

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 924821 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentsökan - Patent application **924821**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
D21H 17/68
D21H 27/10

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **23.10.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **23.10.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **29.04.1993**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

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

28.10.1991 SE 9103140

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Eka Nobel AB, 445 80 Bohus, SVERIGE, (SE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Lindgren, Erik, Bohus, SVERIGE, (SE)

2 •Nilsson, Lennart, Sverige, SVERIGE, (SE)

3 •Carlson, Ulf, Billdal, SVERIGE, (SE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab, Iso Roobertinkatu 4 - 6 A, 00120 Helsinki

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

Hydrofobioitu paperi, menetelmä sen valmistamiseksi ja sen käyttö

Hydrofoberat papper, process för dess framställning och användning därav

Hydrofoboitu paperi, menetelmä sen valmistamiseksi ja sen käyttö

Tämä keksintö koskee hydrofoboitua paperia, jossa hydrofo-
5 boiva vaikutus saavutetaan siten, että paperi sisältää
hydrofobista zeoliittia. Zeoliittihiukkaset vähentävät
nesteen tunkeutumista kuivattuun paperiin, jolloin vaiku-
tusta vielä vahvistaa, jos paperi sisältää myös tavanomais-
ta hydrofobointiainetta. Hydrofoboitu paperi on sopivasti
10 hienopaperia, kraftlaineria tai kartonkia, joka on tarkoi-
tettu kiinteille tai juokseville elintarvikkeille, tupakka-
tavaroille tai lääkeaineille. Elintarvikekartongeissa
hyödynnetään myös zeoliitin kykyä adsorboida kemiallisia
aineita, mikä pienentää huomattavasti ongelmaa sivumakua
15 antavien tai terveydelle haitallisten aineiden siirtymises-
tä pakkauksesta sen sisältämään elintarvikkeeseen. Keksintö
koskee myös menetelmää hydrofoboidun paperin valmistamiseksi
suotauttamalla ja rainaamalla lignoselluloosapitoisten
kuitujen suspensio, jolloin suotautus tapahtuu hydrofobisen
20 zeoliitin läsnäollessa. Zeoliitin kiteisen ja siten inertin
luonteen johdosta sitä voidaan käyttää paperinvalmistukses-
sa hyvin paljon suuremmalla pH-alueella kuin mikä on mah-
dollista aikaisemmin tunnettujen hydrofobointiaineiden
yhteydessä. Hienopaperia valmistettaessa käytetään hyväksi
25 zeoliitin nopeaa hydrofobointivaikutusta, mikä helpottaa
päällystys- ja liimapuristintoimintoja.

Paperi muodostuu tavallisesti lignoselluloosapitoisista
kuiduista, jotka on sidottu toisiinsa vetysidoksin. Halut-
30 tujen ominaisuuksien antamiseksi valmiille paperille sisäl-
tää paperi usein spesifisiä paperikemikaaleja, nk. funk-
tiokemikaaleja. Esimerkkejä niistä ovat hydrofobointi-,
kuiva- ja märkälujuusaineet. Paperia valmistettaessa käyte-
tään usein myös prosessikemikaaleja tuotantotehon paranta-
35 miseksi. Esimerkkejä niistä ovat retentio- ja suotautus-
aineet, vaahdonestoaineet ja limantorjunta-aineet.

Paperin valmistus tapahtuu useimmiten käyttämällä märkämenetelmää, jossa lignoselluloosapitoisten kuitujen, veden ja yhden tai useampien paperikemikaalien suspensiosta poistetaan vesi vettäläpäisevän kankaan päällä (viiralla).
 5 Tällöin muodostuu kuituraina tai -arkki, joka puristetaan ja kuivataan valmiiksi paperiksi.

Monet paperityypit joutuvat kosketukseen nesteiden kanssa, pääasiassa vesiliuosten tai vesihöyryn. Koska kuidut ovat
 10 vesihakuisia (hydrofiilisiä), ne absorboivat tällöin vettä, mikä heikentää paperia. Tätä vaikutusta voidaan estää päällystämällä kuidut vettähylkivällä (hydrofobisella) aineella, joka pienentää vedentunkeutumisen mahdollisuutta kuivattuun rainaan tai arkkiin. Aikaisemmin tällaisina
 15 aineina on käytetty esim. sulfaattimenetelmästä saatavaa mäntyhartsia, parafiinivahadispersioita, natriumstearaattia ja selluloosareaktiivisia hydrofobointiaineita. Hydrofobiset aineet lisätään paperinvalmistuksen yhteydessä tavallisesti siten, että ne lisätään kuitujen ja veden suspensioon
 20 (sulppuun) nk. sulppuhydrofoboinnissa. Esimerkkejä hydrofoboitavista papereista ovat nestekartongit, hienopaperit ja kraftlaineri.

Zeoliitteja sisältävät paperit ovat tunnettuja JP-patenttijulkaisusta 62299/80. Tämän julkaisun mukaan paperi sisältää
 25 hydrofiilistä zeoliittia, mordeniittia, joka lisää paperin kykyä absorboida vettä, ts. tilanne on päinvastainen kuin mitä hydrofobointiaineilta halutaan.

Paperin ja kartongin hydrofobointi on tunnettu CH-patenttijulkaisusta 678636. Hydrofobointi suoritetaan lisäämällä
 30 hydrofobointiainetta, joka muodostuu luonnon tai synteettisistä hartseista yhdistelmänä epäorgaanisen matriisin kanssa, joka sisältää alumiinia ja piitä. Liukenematon epäorgaaninen matriisi on sopivasti luonnon tai synteettistä zeoliittia. Patenttijulkaisussa mainitut zeoliitit ovat
 35 joko kokonaan täysin hydrofiilisiä tai ne voivat olla

hydrofiilisiä tai hydrofobisia riippuen niistä oloista, joihin ne joutuvat. CH 678636:ssa ei ole esitetty mitään tietoja siitä, että zeoliittien pitäisi olla vahvasti hydrofobisia, koska näiden zeoliittien tarkoitus on parantaa hydrofobointiaineen retentiota, eikä se, että ne itse toimisivat hydrofobointiaineena.

Edelleen on tunnettua käyttää luonnon zeoliitteja paperinvalmistuksen täyteaineina. Tällaiset luonnon zeoliitit ovat hydrofiilisiä, sillä ne ovat sekä alumiinirikkaita että niiden jäljelläoleva butanolipitoisuus on 1,0 tai hyvin lähellä tätä arvoa määritettäessä hydrofobisuutta nk. Residual Butanol Test -menetelmällä.

