



F1000100196B



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT

(10) **FI 100196 B**

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 15.10.97

(51) Kv.lk.6 - Int.cl.6

D 21H 17/70, 17/69

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 920287

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 23.01.92

(24) Alkupäivä - Löpdag 24.07.90

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 23.01.92

(86) Kv. hakemus - Int. ansökan PCT/US90/04138

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

24.07.89 US 384992 P

(73) Haltija - Innehavare

1. **The Board of Regents of the University of Washington**, 3755 University Way N.E., Seattle, WA 98195, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Allan, G. Graham**, 18411 60th Place N.E., Seattle, WA 98155, USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: **Kolster Oy Ab**, Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Täyteaineen lisääminen ei-kuivuneiden massakuitujen soluseinämään
Tillsättning av fyllmedel i cellväggen hos icketorkade massafibrer

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee täytettyä paperikoostumusta, joka muodostuu selluloosaensiökuiduista ja täyteaineista, tunnettu siitä, että selluloosakuituja ei ole kertaakaan kuivattu ja täyteainemateriaalina on liukene-maton sakka, joka muodostuu in situ ei koskaan kuivattujen selluloosamassakuitujen soluseinämässä. Täytetylle paperikoostumukselle on ominaista parantuneet lujuusominaisuudet verrattuna vastaavaan tavanomaisesti täytettyyn paperikoostumukseen, joka sisältää saman määrän samaa täyteainemateriaalia. Keksintö koskee myös menetelmää täytetyn paperin valmistamiseksi ei koskaan kuivatusta massakuiduista ja täyteaineesta, joka muodostuu liukene-mattomasta, kuitujen soluseinämään in situ saostetusta sakasta. Menetelmässä ei koskaan kuivatut massakuidut upotetaan ensin ensimmäiseen liuokseen, joka sisältää liukoista suolaa tai suoloja, massakuidut

erotetaan ensimmäisestä liuoksesta suodattamalla ja ei koskaan kuivatut massakuidut, joiden huokosissa on ensimmäistä liuosta, upotetaan uudelleen toiseen liuokseen, joka sisältää liukoista suolaa tai suoloja, jotka eroavat ensimmäisen liuoksen liukoisesta suolasta tai suoloista ja jotka pystyvät muodostamaan liukenemattoman sakan ensimmäisen liuoksen suolan tai suolojen kanssa. Täytetty, ei koskaan kuivatut massakuidut erotetaan suodattamalla ja pestään ja käytetään joko täytettyjen paperituotteiden valmistamiseksi tai kuivataan täytetyiksi massakuiduiksi käytettäväksi myöhemmin paperinvalmistuksessa.

Uppfinningen avser en fylld papperskomposition, vilken omfattar intakta cellulosafibrer och fyllmedel, varvid cellulosafibrerna ursprungligen aldrig torkats och varvid fyllmaterialet utgörs av en olöslig fällning, vilken bildats in situ inne i cellväggarna av de aldrig torkade cellulosamassafibrerna. Den fyllda papperskompositionen utmärks av att den har ökade slitlängdsegenskaper i förhållande till en motsvarande, på sedvanligt sätt fylld papperskomposition, vilken innehåller samma mängd av samma fyllmaterial. Uppfinningen avser även ett förfarande för framställning av fyllt papper under användning av aldrig torkade massafibrer och fyllmedel som omfattar en olöslig fällning, vilken utfälls in situ inne i fibrernas cellväggar. Enligt förfarandet nedsänks de aldrig torkade massafibrerna först i en första lösning, vilken innehåller ett eller flera lösliga salter, massafibrerna filtreras från den första lösningen och de aldrig torkade massafibrerna, vilka innehåller den första lösningen i sina porer, åternedsänks i en andra lösning, varvid den andra lösningen omfattar ett eller flera lösliga salter, vilka är olika salterna i den första lösningen och förmår bilda en olöslig fällning med saltet eller salterna i den första lösningen. De fyllda, aldrig torkade massafibrerna filtreras och tvättas och används antingen för bildande av fyllda pappersprodukter, eller torkas till fyllda massafibrer för senare användning vid pappersframställning.

Täyteaineen lisääminen ei-kuivuneiden massakuitujen soluseinämään

Keksinnön tekniikan ala

5 Tämä keksintö koskee täytettyä paperikoostumusta, jossa täyteaineena on liukenematon sakka, joka pääasiassa on sijoittunut ei koskaan kuivattujen sellumassakuitujen soluseinämään. Solujen seinämiin sijoittuneen täyteaineen ansiosta saadaan täytetty paperikoostumus, jonka lujuus on
10 parempi kuin vastaavan tavanomaisesti täytetyn paperin, joka sisältää saman määrän samaa täyteainetta.

 Käsiteltävänä oleva keksintö koskee myös menetelmää täytetyn paperikoostumuksen valmistamiseksi, jonka lujuus on parempi kuin tavanomaisesti täytetyn paperin, joka si-
15 sältää samaa täyteainemateriaalia samana pitoisuutena.

Keksinnön tausta

 Ensiömassan ja sen jalostamiseen tarvittavan energian kustannuskasvu on useimmille paperinvalmistajille tuttu ongelma. Lehtipuun käytön vauhdittuminen, suursaan-
20 tokeittoprosessien optimointi ja jatkuva siirtyminen alkaliiseen liimaukseen ovat vain muutamia esimerkkejä viime vuosien lukuisista yrityksistä ratkoa paperinvalmistukseen liittyviä ongelmia. Taloudellisesti käyttökelpoisin yritys on ollut massakuitujen korvaaminen halvemmilla täyteaine-
25 materiaaleilla. Runsaasti täyteaineita sisältäviä papereita on myös kutsuttu ultratuhkapitoiseksi paperiksi, kun täyteaineena on kalsiumkarbonaatti (CaCO_3). Ultratuhkapitoisen paperin suurimpana rajoituksena on kuitenkin kuitujen välisten sidosten heikkeneminen. Tämä johtaa paperin
30 lujuuden vähenemiseen.

 Paperinvalmistusprosesseissa käytetään usein täyteaineita tai opaakkeja pigmenttejä aikaansaamaan paperituotteessa määrättyjä edullisia ominaisuuksia ja vähentämään paperin raaka-ainekustannuksia. Täyteaineet voivat

parantaa opasiteettia, vaaleutta ja paino-ominaisuuksia. Täyteaineet ovat halvempia kuin sellukuidut ja ne voivat pienentää valmiin paperituotteen kokonaiskustannuksia. Lisäksi täyteaineet voidaan kuivata nopeammin kuin kuidut ja ne pienentävät energiankulutusta paperinvalmistusprosessin aikana.

Paperin opasiteetti on monasti lopullisessa käytössä välttämätön ominaisuus. Se on erityisen tärkeää painopapereissa, joissa on toivottavaa, että painojälki näkyy mahdollisimman vähän painetun arkin kääntöpuolella tai alla olevan arkin painojälki näkyy mahdollisimman vähän paperin läpi. Painatusta ja muita sovellutuksia varten on paperin myös omattava määrätty vaaleus tai valkoisuus. Monissa paperituotteissa voidaan optisten ominaisuuksien hyväksyttävä taso saavuttaa pelkästään massakuitujen avulla. Mutta muissa tuotteissa kuiduille ominaiset valonheijastusominaisuudet eivät riitä tyydyttämään kuluttajan tarpeita. Tällaisissa tapauksissa paperinvalmistaja lisää täyteainetta.

Täyteaine muodostuu hienojakoisesta, liukenemattomasta kiintoaineesta, joka tavallisesti on mineraaliperäinen, suspendoituna lietteeksi. Koska pinta-alan ja painon suhde (joskus taitekerroinkin) on hiukkasissa suuri, täyteainehiukkaset aikaansaavat valon heijastumisen paperissa ja parantavat siten sekä opasiteettia että vaaleutta. Täyteaineiden lisääminen paperimassaan parantaa paperin optisia ominaisuuksia ja parantaa lisäksi edullisesti sileyttä ja painettavuutta. Korvaamalla kuitu halvalla täyteaineella voidaan lisäksi pienentää paperinvalmistuskustannuksia. Mutta täyteaineiden lisäämiseen liittyy eräitä lisäongelmia.

Yhtenä täyteaineen lisäykseen liittyvänä ongelmana on se, että paperin mekaaninen lujuus on pienempi kuin voisi odottaa kuormitetun kuidun ja kuormittamattoman kuidun suhteesta. Paperin mekaaninen lujuus voidaan ilmaista

puhkaisuindeksillä, repäisyindeksillä ja vetoindeksillä. Tämä selittyy tavallisesti siten, että osa täyteainehiukkasista joutuvat sulkeuksiin kuitujen väliin ja heikentävät siten kuitujen välisiä vetysidoksia. Paperin lujuus
5 johtuu pääasiallisesti vetysidoksista.

Täyteaineen käyttömäärällä on käytännössä yläraja. Paperin mekaaniset ominaisuudet riippuvat ensisijaisesti kuituelementtien välisistä vetysidoksista. Täyteaine kerääntyy kuitujen ulkopinnalle. Kerääntynyt täyteaine heikentää paperin lujuutta. Lisäksi on lisättävä retentioaineiden käyttömäärää estämään liiallinen pigmenttihukka paperin muodostavan viiran läpi. Niinpä täyteainepitoisuus rajoitetaan usein maksimimäärään n. 10 % tuhkaa.
10

On pyritty monin tavoin ratkaisemaan ongelmat, jotka johtuvat lujuuden heikentymisestä täyteainepitoisuuden kasvun myötä. Useimmat yritykset ovat käsittäneet täyteaineen pinnan modifioinnin, retentioaineiden käytön ja sidoksia lisäävien aineiden käytön. On käytetty esim. esiflokkuloituja kuituja ja täyteaineita parantamaan täyteaineiden retentiota ja pienentämään paperin lujuushukkaa. Karkeammat pigmentti- tai täyteainehiukkaset, jotka muodostuvat esiflokkulointiprosessissa, pidättyvät tehokkaammin kuin hienommat pigmenttihiukkaset. Tällä tavoin vaikutus kuitujen välisiin sidoksiin pienenee. Tämä vaikuttaa suotuisasti paperin lujuuteen. Mutta hiukkaskoon kasvaessa paperin opasiteetti huononee. Lisäksi esiflokkulointitekniikkaan liittyvät kustannussäästöt eivät ole merkitseviä ja jäävät muiden ongelmien varjoon.
15
20
25

Craig kuvaa US-patentissa 2 583 548 ("Craig") menetelmää pigmentoidun sellumassan valmistamiseksi saostamalla pigmentti "kuituihin ja niiden ympärille". Craigin mukaan lisätään kuivia sellukuituja yhden reaktantin, esim. kalsiumkloridin liuokseen ja suspensio työستetään mekaanisesti siten, että kuivat kuidut hyytelöityvät. Lisätään toinen reaktantti esim. natriumkarbonaatti, joka saostaa
30
35

hienot kiintoaine-, esim. kalsiumkarbonaattihiukkaset. Sitten kuidut pestään liukoisen sivutuotteen (natriumkloridin) poistamiseksi.

Craig-prosessiin liittyy huomattavia rajoituksia. 5 Täyteaineen läsnäolo kuitujen pinnalla ja kuitujen hyytelöiminen vaikuttavat haitallisesti paperin lujuuteen. Hyytelöidyt kuidut pilkkoutuvat niin pahoin, että sekä hienot kiintoainehiukkaset että hyytelöidyt kuidut muodostavat lietteen. Niinpä Craig-prosessi ei ole menestynyt kaupallisesti huolimatta siitä, että se julkistettiin noin 39 10 vuotta sitten.

