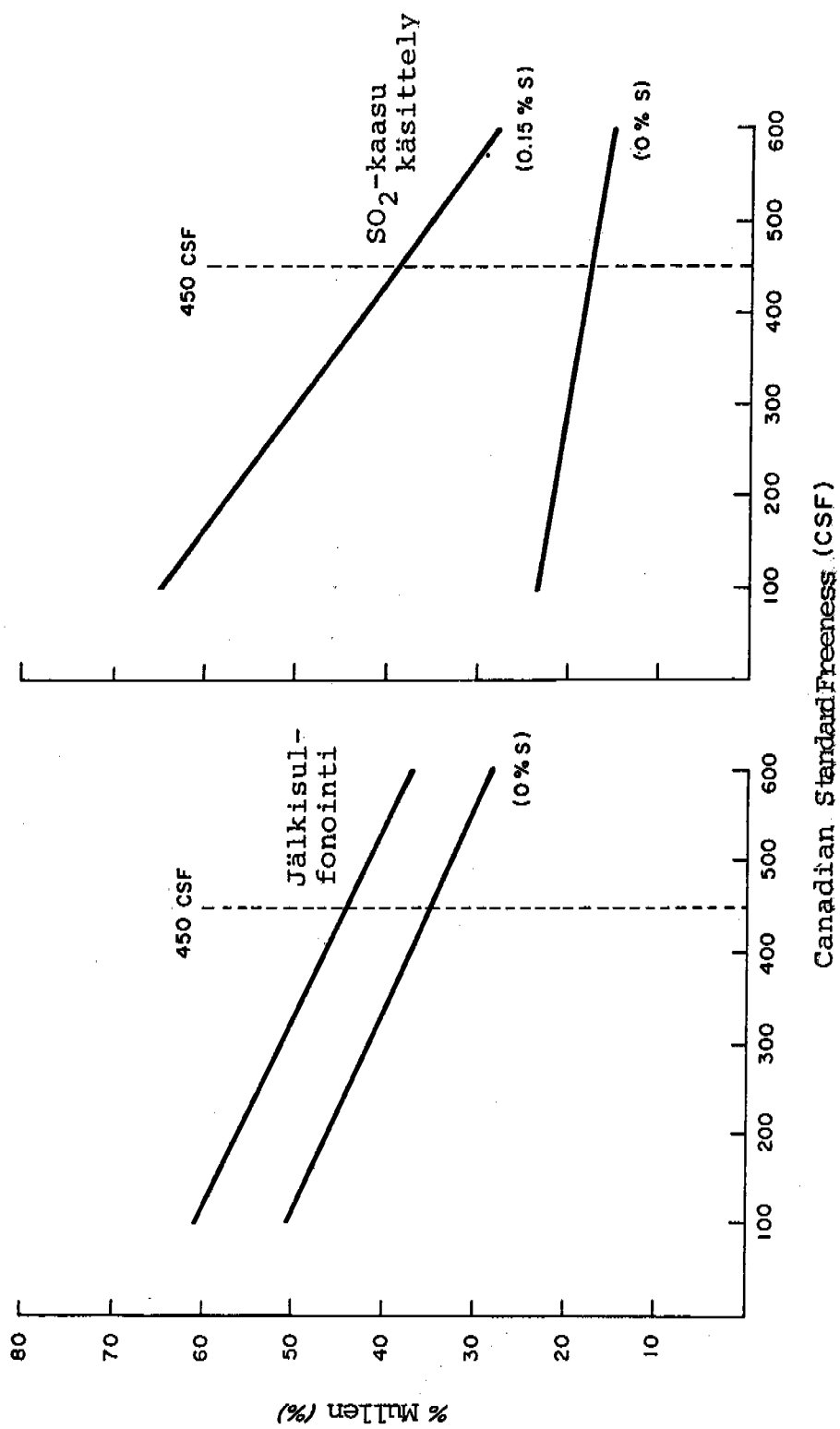


FIG. 2

FIG. 2A

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

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

Suomi - Finland K 61.211 (D21C 3/06), K 46.196 (D21C 3/06)
~~Iso-Britannia~~ - Storbritannien P 42.161 (D21C 3/06) P 43.029 (D21B 1/16)
 Norja - Norge _____
 Ranska - Frankrike _____
 Ruotsi - Sverige _____
 Saksa - BRD - Tyskland _____
 Sveitsi - Schweiz _____
 Tanska - Danmark _____
 USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

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

21.10.83 TR