Keksinnön mukaisesti on aikaansaatu paperi, jolla kosketuksessa nesteiden kanssa on pienentynyt nesteen tunkeutumisnopeus paperin rakenteeseen, jolloin hydrofoboiva vaikutus saavutetaan hydrofobisen zeoliitin läsnäolon avulla. Keksinnön yhtenä etuna on mahdollisuus valmistaa hydrofobista paperia hyvin suurella pH-alueella, mikä lisää joustavuutta valittaessa kuitususpension pH:ta. Keksinnön lisäetuna on se lyhyt aika, joka tarvitaan täyteen hydrofobointivaikutukseen. Keksinnön avulla pienenevät lisäksi ongelmat, jotka liittyvät sivumakua antavien ja terveydelle haitallisten aineiden läsnäoloon kiinteille tai juokseville elintarvikkeille, tupakkatavaroille tai lääkeaineille tarkoitetuissa kartongeissa tai liuenneiden aineiden läsnäoloon paperiprosessin kiertovedessä.

Keksinnön tuloksena on siten aikaansaatu lignoselluloosapitoisista kuiduista valmistettu hydrofoboitu paperi, joka sisältää hydrofobista zeoliittia. Lisäksi keksintö koskee menetelmää hydrofoboidun paperin valmistamiseksi suotauttamalla ja rainaamalla lignoselluloosapitoisten kuitujen suspensio siten, että suotautus tapahtuu hydrofobisen zeoliitin läsnäollessa.

Keksintö koskee myös hydrofobisen zeoliitin käyttöä hydrofoboidun paperin valmistukseen ja hydrofobista zeoliittia sisältävän hydrofoboidun paperin käyttöä pakkausmateriaaleissa.

5

Kuten edellä on esitetty, on hydrofiillisiä zeoliitteja sisältäviä papereita kuvattu jo aikaisemmin. Tällaiset zeoliitit on helppo sitoa lignoselluloosapitoisiin kuituihin niiden vetyä sitovasta luonteesta johtuen. Tämän keksinnön mukaisesti on yllättäen osoittautunut mahdolliseksi
10 aikaansaada riittävän lujia sidoksia huomattavan hydrofobisten zeoliittien ja lignoselluloosakuitujen välille pienentyneen nestetunkeutumisnopeuden saavuttamiseksi paperille. Hydrofoboitu paperi ja sen keksinnön mukainen
15 valmistus mahdollistaa tavanomaisten hydrofobointiaineiden käytön vähentämisen ja niiden määrien pienentämisen. Tällaisista tavanomaisista hydrofobointiaineista voi aiheutua sivumakua antavia aineita, joilla on negatiivinen vaikutus elintarvikepakkauksien sisältöön. Läsnaolevat retentioai-
20 neet lisäävät hienokuitujen retentiota, jotka sisältävät suuremman osuuden uutosaineita ja siten sivumakua antavia aineita kuin kuidut. Hydrofobisen zeoliitin läsnäolo paperissa vähentää niiden sivumakua antavien aineiden siirtymistä, jotka ovat peräisin puusta ja joita on jäljellä
25 kuiduissa ja hienokuiduissa, samoinkuin niiden sivumakua antavien aineiden, jotka mahdollisesti lisätään paperike-miaalien kautta.

Zeoliitit ovat epäorgaanisia kiteisiä yhdisteitä, jotka
30 muodostuvat pääasiassa SiO_2 :sta ja Al_2O_3 :sta tetraedrisenä koordinaationa. Tässä keksinnössä zeoliiteilla tarkoitetaan kuitenkin myös muita zeoliittirakenteisia kiteisiä yhdisteitä, kuten aluminiumfosfaatteja. Tällaiset tässä keksinnössä käytettävät kiteiset rakenteeltaan zeoliittiset
35 yhdisteet on määritelty teoksessa W.M. Meier et al., Atlas of Zeolite structure types, 2. painos, Butterworths, Lontoo, 1987, joka siten otetaan tähän viitteenä mukaan. Monet

zeoliitit ovat luonnossa esiintyviä, mutta useimmat kaupalliset zeoliitit valmistetaan synteettisesti. Ne toimivat adsorbentteina tai molekyyliseuloina, ja huokostilan koosta ja zeoliittipinnan laadusta riippuen niitä voidaan käyttää

5 lisäämään tai vähentämään spesifisten kemiallisten yhdisteiden poistoa. Eräs zeoliittien tässä keksinnössä hyvin olennainen ominaisuus on niiden rajoitettu vedenottokyky. Tällainen hydrofobinen (vettähylkivä) luonne pitää samalla sisällään lisääntyneen kyvyn kerätä ei-polaarisia yhdisteitä,

10 joista orgaaniset aineet muodostavat suurimman ryhmän. Zeoliitit, jotka kykenevät keräämään mm. aldehydejä ja ketoneja ja siten tärkeimpiä sivumakuja antavia aineita, ovat pääasiassa zeoliitteja, joissa SiO_2 :n ja Al_2O_3 :n välinen moolisuhde tetraedrisessä koordinaatiossa on suuri.

15 Tällaiselta moolisuhteeltaan suuret zeoliitit voidaan valmistaa siten, että synteesi tapahtuu oloissa, jotka antavat suuremman piipitoisuuden zeoliitissa ja/tai poistamalla alumiinia rakenteesta. Rakenne stabiloidaan lopuksi lämpökäsittelyllä, jolloin saadaan pienentynyt vedenottokyky.

20 Keksinnön kannalta on tärkeää, että moolisuhde SiO_2 :n ja Al_2O_3 :n välillä tetraedrisessä koordinaatiossa on ainakin noin 10:1. Sopivasti moolisuhde on välillä 15:1 - 1000:1 ja suositeltavasti välillä 20:1 - 300:1. Erityisen suositeltavaa on, että moolisuhde SiO_2 :n ja Al_2O_3 :n välillä tetraedrisessä koordinaatiossa on välillä 25:1 - 50:1.

25

Useimpien zeoliittien vedenhylkimiskykyä voidaan tietyssä määrin modifioida erilaisilla pintakäsittelyillä, kuten kuumentamalla ammoniakkiatmosfäärissä, vesihöyryssä tai

30 ilmassa. Tällaisia zeoliittien pintamodifiointeja on lähemmin kuvattu teoksissa D. W. Breck, Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use, John Wiley & Sons, New York, 1974, s. 507-523, ja H. van Bekkum et al, Introduction to zeolite science and practice, Elsevier, Amsterdam,

35 1991, s. 153-155, jotka siten otetaan tähän viitteinä mukaan. Eräs menetelmä zeoliittien hydrofobisuuden määrittämiseksi tällaisten käsittelyjen jälkeen on nk. Residual

Butanol Test, joka on kuvattu GB-patenttijulkaisussa 2 014 970. Sen mukaan aktivoidaan zeoliitti kuumentamalla ilmassa 300°C:ssa 16 tunnin ajan. Sen jälkeen sekoitetaan 10 paino-osaa näin aktivoitua zeoliittia liuokseen, jossa on 1 paino-osa 1-butanolia ja 100 paino-osaa vettä. Näin saatua lietettä sekoitetaan hitaasti 16 tunnin ajan 25°C:ssa. Lopuksi määritetään liuoksessa jäljellä oleva 1-butanolipitoisuus, ja se ilmoitetaan painoprosentteina. Pieni arvo tarkoittaa siten suurta hydrofobisuutta. Tässä keksinnössä tulee jäljellä olevana butanolipitoisuutena luonnehditun hydrofobisuuden olla pienempi kuin noin 0,5 painoprosenttia, sopivasti välillä 0,0002 - 0,5 painoprosenttia. On suositeltavaa, että jäljellä oleva butanolipitoisuus on välillä 0,001 - 0,3 painoprosenttia. Erityisen edullista on, että jäljellä oleva butanolipitoisuus on välillä 0,01 - 0,2 painoprosenttia.