Toinen tekniikka kuvataan US-patentissa 4 510 020. Tätä menetelmää on kutsuttu "kuituontelontäyttö" -menetelmäksi ja siinä asetetaan täyteainemateriaali suoraan 15 havupuumassakuitujen soluonteloihin. "Kuituontelotäytetty" massa valmistetaan sekoittamalla havupuumassaa voimakkaasti konsentroidussa täyteainesuspensiossa. Sekoitus pakottaa täyteaineen liikkumaan kuidun soluseinämässä olevien poikkisuuntaisten aukkosyvennyksien kautta onteloihin, 20 joissa täyteainemateriaali adsorboituu ontelon seinämiin. Kun ontelotäytettyjä massakuituja pestään tämän jälkeen, jäljelle jäänyt täyteaine poistuu nopeasti kuitujen ulkopinnalta, mutta vain hitaasti onteloista. Tämä johtaa täyteaineen lisääntyneeseen pidättymiseen onteloissa, mutta 25 poistaa kuitujen väliseen sitoutumiseen kohdistuvan esteen poistamalla kuituonteloiden ulkopuolisen täyteaineen. Tuloksena on parantunut paperinlujuus kuituihin jääneellä täyteainemäärällä. Ontelontäyttötekniikka toimii parhaiten kuivatuilla kuiduilla.

Ontelontäyttötekniikka ei kuitenkaan ole osoittautunut taloudellisesti tai kaupallisesti toteuttamiskelpoiseksi. Tekniikassa edellytetään suuria ja suhteellisen konsentroitujen täyteainesuspensioiden käsittelyä siten, että niitä sekoitetaan suurilla nopeuksilla pitkähköjä 35 aikoja. Ontelontäyttötekniikka edellyttää lisäksi suhteel-

lisen pienen hiukkaskoon omaavaa täyteainetta kuten titaanidioksidia, joka on kallis täyteainemateriaali. Lisäksi ontelontäyttötekniikka toimii vain kuivilla havupuukuiduilla, joissa on riittävästi aukkosyvennyksiä. Koska ontelot ovat avonaisia syvennysten kohdalla, täyteainetta voi kulkeutua pois samalla tavoin kuin ontelon täytyessä. Lisäksi soluseinämän huokokset eivät täyty ontelontäyttötekniikalla.

Niinpä tekniikan tasolla on tarvetta valmistaa taloudellisella tavalla suuren opasiteetin ja lujuuden omaavaa paperia käyttämällä mahdollisimman paljon täyteainemateriaalia ja pystyä käyttämään sellumassakuituja mistä tahansa lähteestä (esim. havupuista, lehtipuista ja yksivuotisista kasveista kuten sokeriruo'osta).

15 **Keksinnön yhteenveto**

Käsiteltävänä oleva keksintö koskee täytettyä paperikoostumusta, joka muodostuu vahingoittumattomista, ei koskaan kuivatusta sellukuiduista ja täyteaineesta siten, että vähintään 50 % täyteainemäärästä on ei koskaan kuivatujen sellukuitujen soluseinämän huokosissa. Täytetty paperikoostumus tunnetaan siitä, että sen lujuus on parantunut verrattuna vastaavaan tavanomaisesti täytettyyn paperiin, joka sisältää saman määrän samaa täyteainetta. Täyteaine muodostuu in situ liukenemattomana sakkana vesisysteemissä. Paperikoostumus voi lisäksi sisältää väriainetta siten, että väriaine on värillinen sakka, joka on muodostunut in situ ja joka toimii täyteainemateriaalina.

Täyteainemateriaalina toimivien liukenemattomien sakkojen esimerkkejä ovat kalsiumkarbonaatti, muut taulukossa 1 luetellut sakat sekä niiden seokset. Paperikoostumus valitaan ryhmästä valkaisematon voimapaperi, valkaistu voimapaperi, sulfiittimassasta (valkaistu ja valkaisematon) valmistettu painohienopaperi, kirjoitushienopaperi ja sanomalehtiohkopaperi.

Keksintö käsittää lisäksi menetelmän täytetyn paperin valmistamiseksi, jonka lähtömassana on ei koskaan kuivattu massa. Keksinnön mukainen menetelmä tunnetaan siitä, että dispergoidaan ei koskaan kuivattu massa ensimmäiseen liuokseen, jolloin ensimmäinen liuos sisältää suolaa tai suoloja, muodostamaan ensimmäinen dispersio; erotetaan massa suodattamalla ensimmäisestä dispersiosta ja dispergoidaan suodattamalla erotettu, ei koskaan kuivattu massa uudelleen toiseen liuokseen muodostamaan toinen dispersio, jolloin toinen liuos sisältää suolaa tai suoloja, jotka eroavat ensimmäisen liuoksen suolasta tai suoloista siten, että ensimmäisen liuoksen suolan tai suolojen ja toisen liuoksen suolan tai suolojen reagoidessa muodostuu liukenematon sakka, joka toimii täyteaineena ei koskaan kuivatun massan soluseinämän huokosissa. Tällä tavoin muodostuu täytettyjä massakuituja, jotka voidaan erottaa suodattamalla ja kuivata tai käyttää märkinä paperinvalmistukseen.

Paperi valmistetaan ammattimiehen tuntemien jatko-prosessausvaiheiden avulla. Massa voidaan käyttää kuivamattomana suoraan paperinvalmistuksessa tai kuivata täytetyiksi massakuiduiksi ja käyttää myöhemmin paperinvalmistuksessa.

Käsiteltävänä oleva keksintö käsittää täytetyn paperituotteen, joka on valmistettu täytetyistä, ei koskaan kuivatusta sellumassakuiduista siten, että täytetty paperi valmistetaan suoraan täytetystä, ei koskaan kuivatusta massasta tai valmistetaan täytetty, ei koskaan kuivattu massa, kuivataan se ja käytetään myöhemmin paperinvalmistuksessa. Keksinnön mukaisen menetelmän välttämättömät vaiheet ovat seuraavat:

1. Ei koskaan kuivattu massa upotetaan (tai dispergoidaan) ensimmäiseen liuokseen, jolloin ensimmäinen liuos sisältää liukoista suolaa tai suoloja.

2. Upotettu, ei koskaan kuivattu massa erotetaan suodattamalla ja suodattamalla erotettu, ei koskaan kuivattu massa dispergoidaan sitten uudelleen (tai upotetaan uudelleen) toiseen liuokseen, jolloin toinen liuos sisältää liukoista suolaa tai suoloja, jotka eroavat ensimmäisen liuoksen liukoisesta suolasta tai suoloista siten, että ensimmäisen liuoksen suolan tai suolojen ja toisen liuoksen suolan tai suolojen reagoidessa muodostuu in situ liukenematon sakka, joka toimii täyteaineena ei koskaan kuivattun massan soluseinämässä tai huokosissa, ja

3. Täytetty, ei koskaan kuivattu massa erotetaan suodattamalla ja kuivataan.

Paperi voidaan valmistaa suoraan tavanomaisin menetelmin täytetyistä, ei koskaan kuivatusta massakuiduista. Täytetty, ei koskaan kuivattu massa voidaan vaihtoehtoisesti kuivata ja käyttää myöhemmin paperinvalmistuksessa.

Toisessa suoritusmuodossa täytetyt, ei koskaan kuivatut massakuidut jauhetaan ei-kuivatussa tilassa täytön tai kertakuivauksen jälkeen. Jos jauhamaton, ei koskaan kuivattu massa kuivataan, paperinvalmistaja pystyy säätämään jauhatusprosessin spesifikaatioita paperinvalmistusoperaation aikana.

Ei koskaan kuivattu sellumassa voidaan saada havupuuista, lehtipuista, yksivuotisista kasveista kuten sokerriruo'osta (bagassista) ja niiden yhdistelmistä.

Käsiteltävänä oleva keksintö pystyy täyttämään ei koskaan kuivatujen massakuitujen soluseinämät tai soluseinämissä olevat huokokset sakkatyypisellä täyteainemateriaalilla saostamalla liukenemattomia täyteaineita ja pigmenttejä sisäisesti in situ. Ei koskaan kuivatut massakuidut ovat sikäli ainutlaatuisia, että niiden soluseinämässä on suhteellisen suurikokoisia huokosia. Nämä huokokset luhistuvat, kun massakuidut kuivataan, ja kostutettaessa kuivatut kuidut uudelleen ne eivät pysty täysin palautumaan ennalleen. Niinpä täyteainemateriaalia voidaan

saostaa optimaalisesti soluonteloa ympäröivään soluseinämään vain ennen kuitujen kuivaamista. Samalla tavoin täytettyjä kuituja, jotka on täytetty keksinnön mukaisen menetelmän mukaisesti ja kuivattu, ei voida täyttää uudelleen keksinnön mukaisen menetelmän avulla.

Ei koskaan kuivattujen puumassakuitujen soluseinämien huokokset täytetään täyteainemateriaaleilla kuten pigmenteillä ja opaakeilla sakoilla saostamalla täyteainemateriaali huokosiin. Tämä syrjäyttää huokosissa olevan nesteen. Täyteaineen ylimäärä poistetaan pesemällä kuitujen ulkopinnalta ja ei-merkitsevä määrä, mikäli lainkaan, materiaalia jää kuitujen onteloon. Koska ei koskaan kuivatut kuidut ovat rakenteeltaan onttoja putkia, kuiduilla on poikkeuksellinen suuri pinta-ala keiton jälkeen ja märkinä (eli ei koskaan kuivattuina) ne säilyttävät suuren pinta-alansa. Ei koskaan kuivattujen kuitujen sisässä olevaa suurta pinta-alaa on runsaasti tarjolla liukeneville suoloille, jotka saostetaan paperinvalmistustäyteaineina. Tämä säilyttää selluloosaulkokerrosten sitoutumiskyvyn vaikuttamatta muodostuneen paperin lujuuteen.

Piirustusten lyhyt kuvaus

Kuva 1a on pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva suurennettuna 2142 kertaa, jossa näkyy täytetyn, ei koskaan kuivatun massakuidun pinta. Kuidut on keksinnön mukaisen menetelmän mukaisesti täytetty liukenemattomalla NiCO_3 -sakitäyteaineella.

Kuva 1b on saatu elektronidispersioanalysoimalla (EDAX) täytetty kuitu. Kuvassa nähdään Ni-atomien sijainti ja jakauma kuidun soluseinämässä.

Kuvat 2a, 2b ja 2c ovat NiCO_3 -täytetyn, ei koskaan kuivatun massakuidun nikkelin EDAX-spektrejä (07-alue) ja ne käsittävät kuidun pinnan kuidun soluseinämän, ja vastaavasti kuituontelon. Täyteainetta esiintyi pääasiassa kuvassa 2b osoituksena soluseinämässä olevasta nikkelistä.

Kuvista 3 ja 4 ilmenee erilaisia täyteainemääriä sisältävien, ei koskaan kuivatusta lännenhemlokkimassasta (havupuu) valmistettujen paperien vetoindeksi ja vastaavasti puhkaisuindeksi. Tummennetut ympyrät edustavat keksinnön mukaisen menetelmän mukaisesti täytetyistä kuituista valmistettua paperia ja vaaleat ympyrät ja neliöt edustavat esimerkissä 1 kuvatulla tavalla tavanomaisen menetelmän mukaisesti täytetyistä kuituista valmistettua paperia. Erät, jotka on ajettu eri päivinä, on merkitty toisistaan eroavilla symboleilla.