Zeoliitit, joilla mahdollisesti tietyn modifioinnin jälkeen on suuri hydrofobisuusaste, ja jotka siten voivat aikaansaada riittävästi pienentyneen makua antavien aineiden siirtymisen pakkauksesta sen sisältöön keksinnön mukaisesti, ovat pentasiilityyppejä, faujasiittityyppejä, mordeniittia, erioniittia ja zeoliitti L:ää. Pentasiilityyppeiden zeoliittien valmistusta on kuvattu US-patenteissa 3,702,886 ja 4,061,724, jotka siten otetaan tähän viitteinä mukaan. Hydrofobiset zeoliitit ovat sopivasti pentasiilityyppejä, koska tällöin saavutetaan läsnäolevien sivumakua antavien aineiden siirtymisen voimakas vähentyminen samalla kun sivumakua antavien auto-oksidaatiotuotteiden muodostuminen esim. paperin, pahvin tai kartongin kuivauksessa loppuu lähes kokonaan. Esimerkkejä pentasiilityypeistä zeoliiteista ovat ZSM-5, ZSM-11, ZSM-8, ZETA-1, ZETA-3, NU-4, NU-5, ZBM-10, TRS, MB-28, Ultrazet, TsvKs, TZ-01, TZ-02 ja AZ-1. Pentasiilityypinen zeoliitti on sopivasti ZSM-5 tai ZSM-11 ja suositeltavasti ZSM-5. Zeoliitit ZSM-5 ja ZSM-11 on määritelty artikkelissa P.A. Jacobs et al., Synthesis of high-silica aluminosilicate zeolites, Studies in

surface science and catalysis, vol. 33, Elsevier, Amsterdam, 1987, s. 167-176, joka siten otetaan tähän viitteenä mukaan.

- 5 Lisätty zeoliittimäärä voi olla välillä noin 0,05 - noin 50 kg/tonni kuivia kuituja ja mahdollista täyteainetta. Hydrofobista zeoliittia voidaan käyttää myös täyteaineena, missä tapauksessa lisätty zeoliittimäärä voi olla huomattavasti suurempi. Lisätyn zeoliitin määrä on sopivasti välillä 0,1
10 - 25 kg/tonni kuivia kuituja ja mahdollista täyteainetta, ja suositeltavasti välillä 0,2 - 10 kg/tonni kuivia kuituja ja mahdollista täyteainetta.

- Hyvän hydrofobointivaikutuksen saavuttamiseksi vaaditaan,
15 että hydrofobointiaine on hyvin dispergoitu. Tämä aikaansaadaan mm. siten, että hiukkaset ovat pieniä, niin että ne tunkeutuvat koko paperirakenteeseen, ja että lisäys sulpuun tapahtuu voimakkaan sekoituksen kohdassa. Zeoliitin hiukkaskoko on sopivasti pienempi kuin noin 20 mikrometriä
20 ja suositeltavasti se on välillä 0,1 - 15 mikrometriä.

- Paperinvalmistuksessa vaihtelee lignoselluloosapitoisten kuitujen suspension pH laajoissa rajoissa riippuen kuitujen tyypistä, itse paperikemikaaleista tai niiden vaatimuksista, kiertoveden sisällöstä, jne. Esim. kartonginvalmistuksessa pH on hapan, kun hydrofobointiaineina käytetään hartseja, kun taas selluloosareaktiivisia hydrofobointiaineita käytetään usein neutraaleissa tai alkalisissa oloissa. Keksinnön menetelmässä hydrofobointi voi tapahtua hyvin
25 leveällä pH-alueella, koska zeoliittihiukkaset ovat kiteisiä ja siten luonteeltaan inerttejä. Siten saavutetaan hyvä teho, kun kuitususpension pH ennen suotautusta on välillä 3,0 - noin 10,0. Sopivasti suspension pH on välillä 3,5 - 9,5 ja suositeltavasti välillä 4,0 - 9,0.

- 35 Keksinnön menetelmän mukaisesti on suositeltavaa lisätä hydrofobinen zeoliitti paperiin lisäämällä se ennen paperi-

koneen perälaatikka ns. sulppuhydrofoboinnilla. Hydrofobin zeoliitti voidaan lisätä sulppuun lietteenä stabilointiaineen kanssa tai ilman, lisäämällä zeoliitti kuivajauheena tai seoksena paperikemikaalien, kuten retentioaineiden tai epäorgaanisten kolloidien kanssa. Kun sulppuun lisätään myös tavanomaisten hydrofobointiaineiden, kuten alkyyliketeenidimeerien ja/tai alkenyyliimeripihkahappoanhydridien dispersiota, voidaan zeoliitti sekoittaa dispersioon ennen sen lisäämistä sulppuun. Keksinnön menetelmä käsittää kuitenkin myös zeoliitin lisäyksen paperinvalmistuksen aikaisemmassa ja/tai myöhäisemmässä vaiheessa. Siten zeoliitti voidaan lisätä jo massanvalmistuksen yhteydessä jossain vaiheessa, joka on sopivasti massanvalmistussekvenssin lopussa. Edelleen voidaan esim. kartonginvalmistuksessa ruiskuttaa zeoliitin sisältävä liete yhdelle tai useammalle lignoselluloosapitoiselle kerrokselle, jotka kerrokset sitten huopautetaan yhteen. Zeoliitti voidaan myös lisätä paperiin kerroksina, jotka eivät sisällä lignoselluloosapitoisia kuituja. Tällaiset kerrokset voivat olla lignoselluloosapitoisten kerrosten välissä tai paperirakenteen pinnalla. Esimerkkejä jälkimmäisistä ovat päällystyspastat.