Kuvista 5, 6 ja 7 ilmenee erilaisia täyteainemääriä sisältävien, tervaleppämassasta (lehtipuu) valmistettujen paperien repäisyindeksi, puhkaisuindeksi ja vastaavasti vetoindeksi. Vaaleat ympyrät tai neliöt edustavat keksinnön mukaista menetelmää, jossa täyteaineena oli in situ saostettu CaCO_3 , siten että vaaleiden neliöiden tapauksessa ensimmäisenä suolana oli CaCl_2 ja toisena suolana Na_2CO_3 ja vaaleiden ympyröiden tapauksessa ensimmäisenä suolana oli Na_2CO_3 ja toisena suolana CaCl_2 . Tummenetut kolmiot edustavat paperin arvoja, joka valmistettiin soluseinämatäytettyjen ja -täyttämättömien kuitujen seoksista suhteessa 1:3, 1:1 ja vastaavasti 3:1. Vaaleat vinoneliöt edustavat tervalepystä valmistettuja, ei koskaan kuivattuja massakuituja, jotka täytettiin tavanomaisin, esimerkissä 1 kuvatuin tekniikoin. Symboli "x" edustaa kerran kuivattua tervaleppämassaa, joka kostutettiin ja täytettiin keksinnön mukaisen menetelmän avulla.

Kuvista 8, 9 ja 10 ilmenee erilaisia täyteainemääriä sisältävien, kuusi-CTMP-massasta (havupuu) valmistettujen paperien repäisyindeksi, puhkaisuindeksi ja vastaavasti vetoindeksi. Vaaleat neliöt edustavat in situ saostettuja, ei koskaan kuivattuja massakuituja, jotka täytettiin keksinnön mukaisen menetelmän avulla. Vaaleat ympyrät edustavat ei koskaan kuivattuja massakuituja, jot-

ka on täytetty täytetyksi paperiksi esimerkissä 1 kuvatus-
tavanomaisen menetelmä avulla.

5 Kuvista 11, 12 ja 13 ilmenee erilaisia täyteaine-
määriä sisältävien, bagassimassoista (sokeriruoko) valmis-
tettujen paperien repäisyindeksi, puhkaisuindeksi ja vas-
taavasti vetoindeksi. Tummennetut neliöt edustavat in situ
saostettuja, ei koskaan kuivattuja massakuituja, jotka on
täytetty keksinnön mukaisen menetelmän avulla, siten että
10 tummennetut neliöt edustavat valkaistua massaa ja vaaleat
neliöt valkaisematonta massaa. Vinoneliöt edustavat ei
koskaan kuivattuja massoja, jotka on täytetty esimerkissä
1 kuvatus tavanomaisen menetelmän avulla, siten että tum-
mennetut vinoneliöt edustavat valkaistua massaa ja vaaleat
vinoneliöt valkaisematonta massaa. Kolmiot edustavat ker-
15 ran kuivattua, valkaistua massaa, joka oli täytetty kek-
sinnön mukaisen menetelmän mukaisesti. Kerran kuivatuilla
massoilla saadut tulokset viittaavat siihen, että
ei koskaan kuivattujen massojen huokokset ovat välttämättö-
miä kuitujen soluseinämien täytön kannalta.

20 Kuva 14 esittää vertailuna vetolujuuden suhteellis-
ta pienenemistä täyteainepitoisuuden funktiona. Kuvassa
verrataan kirjallisuudesta kuituontelontäyttötekniikalla
saatuja arvoja (kolmiot tai symbolit "x") ja ei koskaan
kuivatuilla massoilla saatuja arvoja, jotka on täytetty
25 keksinnön mukaisen menetelmän avulla käyttäen tervaleppä-
lehtipuumassaa (vaaleat neliöt), bagassisokeriruokomassaa
(vinoneliöt) ja kuusi-CTMP-havupuumassaa (tummennetut ym-
pyrät).

Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

30 Ei koskaan kuivattu massa valmistetaan poistamalla
ligniini ja hemiselluloosa selluloosapuukuiduista keiton
aikana. Saatu massa on komposiitti, joka muodostuu sellu-
loosamikrofibrillien monesta sadasta samankeskisestä la-
mellista. Veden täyttämät välitilat (huokokset), joiden le-
35 veys voi vaihdella välillä n. 25 ja n. 300 Ångströmiä,

erottavat lamellit toisistaan. Leveämmät välitilat ovat lähempänä ulkokehää ja kapeammat välitilat ovat lähempänä kuituonteloa (keskellä oleva kanava, jonka leveys on n. 10 - n. 20 μm). Huokosten väliset etäisyydet vastaavat enemmän tai vähemmän selluloosapuukuidun ligniinin paksuutta. Huokoskoko noudattaa normaalia logaritmista jakaumaa. Keksinnön mukainen menetelmä johtaa siihen yllättävään tulokseen, että ensimmäinen liuos poistuu suurimmaksi osaksi kuituontelosta suodatettaessa kuidut ensimmäisen ja toisen liuoksen lisäysten välissä. Tämä johtuu siitä, että kuituontelo on avoimempi ulkoiselle ympäristölle kuin soluseinämän huokokset. Niinpä kuituonteloon saostuu in situ vähän tai ei lainkaan täyteainetta. Huokoskoon normaali logaritminen jakauma voidaan esittää käyränä, jossa huokoskoon logaritmi on piirretty huokosten esiintymistiheyden funktiona.

Ei koskaan kuivattujen massakuitujen pinta-ala on n. 1000 m^2/g . Kuivaamisen jälkeen pinta-ala laskee arvoon n. 1 m^2/g . Joskin lamellit turpoavat uudelleenkostutuksessa, uudelleenkostutetun massan pinta-ala on vain noin 100 m^2/g . Useimmat ei koskaan kuivatun massan huokosista luhistuvat siis palautumattomasti kuivaamisen jälkeen.

Keksinnön mukainen koostumus ja menetelmät pohjautuvat ei koskaan kuivatun massan tai sitä vastaavien massojen erityisominaisuuksiin. Ei koskaan kuivatun massan sisäinen pinta-ala on suuri eli n. 1000 m^2/g , mikä johtuu soluseinämän sisäisten huokosten vastaavasta tilavuudesta n. 1,2 ml/g . Soluseinämän sisäiset huokokset luhistuvat olennaisesti kuivaamisen aikana. Kaikki, mikä on huokosisa ennen kuivaamista, jää sulkeuksiin huokosiin huokosten luhistuessa kuivaamisen aikana.

Olemme osoittaneet, että jos ei koskaan kuivattua massaa käsitellään peräkkäin liukoista suolaa kuten kaliumkloridia sisältävällä ensimmäisellä liuoksella ja suodatetaan liukoisen suolan poistamiseksi kuitujen ja kuitu-

ontelon ulkopuolelta ja lisätään sitten toista liukoista suolaa kuten natriumkarbonaattia, näissä huokosissa, mutta ei kuituontelossa, syntyy täyteaine kalsiumkarbonaatti. Tämä menetelmä sopii muillekin täyteainemateriaaleille, jos täyteaine on liukenematon sakka, joka on muodostunut kahden tai useamman liukoisen suolan reaktiossa.

Täyteaineen sijoittaminen in situ -menetelmän avulla soluseinämään vähentää kuitujen välisiin vetysidoksiin kohdistuvia rasituksia. Tästä seuraa, että paperi, joka on valmistettu kuiduista, joiden soluseinämä on täytetty saostamalla tällä tavoin in situ, on lujempaa kuin paperi, joka on valmistettu tavanomaisesta (konventionaalisesta) seoksesta, jossa on kuituja ja sama määrä kuituihin lisätyjä täyteainehiukkasia. Tavanomaisessa täyteaineen ja kuitujen seoksessa täyteaine sijoittuu kuitujen väliin. Lisäksi, jos täyteaine on keksinnön mukaisessa menetelmässä ja koostumuksissa kuitujen soluseinämässä, hankaava täyteaine joutuu vähemmän kosketukseen rainan muodostavan viiran kanssa paperikoneessa. Tästä seuraa, että viiranvaihtotarve pienenee paperikoneessa määrättynä ajanjaksona. Lisäksi täyteaine ei niinkään helposti pölyä paperiarkista, koska se on pääasiassa kuitujen soluseinämässä eikä kuitujen pinnalla.

Keksinnön mukaisen menetelmän ja koostumusten lisäetuna on, että paperinvalmistuksessa voidaan käyttää suurempia määriä täyteainetta ja säilyttää muodostuneen paperin lujuus ennallaan. Paperin lujuuden säilyttäminen ei vaadi polymeeriliimojen lisäämistä. Niinpä paperi, joka on valmistettu keksinnön mukaisen menetelmän avulla ilman liimaavia täyteaineita, voi sisältää enemmän täyteainetta kuin tavanomaisesti valmistettu paperi siten, että lujuusominaisuudet ovat yhtä hyviä tai parempia. Koska täyteaine on yleensä halvempaa kuin massakuidut, keksinnön mukainen menetelmä tarjoaa taloudellisen edun valmiin paperikoostumuksen halvempien raaka-aineiden muodossa. Täyteaineen

kuivaaminen on lisäksi vähemmän energiaa kuluttavaa ja taloudellisempaa kuin kuitujen kuivaaminen. Pienentyneet kuivauskustannukset alentavat siten paperinvalmistuksen energiakustannuksia.

5 Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetään ei kos-
kaan kuivattua massaa ja saostetaan täyteainemateriaali in
situ. Eräässä suoritusmuodossa ei koskaan kuivattuja mas-
soja täytetään kastamalla ei koskaan kuivattu massa peräk-
kään liukoista suolaa tai suoloja sisältäviin liuoksiin.
10 Ei koskaan kuivatut massat pidetään ensin ensimmäisessä
liuoksessa noin viisi minuuttia tai lyhyemmän ajan. Ensिमäinen liuos sisältää liukoista suolaa tai suoloja ja sen
tehtävänä on korvata soluseinämän huokosissa ja kuituon-
telossa oleva vesi liuoksella, joka sisältää ensimmäisen
15 liuoksen liukoista suolaa tai suoloja. Ei koskaan kuivatut
massakuidut erotetaan suodattamalla ja pestään ensimmäi-
sestä liuoksesta peräisin olevan suolan tai suolojen pois-
tamiseksi kuitujen ulkopinnalta ja ontelosta. Suodattamal-
la erotettuihin kuituihin lisätään toista liuosta, joka
20 sisältää toista liukoista suolaa tai suoloja. Ensimmäisen
liuoksen suolan tai suolojen reagoidessa ei koskaan kui-
vattujen massakuitujen soluseinämän huokosten ja toisen
liuoksen liukoisen suolan tai suolojen kanssa muodostuu
liukenematon sakka, joka saostuu liuoksesta ei koskaan
25 kuivattujen massakuitujen soluseinämän huokosiin. Sakka ei
koskaan kuivattujen massakuitujen soluseinämässä toimii
täyteaineena. Kun kuidut kuivataan tai niistä valmistetaan
paperia ja kuivataan myöhemmin, liukenematon sakka toimii
paperin täyteaineena. Tämän jälkeen täytetyt, ei koskaan
30 kuivatut massakuidut erotetaan suodattamalla ja pestään ja
käytetään paperinvalmistuksessa. Täytetyt kuidut voidaan
vaihtoehtoisesti kuivata ja toimittaa paperitehtaalte kui-
vina massa-arkkeina.

Osana paperinvalmistusta massakuidut jauhetaan
35 usein täyttämään määrättyt spesifikaatiot. Massakuitujen

jauhatuus tapahtuu ennen paperinvalmistusta. Keksinnön mukainen menetelmä mahdollistaa jauhatuksen joko ennen kuivatuksen täyttöö tai sen jälkeen. Ei koskaan kuivatut massakuidut voidaan lisäksi täyttää, kuivata ja sitten jauhaa ennen paperinvalmistusta.

Liukoisten suolojen järjestys ensimmäisessä tai toisessa liuoksessa ei ole menetelmässä tärkeää. Tärkeää on se, että ensimmäisen ja toisen liuoksen suola tai suolat ovat erilaisia ja että ne reagoidessaan keskenään muodostavat liukenemattoman sakan. Taulukossa 1 on lueteltu valkoisten (opaakkien) ja erilaisten värillisten sakkojen esimerkkejä.

Taulukko 1

Täyteaineina käytettyjen sakkojen esimerkkejä

	Väri	Nimi	Kaava
15	Valkoinen	Kalsiumkloridi	CaCl_2
		Alumiinifosfaatti	AlPO_4
		Sinkkiammoniumfosfaatti	$\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$
		Kalsiumfosfaatti	CaPO_4
20		Magnesiumammoniumfosfaatti	$\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$
		Kalsiumboraatti	$\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$
		Vismuttifosfaatti	BiPO_4
		Magnesiumkarbonaatti	MgCO_3
		Zirkoniumvetyfosfaatti	$\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$
25		Zirkonyylivetyfosfaatti	$\text{ZrO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
		Alumiinihydroksidi	$\text{Al}(\text{OH})_3$
		Vismuttihydroksidi	$\text{Bi}(\text{OH})_3$
		Sinkkihydroksidi	$\text{Zn}(\text{OH})_2$
		Titaanihydroksidi	$\text{Ti}(\text{OH})_4$
30		Zirkoniumhydroksidi	$\text{Zr}(\text{OH})_4$
		Kalsiumsilikaatti	CaSiO_3
		Bariumsulfaatti	BaSO_4
		Bariumsilikofluoridi	BaSiF_6
		Bariumhydroksidi	$\text{Ba}(\text{OH})_2$
35		Bariumortofosfaatti	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$

		Bariumpyrofosfaatti	$\text{Ba}_2\text{P}_4\text{O}_7$
		Bariummetasilikaatti	BaSiO_3
		Bariumkarbonaatti	BaCO_3
		Vismuttioksidikarbonaatti	BiO_2CO_3
5		Kadmiumkarbonaatti	CdCO_3
		Kalsiummetaboraatti- heksahydraatti	$\text{Ca}(\text{BO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
		Kalsiumhydroksidi	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
		Kalsiumortofosfaatti	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
10		Kalsiumpyrofostaatti- pentahydraatti	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
		Kalsiumsulfaatti	CaSO_4
		Lyijykarbonaatti	PbCO_3
		Magnesiummetaboraatti- oktahydraatti	$\text{Mg}(\text{BO}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
15		Magnesiumhydroksidi	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
		Magnesiumortofosfaatti	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$
		Strontiumkarbonaatti	SrCO_3
		Strontiummetasilikaatti	SrSiO_3
20		Strontiumortosilikatti	SrSiO_4
		Toriumhydroksidi	$\text{Th}(\text{OH})_4$
		Sinkkikarbonaatti	ZnCO_3
		Sinkkiortofosfaatti	$\text{Zn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
		Sinkkimetasilikaatti	ZnSiO_3
25	Sininen	Ferriferrosyanidi (Preussin sininen)	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
		Ferroferrisyaniidi (Turnbullin sininen)	$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$
		Kuparifosfaatti	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$
30		Kuparihydroksidi	$\text{Cu}(\text{OH})_2$
		Emäksinen kupari- karbonaatti	$2\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$
	Violetti	Kromiortofosfaatti- heksahydraatti	$\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
35	Punainen	Merkurojodidi	Hg_2I_2

		Merkurijodidi	HgI_2
		Hopeakromaatti	AgCrO_4
		Vismuttijodidi	BiI_2
		Kobolttikarbonaatti	CoCO_3
5		Kobolttiortofosfaatti- oktahydraatti	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
		Kobolttiferrisyanidi	$\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$
		Kupariferrosyanidi	$\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
		Stannojodidi	SnI_2
10	Vaalean- punainen	Kobolttifosfaatti	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$
		Mangaaniammoniumfosfaatti	$\text{Mn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$
		Kobolttiortofosfaatti- dihydraatti	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
		Mangaanikarbonaatti	MnCO_3
15	Keltainen	Kadmiumsulfaatti	CdS
		Kadmiummolybdaatti	CdMoO_4
		Bariumkromaatti	BaCrO_4
		Antimonisulfidi	Sb_2S_3
		Kalsiumkromaatti	$\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
20		Kupariferrisyanidi	$\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
		Lyijykromaatti	PbCrO_4
		Lyijyjodidi	PbI_2
		Merkurokarbonaatti	Hg_2CO_3
		Molybdeenimetafosfaatti	$\text{Mo}(\text{PO}_3)_6$
25		Hopeajodidi	AgI
		Hopeaortofosfaatti	Ag_3PO_4
		Tinasulfidi	SnS_2
	Vihreä	Kromipyrofosfaatti	$\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$
		Kuparimetaboraatti	$\text{Cu}(\text{BO}_2)_2$
30		Emäksinen kuparikarbonaatti	$\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$
		Nikkeliortofosfaatti- oktahydraatti	$\text{Ni}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
		Nikkelikarbonaatti	NiCO_3
		Kromifosfaatti	CrPO_4
35	Musta	Kuparisulfidi	CuS

Ammattimies tietää, mitkä suolat muodostavat minkin sakan. Liukoisten, liukenemattoman sakan muodostavien suolojen esimerkkejä ovat CaCl_2 ja Na_2SiO_3 , jotka muodostavat sakan CaSiO_3 (opaakki, valkoinen täyteaine); BaCl_2 ja Na_2SO_4 , jotka muodostavat sakan BaSO_4 (valkoinen, opaakki täyteaine) ja CaCl_2 ja Na_2CO_3 , jotka muodostavat sakan CaCO_3 (opaakki, valkoinen täyteaine). On huomattava, että on mahdollista korvata minkä tahansa liukoisen suolan natriumkationi kaliumkationilla. Vihreiden sakkatäyteaineiden esimerkkejä ovat NiCO_3 , joka muodostuu yhdistettäessä suolojen NiCl_2 ja Na_2CO_3 vesiliuokset; kuparikarbonaatti (CuCO_3) kuprokloridista (Cu_2Cl_2) ja natriumkarbonaatista ja kromifosfaatti (CrPO_4) kromikloridista (CrCl_3) ja natriumfosfaatista (Na_3PO_4). Edullinen sakkatäyteainemateriaali on kalsiumkarbonaatti (CaCO_3). Kalsiumkarbonaatti voidaan muodostaa esim. siten, että toinen liuos sisältää kalsiumkloridia, ja toinen liuos natrium- tai kaliumkarbonaattia. Kaikkiin muodostuviin liukenemattomiin sakkoihin pätee, että liukoisten suolojen käyttöjärjestys ei ole tärkeä.

Vesiliuoksen suolan tai suolojen konsentraatio voi vaihdella välillä n. 1 % ja n. 40 % riippuen suolan liukoisuudesta vesisysteemiin, prosessin lämpötilasta ja halutusta täyteainemäärästä. Mikäli liukoisuusarvot ja prosessin lämpötila sallivat, on vesiliuoksen oltava kyllästetty suolalla tai suoloilla, jolloin muodostuneiden täytettyjen, ei koskaan kuivattujen massakuitujen täyteainepitoisuus maksimoituu. Käytettäessä värillisiä tai pigmentoituja täyteainesakkoja on eduksi, että ei koskaan kuivattujen kuitujen soluseinämän täyteainemäärää ei maksimoida.

Keksinnön mukainen menetelmä mahdollistaa ei koskaan kuivatun massan mekaanisten ominaisuuksien paremman säilyttämisen täytettäessä soluseinämä saostetulla täyteaineella in situ. Täytettäessä ei koskaan kuivattu massa

NiCO_3 :lla, joka muodostuu liukoisista suoloista NiCl_2 ja NaCO_3 , nikkelisakka voidaan visualisoida elektronidispersioanalyylillä (EDAX).

5 Täytetyt, ei koskaan kuivatut massat pestiin vesi-
johtovedellä metallilankaseulalla (100 meshiä). Pestyn, ei
koskaan kuivatun massan mikroskooppinen tutkimus osoitti,
että tämä menettely ei ollut riittävä poistamaan täysin
täyteainemateriaalin ylimäärää sisäisesti täytettyjen, ei
10 koskaan kuivattujen kuitujen ulkopinnalta. Laboratorioar-
kit muodostettiin, kuivattiin ja ilmastoitiin TAPPI-stan-
dardien mukaan. Ks. TAPPI Official Test Method T 205
om-81, American National Standard, huhtikuu 1982.

Kuvassa 1a nähdään nikkelin sijainti ja kuvassa 1b
nikkelin jakauma. Kuvassa 1b valkoiset pisteet johtuvat
15 nikkelistä ja valkoisten pisteiden suurempi tiheys mahdol-
listaa kuidun soluseinämän visualisoinnin. Kuvissa 2a, 2b
ja 2c tarkastellaan ei koskaan kuivatun massakuidun poik-
kileikkausta, joka on täytetty tässä patenttihakemuksessa
kuvatun menetelmän mukaisesti nikkelikarbonaattitäyteai-
20 neella. Kuvan 2a kolmannessa suorakaiteessa oikealta lu-
kien nähdään täytettyjen, ei koskaan kuivattujen massa-
kuitujen pinnan nikkeliipitoisuus, joka on olennaisesti
nolla. Kuvan 2b kolmannessa suorakaiteessa oikealta lukien
nähdään suurta nikkeliipitoisuutta edustava voimakas piikki
25 taustan yläpuolella, joka edustaa kuitujen soluseinämäalu-
eita. Kuvassa 2c nähdään nikkeliipitoisuus täytetyn, ei
koskaan kuivatun massakuidun ontelossa ja kuvasta ilmenee,
että ontelossa on hyvin vähän nikkeliä.

Paperia, joka on valmistettu ei koskaan kuivatusta
30 kuiduista, joiden soluseinämän huokoset on täytetty sakka-
tyyppisellä täyteainemateriaalilla, voidaan käyttää mitä
erilaisimmissä sovellutuksissa. Seuraavassa esitetään joi-
takin yleisimpiä ryhmiä unohtamatta lukuisia pienehköinä
määrinä valmistettavia erikoistuotteita.

Hienopaperit muodostavat laajan ryhmän papereita painamiseen ja kirjoittamiseen. Hienopaperit sisältävät yleensä täyteaineita. Yhtenä etuna, joka liittyy täytettyjen, ei koskaan kuivattujen, soluseinämätäytettyjen massakuitujen syöttämiseen hienopaperia valmistavaan paperikoneeseen tavanomaisen, erillään olevista kuiduista ja täyteaineesta muodostuvan seoksen asemasta, on täyteainemateriaalin parempi pidättyminen kuituihin. Tämä mahdollistaa ominaisuuksien parantuneen kontrollin ja puhtaamman koneenkäytön. Sen lisäksi, että paperi on lujempaa kuin paperi, joka on tavanomaisesti täytetty samalla täyteainemateriaalikonsentraatiolla, soluseinämätäytetystä, ei koskaan kuivatusta massasta valmistetussa paperissa ilmenee vähemmän "kaksipuolisuutta". Kaksipuolisuus johtuu täyteaineen epätasaisesta jakautumisesta arkin paksuussuunnassa. Lisäksi arkki "pölyää" vähemmän kostutus- ja leikkausvaiheessa.

Valkaisematonta kraftmassaa käytetään suuren lujuutensa vuoksi paperituotteisiin kuten pusseihin ja käärepapereihin. Tällaisen paperin vaaleus on kuitenkin vähäinen ja siten se on sekä ulkonäöltään epämiellyttävä että huono lähtöaine painopaperille. Ei koskaan kuivatut, soluseinämätäytetyt valkaisemattomat kraftmassakuidut parantavat valmiin paperin vaaleutta ja täyttö täyteaineella pienentää lujuutta vähemmän kuin tavanomaiset täyttötekniikat ja kuivatut massakuidut.