Keksinnön mukainen paperi voi sisältää myös muita paperikemikaaleja, jotka sinänsä ovat tunnettuja paperinvalmistuksessa käytettyinä. Paperikemikaaleja, jotka on tarkoitettu antamaan paperille spesifiset loppuominaisuudet, kutsutaan funktiokemikaaleiksi, kun taas niitä, jotka on tarkoitettu parantamaan tuotantotehoa, kutsutaan prosessikemikaaleiksi. On luonnollista, että valmiissa paperissa on läsnä ensisijassa funktiokemikaaleja, mutta myös osa prosessikemikaaleista poistuu prosessista paperin mukana. Esimerkkejä funktiokemikaaleista ovat hydrofobointiaineet, kuiva- ja märkälujuusaineet, pigmentit ja täyteaineet sekä värit ja optiset kirkasteet. Funktiokemikaalit voivat olla kemiallisesti aktiiveja, kuten kuiva- ja märkälujuusaineet, tai suhteellisen epäaktiiveja, kuten pigmentit ja täyteaineet.

Esimerkkejä täyteaineista ovat kalsiumkarbonaatti kuten saostettu kalsiumkarbonaatti (PCC) tai jauhettu liitu, kaoliini, talkki, kipsi ja titaanidioksidi. Esimerkkejä prosessikemikaaleista ovat retentio- ja suotautusaineet, 5 vaahdonestoaineet, limantorjunta-aineet sekä huovan- ja viiranpesuaineet.

Keksinnön mukainen paperi saa paremman nesteenhylkimiskyvyn, jos paperi sisältää zeoliitin lisäksi myös tavanomais- 10 ta hydrofobointiainetta. Tavanomaiset hydrofobointiaineet voidaan jakaa vahvistettuihin tai ei-vahvistettuihin hartseihin, vahadispersioihin, natriumstearaattiin sekä fluori- pohjaisiin ja selluloosareaktiivisiin hydrofobointiaineisiin. Keksinnön mukaisesti on osoittautunut erityisen 15 sopivaksi, että valmis paperi sisältää selluloosareaktiivisia hydrofobointiaineita, koska nämä hydrofobointiaineet sitoutuvat selluloosakuituihin kovalenttisesti ja siten lujemmin kuin muut hydrofobointiaineet. Kovalenttinen sidos antaa suuremman repellenttikyvyn sellaisia aggressiivisia 20 nesteitä vastaan, kuten happoja, emäksiä, maitohappoa, alkoholia ja nesteitä, joita käytetään korkeassa lämpötilassa, kuin mitä hartsipohjaisilla hydrofobointiaineilla saadaan. Siten alkyyliketeneidimeerejä (AKD) käytetään usein nestekartongin saamiseksi maitohappokestäväksi. 25 Esimerkkejä muista selluloosareaktiivisista hydrofobointiaineista ovat alkenyyliimeripihkahappoanhydridit (ASA), karbamoyylikloridi ja steariinihappoanhydridi. Erityisen suositeltavaa on käyttää AKD:tä tai ASA:ta tai näiden yhdistelmää.

30 Lisätyn tavanomaisen hydrofobointiaineen määrä voi olla välillä noin 0,1 - noin 15 kg/tonni aktiiviaineena ja kuivista kuiduista ja mahdollisesta täyteaineesta laskettuna. Sopivasti määrä on alueella 0,2 - 10 kg/tonni kuivista 35 kuiduista ja mahdollisesta täyteaineesta laskettuna. Hydrofobisen zeoliitin määrä suhteessa tavanomaisen hydrofobointiaineen määrään voi olla välillä noin 0,003 - noin 500,

sopivasti välillä 0,01 - 250 ja suositeltavasti välillä 0,02 - 50.

5 Tavanomaisia hydrofobointiaineita hydrofobisen zeoliitin kanssa yhdistelmänä käytettäessä voi lisäys tapahtua vapaa-
valintaisessa järjestyksessä. Nesteen läpäisy nopeus tulee
kuitenkin pienemmäksi, jos zeoliitti lisätään ennen ta-
vanomaista hydrofobointiainetta. Hyvä hydrofobointivaikutus
10 saadaan myös, jos tavanomainen hydrofobointiaine ja zeo-
liitti sekoitetaan toisiinsa ennen kuitususpensioon lisää-
mistä.

Zeoliittilisäyksen saannon parantamiseksi tapahtuu rainaa-
minen ja suotautus sopivasti retentioaineen läsnäollessa.
15 Tällaiset retentioaineet ovat ennestään paperinvalmistuk-
sessa tunnettuja. Sopivia yhdisteitä ovat polysakkaridit
kuten tärkkelys, selluloosajohdannaiset ja guarkumi tai
synteettisesti valmistetut homopolymeerit kuten polyakryy-
liamidi (PAM), polyamidiamiini (PAA), polydiallyylidimetyy-
20 liammoniumkloridi (poly-DADMAC), polyeteeni-imiini (PEI) ja
polyeteenioksidi (PEO) tai näiden sekapolymeerit. Lisäämäl-
lä tyyppä sisältäviä ryhmiä tai kovalenttisesti sitoutuneia
fosforiryhmiä voidaan vahvistaa retentioaineiden ka-
tionista ja vastaavasti anionista luonnetta. Menetelmät
25 tällaisten ryhmien lisäämiseksi ovat alan ammattimiehen
hyvin tuntemia. Keksinnön menetelmässä on osoittautunut
erityisen sopivaksi käyttää kationisia retentioaineita
kuten tärkkelystä, PAM:ia, PEI:tä tai näiden yhdistelmiä,
koska näin saavutetaan mm. hyvä retentio.

30 Lisätyn retentioaineen määrä voi olla välillä noin 0,01 -
noin 20 kg/tonni kuivista kuiduista ja mahdollisesta täyte-
aineesta laskettuna. Sopivasti määrä on välillä 0,02 - 10
kg/tonni kuivista kuiduista ja mahdollisesta täyteaineesta
35 laskettuna.

Käytettäessä retentioaineita yhdistelmänä hydrofobisen zeo-

- liitin kanssa voi lisäys tapahtua vapaavalintaisessa järjesteyksessä. Hydrofobointivaikutuksesta tulee kuitenkin parempi, jos zeoliitti lisätään ennen retentioainetta, jolloin sen zeoliitin määrä kasvaa, joka jää jäljelle paperin rakenteeseen, ja samalla saadun paperin hydrofobinen luonne paranee. Hyvä hydrofobinen vaikutus saadaan myös, jos retentioaine ja zeoliitti sekoitetaan toisiinsa ennen kuitususpensioon lisäämistä.
- 10 Valmistettaessa hydrofoboitua paperia keksinnön mukaisesti voidaan retentiota ja suotautusta parantaa jo aikaisemminkin paperinvalmistuksessa käytettyjen anionisten epäorgaanisten kolloidien läsnäolon avulla. Kolloidit lisätään dispersioina (sooleina), jotka pinnan ja tilavuuden suuresta suhteesta johtuen eivät sedimentoidu. Näiden kolloidisten epäorgaanisten hiukkasten ominaispinta on sopivasti yli noin 50m²/g. Esimerkkejä tällaisista epäorgaanisista kolloideista ovat bentoniitti, montmorillonitti, titanyylisulfaattisoolit, alumiinioksidisoolit, silikasoolit, 15 alumiinimodifioidut silikasoolit ja alumiinisilikaattisoolit. Epäorgaaniset kolloidit ovat sopivasti silikapohjaisia sooleja. Erityisen sopivia silikapohjaisia sooleja ovat ne alumiinipitoiset silikasoolit, joita on kuvattu EP-patentissa 185 068, joka siten otetaan tähän viitteenä mukaan.
- 20 Silikapohjaisissa sooleissa on suositeltavasti ainakin yksi alumiinipitoinen pintakerros, jolloin soolit kestävät koko sen pH-alueen, jota keksinnön menetelmässä voidaan käyttää.
- Kolloidisten silikahiukkasten ominaispinta on sopivasti 30 välillä noin 50 - noin 1000 m²/g ja hiukkaskko välillä noin 1 - noin 20 nm. Edelliset vaatimukset täyttävät silikapohjaiset soolit ovat kaupallisesti saatavia, esim. Eka Nobel AB:ltä Ruotsista.
- 35 Sopivat soolit voivat perustua myös polypiihappoon, mikä tarkoittaa, että piihappo on hyvin pieninä hiukkasina (suuruusluokaltaan 1 nm), joilla on hyvin suuri ominaispin-

ta (ainakin yli 1000 m²/g ja aina 1700 m²/g asti) ja tietty mikrogeelinmuodostus. Tällaisia sooleja on kuvattu australialaisessa patentissa 598,416.

5 Keksinnön mukaista paperia valmistettaessa voi suotautus tapahtua myös kationisten epäorgaanisten kolloidien läsnäollessa, joita jo aikaisemmin on käytetty paperinvalmistuksessa. Tällaisia kolloideja voidaan valmistaa kolloidisen silikan kaupallisista sooleista tai silikasooleistä, jotka
10 muodostuvat polymeerisesta piihaposta, joka on valmistettu hapottamalla alkalimetallisilikaattia. Tällaisia kolloideja on kuvattu PCT-hakemuksessa WO 89/00062, joka siten otetaan tähän viitteenä mukaan.

15 Lisätyn anionisen tai kationisen epäorgaanisen kolloidin määrä voi olla välillä noin 0,05 - noin 30 kg/tonni kuivista kuiduista ja mahdollisesta täyteaineesta laskettuna. Sopivasti määrä on välillä 0,1 - 15 kg/tonni kuivista kuiduista ja mahdollisesta täyteaineesta laskettuna.

20 Jos kuitususpensioon lisätään retentioaineen lisäksi myös anionista tai kationista epäorgaanista kolloidia, on sopivaa, että zeoliitti lisätään ennen sekä retentioainetta että kolloidia. Suositeltavasti lisätään ensin zeoliitti,
25 sen jälkeen retentioaine ja lopuksi kolloidi, jolloin suotautuminen ja retentio paranee huomattavasti.

 Nelikomponenttijärjestelmässä on suositeltava lisäysjärjestys zeoliitti, tavanomainen hydrofobointiaine, retentioaine
30 ja epäorgaaninen kolloidi.

 Valmistettaessa hydrofoboitua paperia keksinnön mukaisesti voidaan retentiota ja suotautumista edelleen parantaa yhden tai useamman alumiiniyhdisteen läsnäolon avulla, jotka jo
35 aikaisemmin ovat paperinvalmistuksessa tunnettuja. Suotautuskyvyn parantuessa voidaan paperikoneen nopeutta nostaa ja tarvittavaa kuivatuskapasiteettia pienentää. Tässä

keksinnössä käytettäväksi sopivat alumiiniyhdisteet ovat sellaisia, jotka voidaan hydrolysoida kuitususpensiossa kationisiksi alumiinihydroksidikomplekseiksi. Parantunut retentio ja suotautus saavutetaan sitten yhteisvaikutuksella kuitujen anionisten ryhmien ja muiden paperikemikaalien kanssa. Erilaisten alumiiniyhdisteiden mahdollisuus hydrolysoitua tällaisiksi kationisiksi komplekseiksi riippuu ensi sijassa kuitususpension pH:sta. Kuitususpensioissa, joiden pH ennen lisäystä on välillä noin 3,5 - noin 7, on erityisen sopivaa käyttää aluminaatteja kuten natriumaluminaattia tai kaliumaluminaattia. Kuitususpensioissa, joiden pH ennen lisäystä on välillä noin 6 - noin 10, ovat aluna, alumiinikloridi, alumiininitraatti ja polyalumiiniyhdisteet erityisen sopivia alumiiniyhdisteitä. Polyalumiiniyhdisteillä on erityisen voimakas ja stabiili kationinen varaus tällä korkealla pH-välillä. Sen vuoksi on suositeltavaa käyttää polyalumiiniyhdistettä alumiiniyhdisteenä neutraaleissa tai alkalisissa oloissa.

Esimerkkeinä sopivista yhdisteistä voidaan mainita polyalumiiniyhdisteet, joilla on yleinen kaava



jossa

X on negatiivinen ioni kuten Cl^- , $1/2 \text{SO}_4^{2-}$,
 NO_3^- tai CH_3COO^- ,
 ja n ja m ovat positiivisia kokonaislukuja siten, että $3n-m$ on suurempi kuin 0.

Suosittelavasti X on Cl^- , ja tällaiset polyalumiiniyhdisteet tunnetaan polyalumiiniklorideina (engl. PAC).

Eräs esimerkki kaupallisesti saatavasta polyalumiiniyhdisteestä on Ekoflock, jota valmistaa ja myy Eka Nobel AB Ruotsissa.

Kationisen kompleksin varaukseen vaikuttaa kuitususpension pH:n lisäksi myös aika alumiiniyhdisteiden lisäyksestä rainaukseen ja suotautukseen. Ajan kasvaessa pienenee

varausvoimakkuus, mikä pienentää hienofraktioiden ja paperikemikaalien retentiota ja vähäisemmässä määrin suotautusta. Sen vuoksi on sopivaa, että alumiiniyhdisteen viipymäaika kuitususpensiossa on alle noin 5 minuuttia lisäyksestä
 5 suspension rainaukseen ja suotautukseen.

Lisätyn alumiiniyhdisteen määrä voi olla alle noin 5 kg/tonni Al_2O_3 :na ja kuivista kuiduista ja mahdollisesta täyteaineesta laskettuna. Sopivasti alumiiniyhdisteen määrä
 10 on välillä 0,01 - 2 kg/tonni Al_2O_3 :na ja kuivista kuiduista ja mahdollisesta täyteaineesta laskettuna.