Nykyään sanomalehtipaperi valmistetaan suurimmaksi osaksi mekaanisen ja kemiallisen massan seoksesta ilman täyteainetta. On olemassa tarvetta saada tällaisia pienemmän neliömassan (massan paino per pinta-alayksikkö) omaavia tuotteita. Neliömassan olennaisen pienentämisen yhtenä esteenä on, että tällainen muutos huonontaa arkin opasiteettia. Opasiteetin huonontumisen estämiseksi ei nykyään lisätä täyteainetta. Tähän on monta syytä ja eräänä on täyteaineen aiheuttama arkin lujuuden heikkeneminen ja pa-

perinvalmistuksen "likaantuminen". Soluseinämätäytettyjen, ei koskaan kuivattujen massakuitujen käyttö vähentää sanomalehtipaperiin liittyviä ongelmia ja mahdollistaa parantuneen opasiteetin omaavan sanomalehtipaperin valmistuksen.

Seuraavien esimerkkien tehtävänä on valaista keksinnön mukaista menetelmää ja keksinnön mukaisen menetelmän avulla valmistettuja koostumuksia eikä rajoittaa keksinnön suoja-alaa.

10 **Esimerkki 1**

Tämä esimerkki on vertailu, jossa käytetään lännen hemlokista valmistettua ei koskaan kuivattua havupuumassaa ja verrataan keksinnön mukaisen menetelmän avulla valmistetun paperin ja tavanomaisen menetelmän avulla valmistetun paperin ominaisuuksia. Kaikissa tapauksissa massa jauhettiin arvoon 400 CSF ennen käsittelyä. Keksinnön mukaista menetelmää varten ei koskaan kuivatusta massasta otettu näyte (10 g) dispergoitiin CaCl_2 :n 5-, 10-, 20- tai 35-prosenttiseen liuokseen 500 ml:ssa vettä. Kolmenkymmenen minuutin kuluttua CaCl_2 :lla impregnoidut kuidut otettiin talteen suodattamalla vakuumissa ja dispergoitiin uudelleen kyllästettyyn Na_2CO_3 liuokseen (1000 ml). Yhden tunnin kuluttua dispersio suodatettiin 200 meshin metallilankaseulalle ja pestiin sitten vedellä, kunnes suodos oli kirkas.

Myös ei koskaan kuivatut massat, jotka käytettiin tavanomaisesti täytettyjen paperien valmistuksessa, pestiin viisi kertaa 200 meshin seulalla sakeudella 0,5 %. Tavanomaisesti täytetyn massan pH-arvo säädettiin NaOH:lla arvoon 8,0. Lisättiin retentioapuainetta (Reten 210, Hercules Corp.) vaihtelevina pitoisuuksina (0,5 - 1,5 naulaa/tonni massaa) kaupallisen CaCO_3 -lietteen asianmukaisen pidättymisen aikaansaamiseksi. Sekoitusaika oli yksi minuutti.

Valmistettiin arkkeja sekä tavanomaisista massan ja täyteaineen seoksista että soluseinämätäytetystä, ei koskaan kuivatusta massasta käyttäen TAPPI-standardin mukaisia arkinvalmistusolosuhteita. Arkkien täyteainepitoisuus
5 (CaCO₃) laskettiin tuhkapitoisuudesta, joka määritettiin TAPPI-vakiomenetelmän mukaan sillä erolla, että uunin lämpötila oli 575°C.

Kuvissa 3 ja 4 tummennetut ympyrät edustavat papereita, jotka valmistettiin soluseinämätäytetystä, ei kos-
10 kaan kuivatusta massasta. Vaaleat symbolit edustavat tavanomaisin tekniikoin valmistettuja papereita.

Kuvassa 3 nähdään täyteainepitoisuuden vaikutus tavalliseen tapaan täytetyn ja soluseinämätäytetyn, ei koskaan kuivatun massan vetoindeksiin. Nämä arvot osoit-
15 tavat, että samalla CaCO₃-täyteainepitoisuudella arkkien, jotka on valmistettu keksinnön mukaisen menetelmän avulla täytetyistä kuiduista, veto-ominaisuudet ovat parempia kuin tavanomaisen menetelmän avulla valmistettujen arkkien veto-ominaisuudet.

Samantapaisia vertailuarvoja nähdään kuvassa 4 mitattaessa paperien puhkaisulujuus. Kuvasta 4 ilmenee graafisesti puhkaisuindeksi paperin täyteainepitoisuuden funk-
20 tiona täytettyjen paperien kummallekin tyyppille. Nämä arvot osoittavat puhkaisulujuusarvojen paremmuuden käytettäessä keksinnön mukaisen menetelmän avulla täytettyjä kui-
25 tuja.

Nämä arvot osoittavat, että täyteainepitoisuuden samalla tasolla keksinnön mukainen menetelmä mahdollistaa suuremman täyteainelisyksen paperin lujuuden ollessa sama
30 tai sillä saavutetaan korkeampi lujuustaso täyteainepitoisuuden ollessa sama. Täytetyn paperin hinta on noin 1000 dollaria per tonni eli 0,50 dollaria per naula ja massan hinta on 500 dollaria per tonni ja täyteaineen 200 dol-
35 laria per tonni. Niinpä joka lisäprosentti täyteainetta, joka voidaan sijoittaa arkkiin kuitujen asemasta, tietää paperinvalmistajalle merkitsevää valmistuskustannusten

säästöä eli noin 3 ... 4 dollaria per tonni. Lisäksi keksinnön mukaisessa menetelmässä ei tarvita retentioapuainetta ja näin voidaan parantaa paperin formaatiota. Käytettäessä havupuukraftmassaa keksinnön mukainen menetelmä parantaa näin ollen muodostuneen paperin lujuusominaisuuksia.

Esimerkki 2

Tässä esimerkissä verrataan paperin erilaisia mekaanisia ominaisuuksia. Vertailupaperit valmistettiin ei koskaan kuivatusta, soluseinäätäytetyistä tervaleppämassoista, ei koskaan kuivatusta tervaleppämassoista tavanomaisina yhdistelminä täyteaineen kanssa sekä kerran kuivatusta, keksinnön mukaisen menetelmän avulla täytetyistä tervaleppämassakuiduista. Kaikissa tapauksissa ei koskaan kuivatut massat jauhettiin aluksi arvoon 400 ml CSF ennen täyttämistä täyteaineella jommankumman tekniikan mukaan.

Menetelmät tervaleppämassojen täyttämiseksi keksinnön mukaisen menetelmän avulla tai yhdistelmän käyttämiseksi tavanomaisten tekniikkojen avulla on kuvattu esimerkissä 1. Tavanomaisessa tekniikassa kalsiumkarbonaatti oli lietteenä tai keksinnön mukaisessa menetelmässä saostettuna in situ. Täyteainepitoisuus määritettiin tuhkapitoisuudesta.

Kuvissa 5, 6 ja 7 verrataan ei koskaan kuivattujen, keksinnön mukaisen menetelmän tai tavanomaisen tekniikan avulla täytettyjen tervaleppämassojen repäisyindeksiä, puhkaisuindeksiä ja vastaavasti vetoindeksiä. Jokaisessa kuvassa on täyteainepitoisuus paperissa ilmaistu tuhkapitoisuuden avulla. Tällä tavoin voidaan jokaisessa kuvassa verrata paperin repäisyindeksiä, puhkaisuindeksiä ja vetoindeksiä, joka on valmistettu kustakin täytettyjen kuitujen tyypistä täyteainekonsentraation ollessa sama.

Kuvissa 5, 6 ja 7 ylempi käyrä, joka edustaa suurempia repäisy-, puhkaisu- tai vetoindeksi-arvoja, on saatu papereilla, jotka on valmistettu keksinnön mukaisen mene-

telmän avulla valmistetuista kuiduista. Neliöt edustavat ei koskaan kuivattuja massakuituja, joiden täyttö on tapahtunut lisäämällä ensin kalsiumkloridiliuos ja sitten natriumkarbonaattiliuos, ja ympyrät merkitsevät käänteistä järjestystä eli ensin natriumkarbonaatti ja sitten kalsiumkloridi. Symboleilla x merkitty alempi käyrä edustaa kerran kuivattuja, keksinnön mukaisen menetelmän avulla valmistettuja massakuituja. Vinoneliöillä merkitty alempi käyrä edustaa tavanomaisesti täytettyjä ei koskaan kuivattuja massoja.

Kaikissa tapauksissa muodostuneen paperin lujuus mitattuna repäisyindeksin, puhkaisuindeksin ja vetoindeksin avulla oli suurempi keksinnön mukaisessa menetelmässä, jossa käytettiin ei koskaan kuivattuja massakuituja. Kahden liuoksen lisäysjärjestyskään ei ollut tärkeä.

Esimerkki 3

Tässä esimerkissä verrataan kuusi-CTMP (kemikuuma-hierremassa), ei koskaan kuivattuja massakuituja, jotka on täytetty keksinnön mukaisen menetelmän avulla tai tavanomaisin tekniikoin. Ei koskaan kuivatut kuidut jauhettiin aluksi arvoon 400 ml CSF. Kuitujen täytössä käytetty keksinnön mukainen menetelmä ja tavanomainen menetelmä on kuvattu esimerkissä 1. Kuvissa 8, 9 ja 10 nähdään paperien repäisyindeksi, puhkaisuindeksi ja vastaavasti vetoindeksi, jotka on valmistettu ei koskaan kuivatusta, keksinnön mukaisen menetelmän ja tavanomaisen tekniikan avulla täytetyistä kuusi-CTMP-massakuiduista. Kaikissa kolmessa kuvassa neliöt edustavat keksinnön mukaista menetelmää ja ympyrät edustavat tavanomaista seosmenetelmää.

Kuusi-CTMP-massalle on tunnusomaista, että repäisy-, puhkaisu- ja vetoindeksin pieneneminen nopeutuu tuhkapitoisuuden (eli täyteainepitoisuuden) kasvaessa. Jokaisen lujuusparametrin kohdalla paperi, joka oli valmistettu ei koskaan kuivatusta massakuiduista, jotka oli täytetty keksinnön mukaisen menetelmän avulla, oli lujempaa kuin

paperi, joka oli valmistettu tavanomaisin tekniikoin täytetyistä kuiduista.

Esimerkki 4

Tässä esimerkissä verrataan sokeriruokokuiduista saatuja bagassimassoja vertaamalla valkaistuja ja valkaisu-
5 semattomia, ei koskaan kuivattuja, keksinnön mukaisen menetelmän avulla täytettyjä massoja ja valkaistuja, kerran kuivattuja, keksinnön mukaisen menetelmän avulla täytettyjä massoja sekä tavanomaisesti täytettyjä, valkaistuja
10 massoja. Menetelmät kunkin paperin valmistamiseksi ja kuivattujen ja täyteaineen yhdistämiseksi on kuvattu esimerkissä 1.

Kuvissa 11, 12 ja 13 nähdään jokaisen kolmen paperityypin repäisyindeksi, puhkaisuindeksi ja vastaavasti
15 vetoindeksi. Neliöt edustavat keksinnön mukaista menetelmää siten, että paperin arvot, joka on valmistettu valkaistuista, ei koskaan kuivatista massakuiduista, on merkitty tummennetuilla neliöillä ja paperin arvot, joka on valmistettu valkaisu-
20 semattomista, ei koskaan kuivatista massakuiduista, on merkitty vaaleilla neliöillä. Paperin arvot, joka on valmistettu ei koskaan kuivatista, tavanomaisen menetelmän avulla valmistetuista bagassikuiduista, on merkitty kolmioilla. Paperien arvot, jotka on valmistettu valkaistuista, ei koskaan kuivatista massakuiduista, on merkitty tummennetuilla vinoneliöillä ja paperien
25 arvot, jotka on valmistettu valkaisu-
30 semattomista, ei koskaan kuivatista massakuiduista, on merkitty vaaleilla vinoneliöillä. Paperi, joka on valmistettu kerran kuivatusta, valkaistusta massasta ja täytetty keksinnön mukaisen menetelmän avulla, on merkitty kolmioilla.

Kuten kuvista 11, 12 ja 13 käy ilmi, paperi, joka on valmistettu ei koskaan kuivatista, keksinnön mukaisen menetelmän avulla täytetyistä bagassimassakuiduista, omaa paremmat lujuusarvot kaikilla testatuilla täyteainekonsentraatioilla.
35

Esimerkki 5

Tässä esimerkissä verrataan paperin vetolujuusominaisuuksia käytettäessä kuituja, jotka on täytetty keksinnön mukaisen menetelmän avulla ja kuituontelontäyttömenetelmän avulla, joka on kuvattu US-patentissa nro 4 510 020, joka on liitetty tähän patenttihakemukseen viitteenä. Kuvassa 14 nähdään paperin prosentteina ilmaistun vetolujuuden suhteellinen lasku prosentteina ilmaistun täyteainepitoisuuden funktiona käytettäessä ei koskaan kuivattuja tervaleppämassoja, ei koskaan kuivattuja bagassimassoja ja ei koskaan kuivattuja kuusi-CTMP-massoja, jotka on täytetty keksinnön mukaisen menetelmän avulla, ja vertailtiin havupuuta käyttäviin kuituontelontäyttötekniikoihin Miller et al., Proceedings 1983 TAPPI International Paper Physic Conference, Harwichport, s. 237 ("Miller et al.") ja Green et al., Pulp & Paper Canada, 83:T203 (1982) ("Green et al.") mukaan.

Ei koskaan kuivattuja lehtipuumassakuituja täytettiin suuremmilla täyteainemäärillä keksinnön mukaisen menetelmän mukaisesti verrattuna Greenin et al. arvoihin havupuulla ja samoilla täyteainemäärillä verrattuna Millerin et al. arvoihin havupuulla. On kuitenkin huomattava, että Miller et al. suorittivat kokeensa siten, että mukana oli 2 % PEI: PEI:tä (polyetyleenimiini) on polykationinen polymeeri, joka pystyy muodostamaan paperikuitujen välille ionisidoksia lujittaen siten paperia. PEI flokkuloi hyvin hienojakoiset täyteainehiukkaset kuituontelossa. Täyteainehiukkasten agglomeroituminen suuriksi kokkareiksi parantaa täyteaineen pidättymistä kuituonteloon minimoiden siten täyteainetta poistavia mekanismeja. Pystyimme täyttämään ei koskaan kuivattuja bagassimassoja lähes 40 prosentilla täyteainetta, mutta tämä tapahtui mekaanisten ominaisuuksien kustannuksella. Vetolujuuden suhteellinen lasku keksinnön mukaisessa menetelmässä noudatti samoja kuvioita kuin Greenin et al. arvot havupuukuiduilla. Mil-

lerin et al. kokeissa saavutettiin rohkaisevia tuloksia, mutta 2 prosentin PEI-lisäys paransi ehkä merkitsevästi muodostuneen paperin lujuutta.

5 Kuvassa 14 vaaleat ympyrät edustavat ei koskaan kuivattuja tervaleppämassoja, jotka oli täytetty keksinnön mukaisen menetelmän avulla, vaaleat vinoneliöt edustavat bagassimassoja, jotka on täytetty keksinnön mukaisen menetelmän avulla, tummennetut ympyrät edustavat ei koskaan kuivattuja kuusi-CTMP-massoja, jotka on täytetty keksinnön mukaisen menetelmän avulla, tummennetut kolmiot edustavat 10 Millerin et al. arvoja ja symbolit x edustavat Greenin et al. arvoja.

Esimerkki 6

15 Tässä esimerkissä osoitetaan eukalyptusmassan (lehtipuumassan) täyttö alumiinihydroksidilla in situ. Eukalyptusmassa dispergoitiin liukoista alumiinisulfaattia sisältävään ensimmäiseen liuokseen. Ensimmäinen liuos kylästettiin alumiinisulfaattilla huoneenlämpötilassa. Ensimmäinen liuos poistettiin viiden minuutin kuluttua erottamalla massa suodattamalla. Tällä tavoin voitiin ensimmäinen liuos poistaa myös massan onteloista.

20 Massakuidut dispergoitiin toiseen liuokseen, jossa oli 20 % (paino/tilavuus) natriumhydroksidia. Tällöin muodostui alumiinihydroksidisakka lähinnä kuitujen soluseinämään.

25 Valmistettiin paperia alumiinihydroksiditäyteaineella täytetyistä kuiduista. Täyteaineen määrä paperissa oli 9 % laskettuna Al_{2O_3} :sta (alumiinioksidista) muodostuvan tuhkan pitoisuudesta.

Esimerkki 7

30 Tässä esimerkissä kuvataan jauhatuksen vaikutus täytettyihin ei koskaan kuivattuihin kuituihin ja erilais-
.. ten jauhatusolosuhteiden vaikutus. Ei koskaan kuivattu eukalyptus(lehtipuu)massa täytettiin $CaCO_3$:lla tässä patenttihakemuksessa kuvatun keksinnön mukaisen menetelmän
35

avulla. Jauhamattoman, ei koskaan kuivatun massan Canadian Standard Freeness (CSF) oli 570 ml. Täyttämättömistä, ei koskaan kuivatuista massakuiduista otettu näyte jauhettiin aluksi 10 000 kierrosta PFI-myllyssä (jauhatuslaitteessa).
5 CSF-arvo oli 416 ml. Sitten massasta muodostettiin ensimmäinen raaka-arkki suotauttamalla metallilankaseulalle. Ensimmäisen arkin tuhkapitoisuus oli 43 %. Sitten massa dispergoitiin uudelleen veteen ja suodatettiin uudelleen ja saatiin toinen arkki. Toisen arkin tuhkapitoisuus oli
10 38 %. Tämä uudelleendispergoimis- ja suodatusmenettely toistettiin vielä kolme kertaa. Kolmannen, neljännen ja viidennen arkin tuhkapitoisuus oli vastaavasti 34 %, 36 % ja 34 %. Siten vain n. 7 - 9 % täyteaineesta oli soluseinämän ulkopuolella, jopa 10 000 kierroksen jauhatuksen jälkeen. Tämä merkitsee sitä, että täyteaine säilyy
15 pääasiassa soluseinämässä jauhatuksen aikana.

Menettely toistettiin kokonaisuudessaan sillä erolla, että tällä kertaa täytetyt, ei koskaan kuivatut massakuidut jauhettiin kuten yllä aluksi 20 000 kierrosta.
20 CSF-arvo oli 366 ml. Ensimmäisessä suodatetussa arkissa oli 46 % täyteainetta, toisessa arkissa oli 41 % täyteainetta ja kolmannessa arkissa oli 38 % täyteainetta. Siten vain n. 8 % täyteaineesta oli soluseinämän ulkopuolella, jopa 20 000 kierroksen jauhatuksen jälkeen.

25 Lisäksi on tunnettua, että kuituontelontäyttötekniikalla täytetyt massakuidut menettävät jauhatuksessa täyteaineen lähes kokonaan. Tähän verrattuna keksinnön mukaisessa täyttömenetelmässä ei jauhettaessa menetetä liiaksi täyteainetta.

30 Yllä esitetyn perusteella on ilmeistä, että joskin tässä patenttihakemuksessa on selvyiden vuoksi kuvattu keksinnön valikoituja suoritusmuotoja, ovat erilaiset muunnokset mahdollisia poikkeamatta keksinnön hengestä ja suoja-alasta.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä täytetyn massakuitukoostumuksen valmistamiseksi, jonka lähtömassa on ei koskaan kuivattu massa, joka saadaan lehtipuista, havupuista, yksivuotisista kasveista tai niiden yhdistelmistä, t u n n e t t u siitä, että upotetaan ei koskaan kuivattu massa, jolla on sisäinen soluseinämahuokostilavuus jäädessään märeksi massanvalmistuksen jälkeen ensimmäisessä liuoksessa, jolloin ensimmäinen liuos sisältää liukoista suolaa tai suoloja, suodatetaan upotettu ei koskaan kuivattu massa liukoisen suolan poistamiseksi kuidun päältä ja keskiontelosta, min-
 5
 10
 15
 20
 25
 30
 35

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liukenematon sakka on
 CaCO_3 , AlPO_4 , $\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$, $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$, $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$, BiPO_4 , MgCO_3 ,
 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{ZrO}(\text{H}_2\text{PO}_4)$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Ti}(\text{OH})_4$,
 $\text{Zr}(\text{OH})_4$, CaSiO_3 , BaSO_4 , BaSiF_6 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ba}_2\text{P}_4\text{O}_7$,
 BaSiO_3 , BaCO_3 , BiO_2CO_3 , CdCO_3 , $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 , PbCO_3 , $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$,
 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, SrCO_3 , SrSiO_3 , SrSiO_4 , $\text{Th}(\text{OH})_4$, ZnCO_3 ,
 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ZnSiO_3 , $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$,
 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Hg_2I_2 , HgI_2 , AgCrO_4 , BiI_2 ,
 BiI_3 , CoCO_3 , $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
 SnI_2 , $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MnCO_3 , CdS ,
 CdMoO_4 , BaCrO_4 , Sb_2S_3 , $\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$,
 PbCrO_4 , PbI_2 , Hg_2CO_3 , $\text{Mo}(\text{PO}_3)_6$, AgI , Ag_3PO_4 , SnS_2 , $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$,

$\text{Cu}(\text{BO}_2)_2$, $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, NiCO_3 , CrPO_4 , CuS tai näiden yhdistelmiä.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sakka on kalsiumkarbonaatti.

5 4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 menetelmän mukaisesti valmistettavissa oleva täytetty massakuitu, t u n n e t t u siitä, että vähintään 50 % täyteainemäärästä sijaitsee kuitujen soluseinämän huokosissa.

10 5. Täytetty paperi, jolla on parannettu lujuus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää patenttivaatimuksen 4 mukaista täytettyä massakuitua.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen paperikoostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää väriainetta, joka on värillinen sakka, joka toimii täyteaineena.

15 7. Patenttivaatimuksen 5 mukainen täytetty paperikoostumus, t u n n e t t u siitä, että valkaisuomassassa voimapaperissa, valkaistussa voimapaperissa, painohienopaperissa, kirjoitushienopaperissa ja sanomalehtihienopaperissa oleellisesti kaikki täyteaine sijaitsee kuitujen soluseinämässä.

20 8. Menetelmä täytetyn paperin valmistamiseksi, jolla on parannettu lujuus, t u n n e t t u siitä, että tuotetaan täytetty massakuitu patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 menetelmän mukaisesti ja muodostetaan paperia täytetyllä massalla.

25 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että muodostuva liukenematon sakka on kalsiumkarbonaatti, kalsiumsulfaatti, kalsiumfosfaatti, kalsiumsilikaatti tai ainakin yhtä näistä sisältäviä yhdistelmiä.