Lisätyllä zeoliitilla on paperia hydrofoboivan vaikutuksen lisäksi myös puhdistava vaikutus kiertoveteen, jota käytetään lignoselluloosapitoisten kuitujen ja paperikemikaalien
 15 suspensoimiseen. Tällöin on zeoliitin lisäysajalla ratkaiseva merkitys sille, mistä vaikutuksesta tulee dominoiva. Mitä pitemmän aikaa hydrofobinen zeoliitti viipyy lignoselluloosapitoisten kuitujen ja mahdollisten paperikemikaalien
 20 suspensiossa, sitä suurempi osuus liuenneista kemiallisista aineista adsorboituu zeoliittihiukkasten pinnalle. Koska zeoliittihiukkaset absorboituvat paperin rakenteeseen, tulee ei-toivotun aineksen pitoisuus kiertovedessä laske-
 25 maan. Hyvän hydrofobointivaikutuksen aikaansaamiseksi keksinnön mukaisesti lisätään zeoliitti sopivasti vähemmän kuin 20 minuuttia ennen kuin lignoselluloosapitoisten kuitujen suspensio rainataan ja suotautetaan. Suositeltavasti zeoliitti lisätään vähemmän kuin 5 minuuttia ennen suspension rainausta ja suotautusta. Edelleen on suositel-
 30 tavaa, että zeoliitti lisätään konekyyppiin tai putkijärjestelmään konekyyppistä perälaatikkoon pumppauksen, ilmanpoiston tai seulonnan yhteydessä. Zeoliitti lisätään suositeltavasti välittömästi ennen paperikoneen perälaatikkoa, esim. sen sekoituspumpun yhteydessä, jossa kiertovesi
 35 sekoitetaan sulppuun ennen seoksen johtamista edelleen perälaatikkoon.

Keksinnön mukaisesti on osoittautunut sopivaksi käyttää hydrofobista zeoliittia hydrofoboidun paperin valmistukseen. Hydrofobinen zeoliitti on tällöin sopivasti pentasilityyppistä ja suositeltavasti ZSM-5. Hydrofoboitu paperi on sopivasti kiinteille tai juokseville elintarvikkeille tarkoitettu kartonki, hienopaperi tai kraftlaineri. Hydrofobista zeoliittia sisältävää hydrofoboitua paperia käytetään sopivasti pakkausmateriaaleissa. Pakkausmateriaali muodostuu yhdestä tai useammasta paperi-, pahvi-, kartonki- tai muovikerroksesta tai näiden yhdistelmästä, joka on tarkoitettu sisältämään kiinteitä tai juoksevia elintarvikkeita, lääkeaineita tai tupakkatavaroita. Hydrofobista zeoliittia sisältävää hydrofobista paperia käytetään suositeltavasti kartonkipakkausmateriaaleissa, jotka mahdollisesti on päällystetty yhdellä tai useammalla muovikerroksella, ja jotka on tarkoitettu juoksevien elintarvikkeiden kuten maidon tai mehun säilytykseen.

Keksintöä voidaan edullisesti hyödyntää myös hienopaperin valmistuksessa. Näitä laatuja valmistettaessa on hydrofobointiaste tärkeä ominaisuus kontrolloitaessa nesteen tunkeutumista myöhemmissä päällystys- tai tärkkelyksen liimapuristintoiminnoissa. Normaalisti näissä toiminnoissa käytetään selluloosareaktiivisia hydrofobointiaineita. Tämän tyyppisten hydrofobointiaineiden eräänä haittana on se, että niiden reaktioaika on liian pitkä riittävän hydrofoboitumisen aikaansaamiseksi ennen liimapuristinta ja/tai päällystysyksikköä. Zeoliitin lisääminen sulppuun aikaansaa välittömän hydrofobointivaikutuksen, minkä ansiosta saavutetaan nesteen tunkeutumisen parantunut kontrolli. Hydrofobisia zeoliitteja voidaan edullisesti käyttää myös opasiteetin parantamiseen tiettyjen paperilaatujen yhteydessä. Opasiteetti eli läpikuultamattomuus tarjoaa mahdollisuuden visuaalisesti peittää musta painojälki allaolevalla paperilla tai saman paperin takapinnalla. Esimerkkejä paperilaaduista, jotka asettavat suuria vaatimuksia opasiteetille, ovat hienopaperi, hyvälaatuinen sanomalehtipaperi ja

aikakauslehtipaperi.

Keksintöä voidaan edullisesti käyttää hyväksi myös kraf-
lainerin valmistuksessa, joka on voimapaperia, joka on
5 valmistettu 100% suursaantosulfaattimassasta. Käyttämällä
hydrofobointiaineena zeoliittia voidaan liuenneen aineen
pitoisuuksia kiertovedessä vähentää huomattavasti, jolloin
voidaan käyttää myös selluloosareaktiivisia hydrofobointi-
aineita.

10

Tässä keksinnössä tarkoitetaan paperilla satunnaisesti
jakautuneista lignoselluloosapitoisista kuiduista muodos-
tettuja raina- tai arkkimuotoisia tuotteita, jotka voivat
sisältää myös kemiallisesti aktiiveja tai suhteellisen
15 passiivisia paperikemikaaleja. Keksinnössä paperi tarkoit-
taa sekä paperia, pahvia, kartonkia että massaa. Paperilla
ja pahvilla tarkoitetaan tällöin raina- tai arkkimaisia
tuotteita, joiden neliömassat ovat vastaavasti alle ja yli
noin 225 g/m². Kartonki on taivutusjäykkää paperia tai
20 ohutta pahvia, joka käsittää yhden tai useampia kerroksia
lignoselluloosapitoisia kuituja, jotka on puristettu yhteen
märkänä. Kartonkikerrokset voivat muodostua samanlaisista
kuiduista, tai tavallisemmin siten, että sisäkerrokset
muodostuvat huonommista kuiduista ja pintakerrokset parem-
25 pilaatuisista kuiduista. Huonommilla kuiduilla tarkoitetaan
tässä yhteydessä mekaanisesti valmistettuja kuituja tai
uusio- tai kierrätyskuituja, kun taas parempilaatuisilla
kuiduilla tarkoitetaan kemiallisia kuituja. Esim. nestekar-
tongeissa on tavallista, että keskikerros on kemitermome-
30 kaanista massaa (CTMP), kun taas päällys- ja pohjakerrokset
ovat valkaistua tai valkaiseamatonta sulfaattimassaa. Arkki-
ja rainamuotoiset rainakuivatut massat ja hiutalekuivatut
massat on sulputuksen jälkeen tarkoitettu paperin, pahvin
tai kartongin valmistukseen. Tämän keksinnön mukainen
35 hydrofoboitu paperi on sopivasti paperia, pahvia, kartonkia
tai massaa, jonka neliömassa on alle noin 700 g/m², suosi-
teltavasti alueella 35 - 500 g/m². Keksintö ei koske

revinnäismassaa, joka on tarkoitettu fluffin kuivarevintään, tuotteen, joka muodostuu sitoutumattomista massakuiduista ja kuituflokeista.