30

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en komposition av fyllda massafibrer, varvid utgångsmassan är en aldrig-torkad massa härrörande från lövved, barrved, ettåriga växter eller kombinationer därav, k ä n n e t e c k n a t av att en aldrig-torkad massa med en inre porvolym i cellväggen, medan den hålles våt efter massaberedning, nedsänkes i en första lösning, varvid den första lösningen innefattar ett lösligt salt eller lösliga salter, att den nedsänkta, aldrig-torkade massan filtreras för borttagande av lösligt salt från fiberns yttre och lumen och att den aldrig-torkade massan därefter åter nedsänkes i en andra lösning, varvid den andra lösningen innefattar ett lösligt salt eller lösliga salter, som skiljer från det lösliga saltet eller de lösliga salterna i den första lösningen på så sätt att samverkan av saltet eller salterna från den första lösningen och saltet eller salterna från den andra lösningen bildar en olöslig fällning, som verkar såsom fyllmedel i cellvägen i den aldrig-torkade massan, och att den fyllda, aldrig-torkade massan filtreras och tvättas för bildning av de fyllda massafibrerna.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att den olösliga fällningen är CaCO_3 , AlPO_4 , $\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$, $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$, $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$, BiPO_4 , MgCO_3 , $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{ZrO}(\text{H}_2\text{PO}_4)$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{Zr}(\text{OH})_4$, CaSiO_3 , BaSO_4 , BaSiF_6 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ba}_2\text{P}_4\text{O}_7$, BaSiO_3 , BaCO_3 , BiO_2CO_3 , CdCO_3 , $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 , PbCO_3 , $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, SrCO_3 , SrSiO_3 , SrSiO_4 , $\text{Th}(\text{OH})_4$, ZnCO_3 , $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ZnSiO_3 , $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Hg_2I_2 , HgI_2 , AgCrO_4 , BiI_2 , BiI_3 , CoCO_3 , $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SnI_2 , $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MnCO_3 , CdS , CdMoO_4 , BaCrO_4 , Sb_2S_3 , $\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, PbCrO_4 , PbI_2 , Hg_2CO_3 , $\text{Mo}(\text{PO}_3)_6$, AgI , Ag_3PO_4 , SnS_2 , $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$,

$\text{Cu}(\text{BO}_2)_2$, $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, NiCO_3 , CrPO_4 , CuS och kombinationer därav.

3. Förfarande enligt patentkrav 2, k ä n n e -
t e c k n a t av att fällningen är kalciumkarbonat.

5 4. Fylld massafiber erhållbar genom förfarandet enligt patentkrav 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a d av att åtminstone 50 % av fyllmedelshalten är anbringad i fibercellväggens porer.

10 5. Fyllt papper med förbättrad hållfasthet k ä n -
n e t e c k n a t av att det innefattar fylld massafiber enligt patentkrav 4.

15 6. Papperskomposition enligt patentkrav 5, k ä n -
n e t e c k n a d av att den innefattar ett färgande medel, som är en färgad fällning vilken fungerar såsom fyllmedel.

20 7. Komposition av fyllt papper enligt patentkrav 5, k ä n n e t e c k n a t av att väsentligen allt fyllmedel i ett oblekt kraftpapper, ett blekt kraftpapper, ett finpapper för tryckning eller skrivning och ett lättviktigt tidningspapper är anbringat i fibrernas cellväggar.

25 8. Förfarande för framställning av fyllt papper med förbättrad hållfasthet, k ä n n e t e c k n a t av att fylld massafiber framställes enligt förfarandet i patentkrav 1, 2 eller 3 och att papper formas med den fyllda massan.

30 9. Förfarande enligt patentkrav 8, k ä n n e -
t e c k n a t av att den bildade olösliga fällningen är kalciumkarbonat, kalciumsulfat, kalciumfosfat, kalciumsilikat eller kombinationer innefattande åtminstone en av dessa.