- 5 Lignoselluloosapitoisilla kuiduilla tarkoitetaan lehti- ja/tai havupuukuituja, jotka on irrotettu kemiallisella ja/tai mekaanisella käsittelyllä, tai kierrätyskuituja. Esimerkkinä kemiallisesta käsittelystä on keitto sulfaatti-, sulfiitti-, sooda- tai organosolvmenetelmällä. Esimerkkinä mekaanisesta käsittelystä on hakkeen hierto levyjauhimesta ja runkojen hionta hiomossa, jolloin saadaan vastaavasti hierrettä (RMP) ja hioketta (SGW). Esi-imeyttämällä hake kemikaaleilla ja/tai hiertämällä korotetussa lämpötilassa saadaan termomekaanista massaa (TMP), kemime-
- 10 kaanista massaa (CMP) tai kemitermomekaanista massaa (CTMP). Mekaanisella hiomokäsittelyllä paineen alaisena saadaan painehioketta (PGW). Kuidut voidaan irrottaa myös edellisiä kemiallisia ja mekaanisia menetelmiä modifioimalla. Sopivasti kuidut on irrotettu mekaanisella käsittelyllä tai ne ovat kierrätyskuituja. Erityisen suositeltavaa on käyttää mekaanisesti irrotettuja neitsytkuituja ja erityisen suositeltavia ovat levyjauhimesta irrotetut kuidut.
- 15
- 20

- Seuraavaksi keksintöä ja sen etuja kuvataan tarkemmin suoritus-esimerkeillä, jotka on tarkoitettu pelkästään havainnollistamaan keksintöä sitä millään tavoin rajoittamatta. Selityksessä, vaatimuksissa ja esimerkeissä ilmoitetut osat ja prosentit tarkoittavat paino-osia ja painoprosentteja, ellei muuta ole mainittu.
- 25

- 30 Esimerkkien hydrofobisena zeoliittina on ZSM-5-tyyppi, valmistaja Eka Nobel AB. SiO_2 :n ja Al_2O_3 :n välinen moolisuhde tetraedrisessä koordinaatiossa oli 32 ja jäljelle jäänyt butanolipitoisuus 0,14 painoprosenttia.

- 35 Tavanomaisena hydrofobointiaineena on esimerkeissä alkyylidiketeenidimeeri (AKD), jonka alkyylidiketeenidimeeripitoisuus

on 14% ja kuivapitoisuus 18,8%. Esimerkissä 1 kuvataan myös kaksi koetta sen tyyppisellä AKD:llä, joka sisältää 21,6% alkyyliketeenidimeerejä ja jonka kuivapitoisuus on 28%.

- 5 Esimerkkien retentioaineena on kationinen tärkkelys, jonka tyypipitoisten ryhmien pitoisuus on 0,35% ja kuivapitoisuus 84,9%.

- 10 Esimerkkien anioninen epäorgaaninen kolloidi on silikapohjainen sooli, jota Eka Nobel AB myy kauppanimellä BMA-0, ja jonka ominaispinta on 500 m²/g ja keskihiukkaskoko 5 nm.

- Hydrofobointivaikutus paperiin määritettiin esimerkeissä mittaamalla reunatunkeutuminen Wick-indeksimenetelmällä ja
15 Cobb-menetelmällä, jotka molemmat ovat standardimenetelmiä paperin nestetunkeutumisen määrittämiseksi. Wick-indeksimenetelmään kuuluu reunan upottaminen 30%:seen vetyperoksidiliuokseen vakioajaksi, minkä jälkeen mitataan painon lisäys. Cobb-menetelmään kuuluu, että paperille sijoitetaan
20 korkeudeltaan ja pohjapinnaltaan vakio vesipylväs 45 sekunnin ajaksi, minkä jälkeen mitataan painon lisäys. Pienempi arvo sekä Cobb- että Wick-indeksimenetelmässä tarkoittaa siten pienempää vedentunkeutumisnopeutta.

- 25 Zeoliitin retentioasteen mittana on käytetty tuhkapitoisuutta. Tuhkapitoisuus määritettiin tuhkaamalla 900°C:ssa 90 minuutin ajan, minkä jälkeen jäännös punnittiin.

Esimerkki 1

- 30 Taulukossa 1 on esitetty hydrofobointikokeiden tulokset, joissa havupuu-CTMP-massakuituja sisältävään kuitususpensioon on lisätty hydrofobista zeoliittia 1,5 kg/tonni massaa. Massakonsentraatio oli 0,5 painoprosenttia, ja kuitususpension pH:ksi säädettiin H₂SO₄:llä 7,1. Zeoliitin
35 jälkeen lisättiin 1 ja vastaavasti 3 kg alkyyliketeenidimeeriä/tonni massaa 0,5%:sena liuoksena ja sen jälkeen 8 kg kationista tärkkelystä/tonni massaa 2,0%:sena liuoksena, ja

lopuksi 2 kg anionista silikapohjaista soolia/tonni massaa 1,0%:sena liuoksena. Paperiarkit valmistettiin suomalaisella arkkikehyksellä neliömassaan 150 g/m², minkä jälkeen ne valutettiin ja puristettiin. Arkkeja kuivattiin pyörivällä rummulla 105°C:ssa 5 minuuttia ja ne kovetettiin 120°C:ssa 15 minuutin aikana. Vertailua varten suoritettiin myös koe ilman zeoliittia ja alkyyliketeenidimeeriä (koe no. 1). Lisäksi kokeissa 7 ja 8 on kokeissa 1-6 käytetyt alkyyliketeenidimeerit korvattu kuivapitoisuudeltaan korkeammilla alkyyliketeenidimeereillä. Kokeessa 9 on ennen zeoliittia lisätty 1,5 kg alunaa/tonni kuivaa massaa. Tässä pH säädettiin bikarbonaatilla, minkä jälkeen lisättiin 4 kg tärkkelystä ja 1 kg silikapohjaista soolia/tonni massaa, ts. puolet määrästä verrattuna kokeisiin 1-8.

15

TAULUKKO I

Koe no.	AKD kg/tn	Zeol. kg/tn	Cobb ₆₀	Wickind. kg/m ²	Tuhkapit %
1	0	0	---	12,3	1,5
20 2	0	1,5	---	10,4	1,6
3	1	0	---	10,6	1,4
4	1	1,5	---	10,0	1,6
5	3	0	29,9	8,2	1,5
6	3	1,5	25,8	6,1	1,5
25 7	3	0	40,1	10,0	1,3
8	3	1,5	29,8	7,8	1,6
9	3	1,5	24,5	7,3	1,8

Taulukosta käy ilmi, että reunatunkeutuminen pienenee, kun valmiissa paperissa on hydrofobista zeoliittia.

Esimerkki 2

Taulukossa II on esitetty hydrofobointikokeiden tulokset, joissa CTMP-massasta muodostettuun kuitususpensioon on lisätty hydrofobista zeoliittia 1,5 ja vastaavasti 8 kg/tonni massaa. Massan konsentraatio oli 0,5 painoprosenttia ja kuitususpension pH säädettiin hapolla 7,5:een. 5

sekuntia zeoliittilisäyksen jälkeen lisättiin 1, 3 ja vastaavasti 5 kg alkyyliketeneidimeerejä/tonni massaa 1%:sena liuoksena. Vielä kymmenen sekuntia myöhemmin lisättiin 8 kg tärkkelystä/tonni massaa 0,5%:sena liuoksena ja

5 30 sekuntia sen jälkeen 2 kg silikapohjaista soolia/tonni massaa, samoin 0,5%:sena liuoksena. Vielä 15 sekunnin jälkeen valmistettiin neliömassaltaan 150 g/m²:n paperiarkkeja dynaamisessa (ranskalaisessa) arkkikehyksessä, minkä jälkeen ne kuivattin ilmastointihuoneessa yön yli ja kovetettiin 120°C:ssa 12 minuutin ajan. Vertailua varten suoritettiin myös koe (koe no. 1) ilman zeoliittia ja alkyyliketeneidimeerejä. Lisäksi suoritettiin koe, jossa zeoliitti lisättiin 5 minuuttia ennen alkyyliketeneidimeerejä (koe 9) ja vastaavasti jossa alkyyliketeneidimeerit lisättiin 5

10 15 minuuttia ennen zeoliittia (koe 10).

TAULUKKO II

	Koe	Zeoliitti	AKD	Wickindeksi	Tuhkapitois.
	no.	kg/tn	kg/tn	kg/m ²	%
20	1	0	1	ääretön	0,7
	2	0	1	10,8	0,7
	3	0	5	3,3	0,7
	4	1,5	1	8,4	0,8
	5	1,5	5	3,2	0,8
25	6	8,0	1	6,7	1,3
	7	8,0	3	2,7	1,4
	8	8,0	5	2,6	1,3
	9	1,5	3	2,9	0,8
	10	1,5	3	3,4	0,7

30

Taulukosta käy ilmi, että reunatunkeutuminen pienenee hydrofobisen zeoliitin pitoisuuden kasvaessa. Vertailu kokeiden 9 ja 10 välillä osoittaa, että zeoliitin lisääminen ennen alkyyliketeneidimeerejä antaa paremman hydrofobointitehon kuin päinvastainen lisäysjärjestys.

35

Patenttivaatimukset

1. Lignoselluloosapitoisista kuiduista muodostettu hydrofoboitu paperi, tunnettu siitä, että paperi sisältää hydrofobista zeoliittia, jonka hydrofobisuudelle on tunnusomaista alle noin 0,5 painoprosentin jäljelläoleva butanolipitoisuus.
2. Vaatimuksen 1 mukainen hydrofoboitu paperi, tunnettu siitä, että zeoliitin hydrofobisuudelle on tunnusomaista 0,001 - 0,3 painoprosentin välillä oleva jäljelläoleva butanolipitoisuus.
3. Vaatimuksen 1 mukainen hydrofoboitu paperi, tunnettu siitä, että zeoliitin SiO_2 :n ja Al_2O_3 :n välinen moolisuhde tetraedrisessä koordinaatiossa on ainakin noin 10:1.
4. Vaatimuksien 1, 2 tai 3 mukainen hydrofoboitu paperi, tunnettu siitä, että zeoliitti on pentasiilittyypistä.
5. Vaatimuksien 1, 2, 3, 4 tai 5 mukainen hydrofoboitu paperi, tunnettu siitä, että zeoliitin määrä on välillä noin 0,05 - noin 50 kg/tonni kuivia kuituja ja mahdollista täyteainetta.
6. Vaatimuksen 1 mukainen hydrofoboitu paperi, tunnettu siitä, että paperi sisältää tavanomaista hydrofobointiainetta.
7. Vaatimuksen 1 mukainen hydrofoboitu paperi, tunnettu siitä, että lignoselluloosapitoiset kuidut ovat kierrätyskuituja tai että ne on irrotettu mekaanisella menetelmällä.
8. Menetelmä hydrofoboidun paperin valmistamiseksi rainaamalla ja suotauttamalla lignoselluloosapitoisten kuitujen suspensio, tunnettu siitä, että suotautus tapahtuu hydrofobisen zeoliitin läsnäollessa, jonka hydrofobisuudelle on

tunnusomaista alle noin 0,5 painoprosentin jäljelläoleva butanolipitoisuus.

5 9. Vaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että zeoliitin hydrofobisuudelle on tunnusomaista 0,001 - 0,3 painoprosentin välillä oleva jäljelläoleva butanolipitoisuus.

10 10. Vaatimuksien 8 tai 9 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että zeoliitin SiO_2 :n ja Al_2O_3 :n välinen moolisuhde tetraedrisessä koordinaatiossa on ainakin noin 10:1.

15 11. Vaatimuksien 8, 9 tai 10 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että lisätyn zeoliitin määrä on välillä noin 0,05 - noin 50 kg/tonni kuivia kuituja ja mahdollista täyteainetta.

20 12. Vaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että suotautus tapahtuu tavanomaisen hydrofobointiaineen läsnäollessa.

25 13. Vaatimuksen 12 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että tavanomainen hydrofobointiaine on alkyyliketteenidimeeri (AKD), alkenyyliimeripihkahappoanhydridi (ASA) tai näiden yhdistelmä.

30 14. Vaatimuksien 12 tai 13 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että zeoliitti lisätään dispersiona, joka sisältää tavanomaista hydrofobointiainetta.

15. Vaatimuksien 12 tai 13 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että zeoliitti lisätään ennen tavanomaista hydrofobointiainetta.

35 16. Vaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että zeoliitti lisätään välittömästi ennen paperikoneen peräläättikkoa.

17. Hydrofobisen zeoliitin käyttö hydrofoboidun paperin valmistukseen, jolloin zeoliitin hydrofobisuudelle on tunnusomaista alle noin 0,5 painoprosentin jäljelläoleva butanolipitoisuus.

5

18. Hydrofobista zeoliittia sisältävän hydrofoboidun paperin käyttö pakkausmateriaalissa, jolloin zeoliitin hydrofobisuudelle on tunnusomaista alle noin 0,5 painoprosentin jäljelläoleva butanolipitoisuus.