-1/7-

FIG. 1A

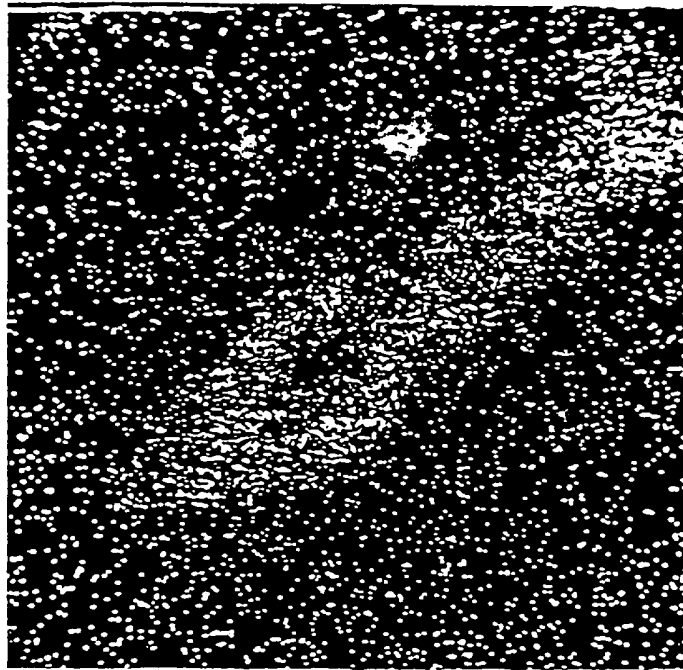


FIG. 1B

0 26SEC 47190INT -2/7-
VS:2500 HS: 50EV/CH

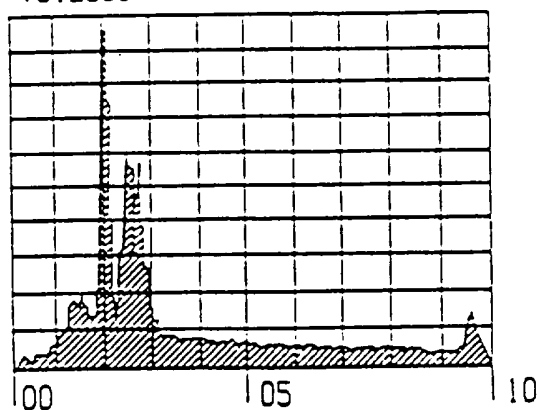


FIG. 2a

22 87 nro 2'0 EDAX

0 25SEC 52348INT
VS:2500 HS: 50EV/CH

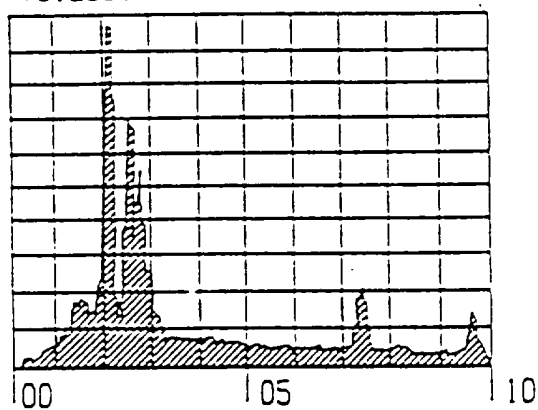


FIG. 2b

1 22 87 nro 2'1 EDAX

0 26SEC 46152INT
VS:2500 HS: 50EV/CH

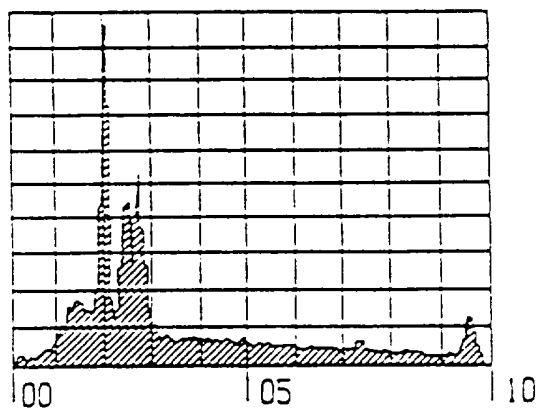


FIG. 2c

1 22 87 nro 2'2 EDAX

-3/7-

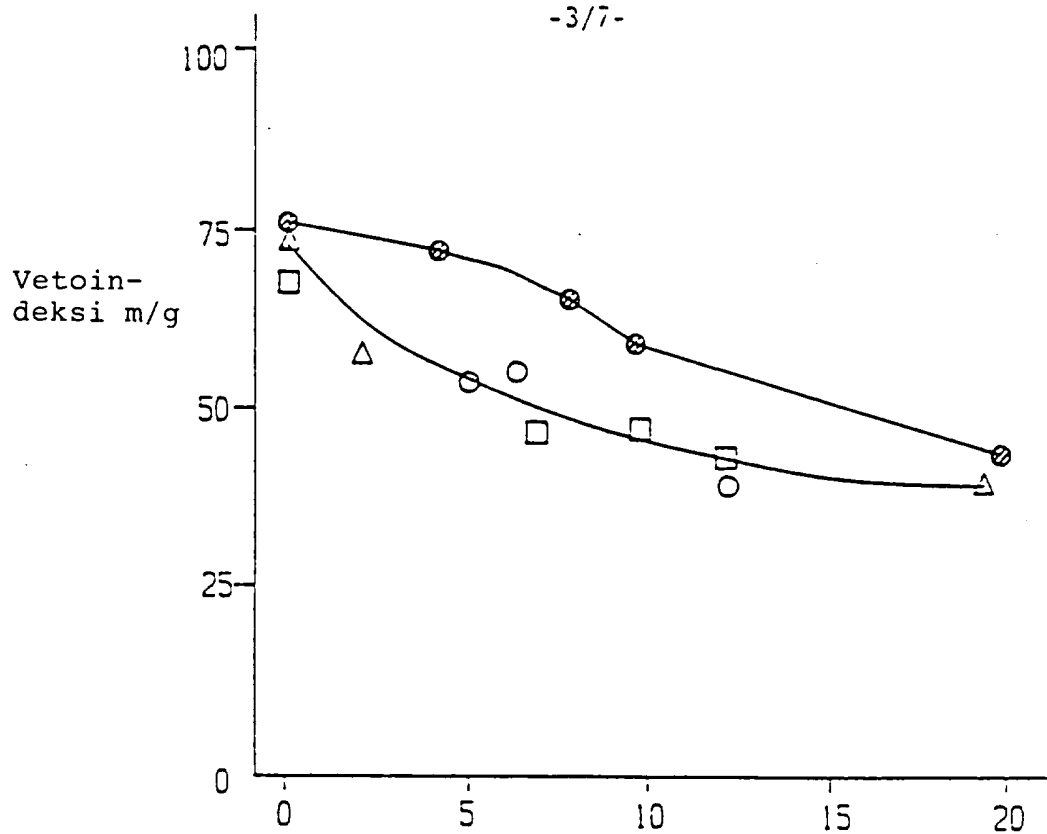


FIG.3 Arkin täyteainepitoisuus g/100 g kuituja

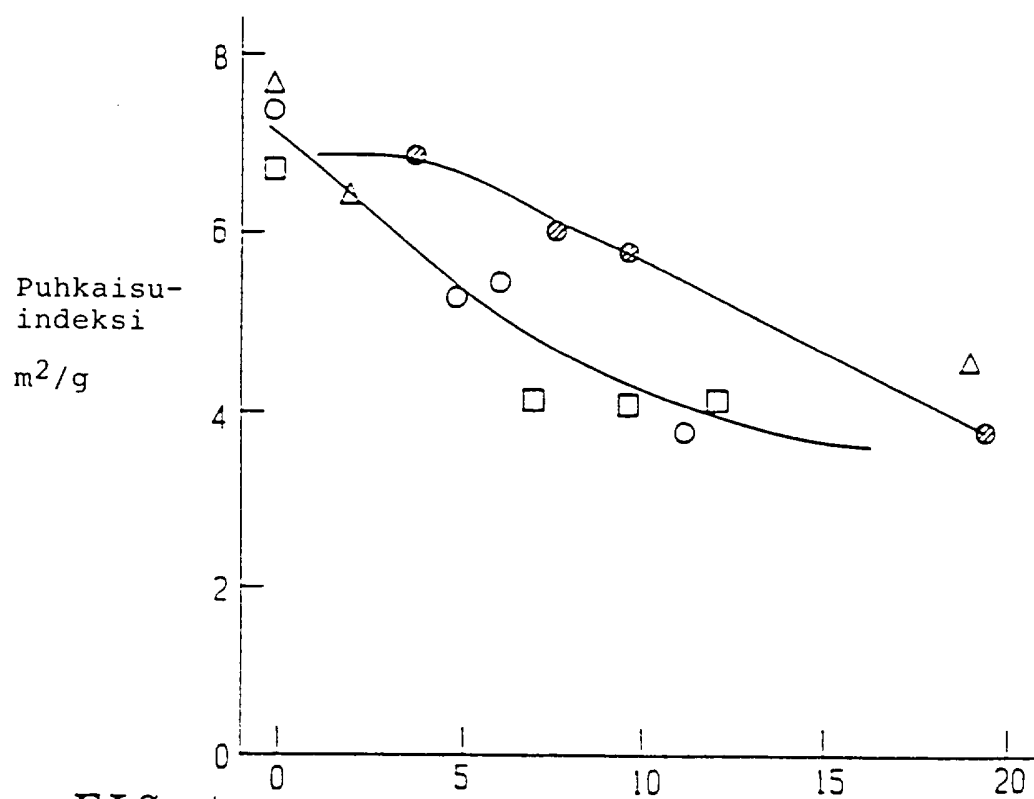


FIG.4 Arkin täyteainepitoisuus g/100 g kuituja

-4/7-

Repäisyindeksi m^2/g

FIG. 5

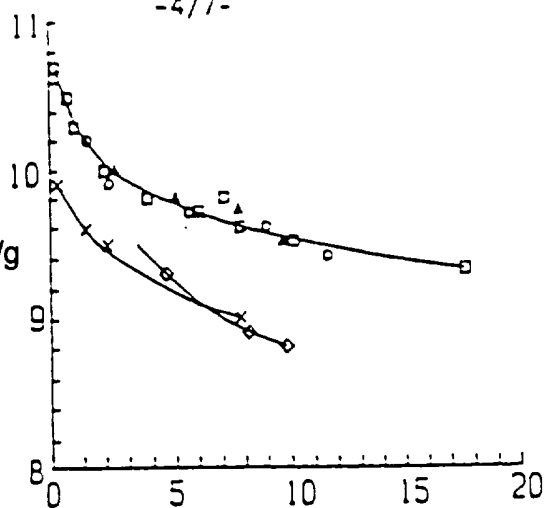
Tuhkapitoisuus % CaCO_3 -täyteainettaPuhkaisu-
indeksi m^2/g

FIG. 6

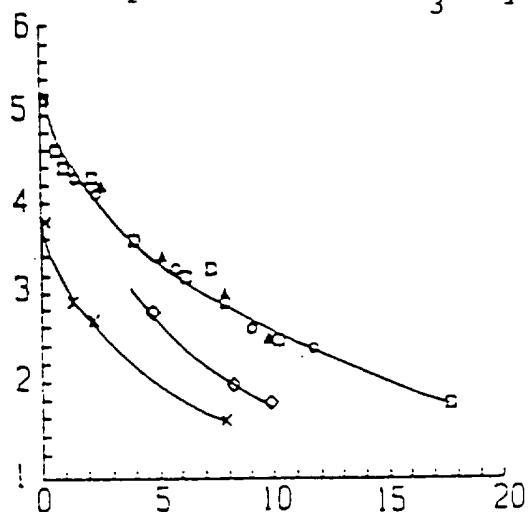
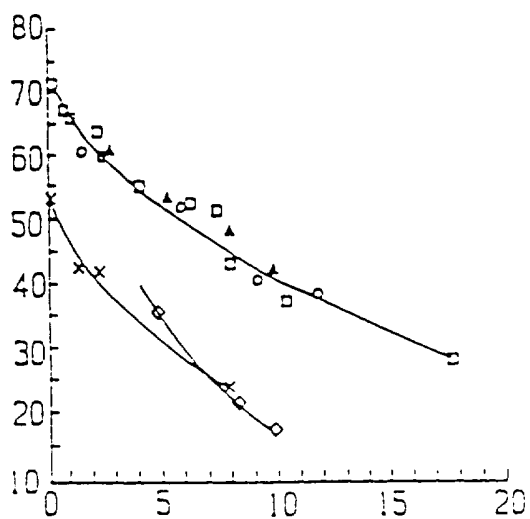
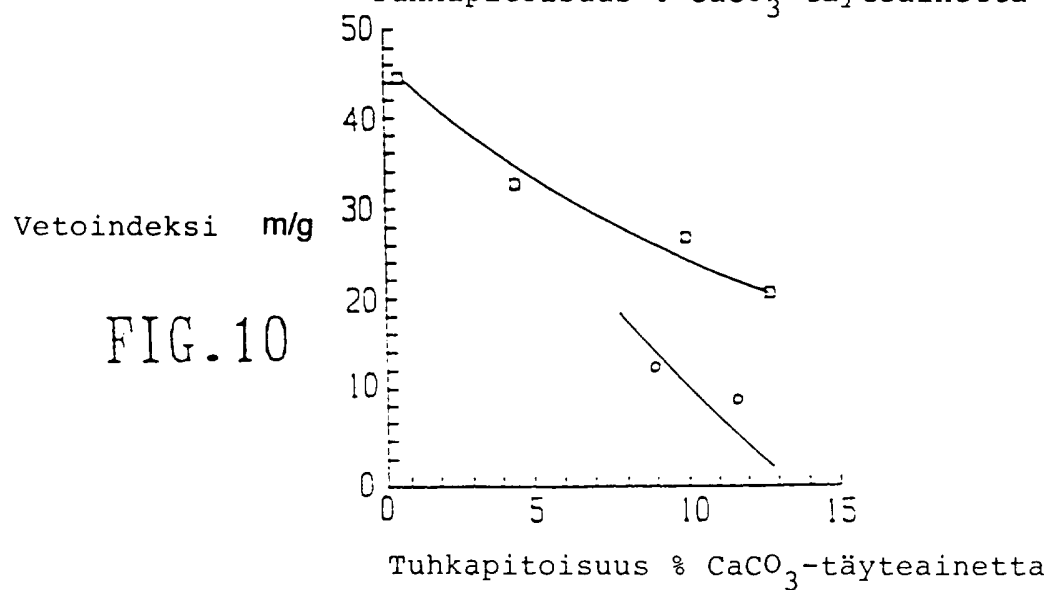
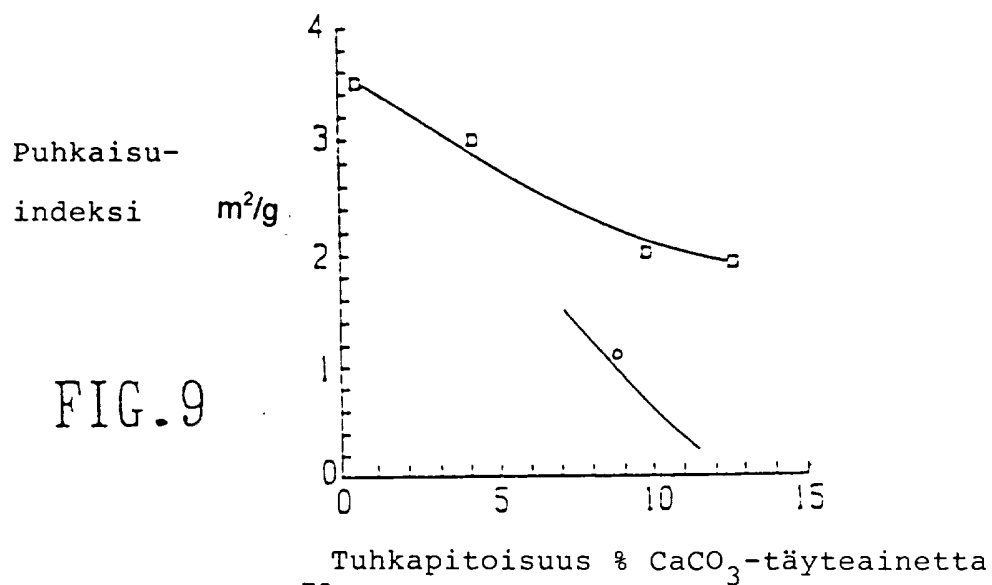
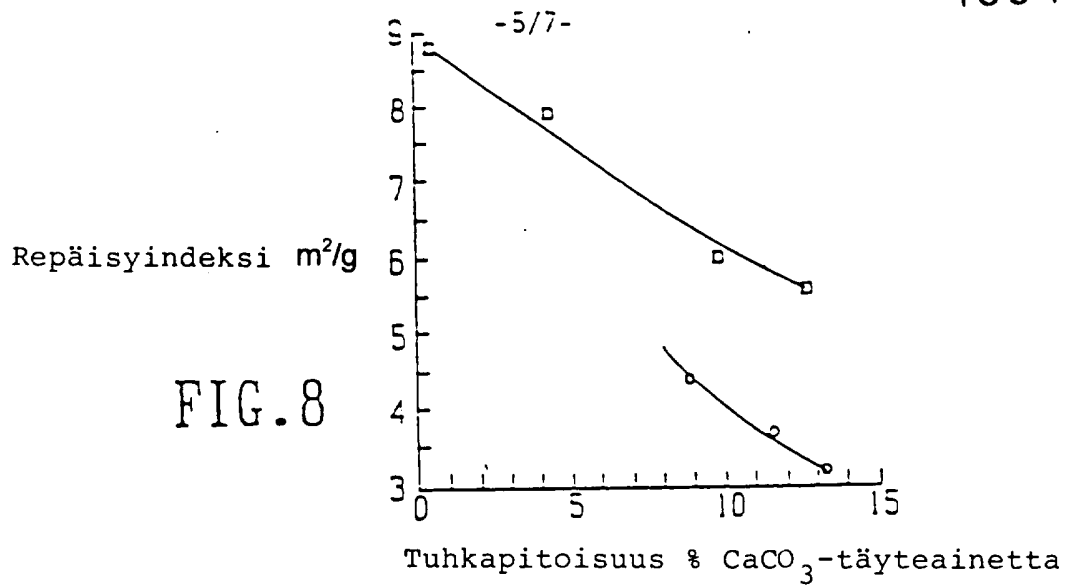
Tuhkapitoisuus % CaCO_3 -täyteainettaVetoindeksi
 m/g

FIG. 7

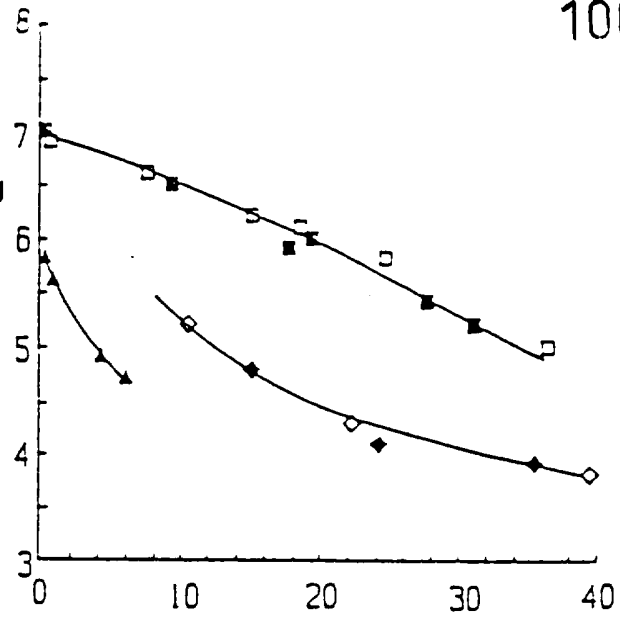
Tuhkapitoisuus % CaCO_3 -täyteainetta



Repäisyindeksi

m^2/g

FIG.11

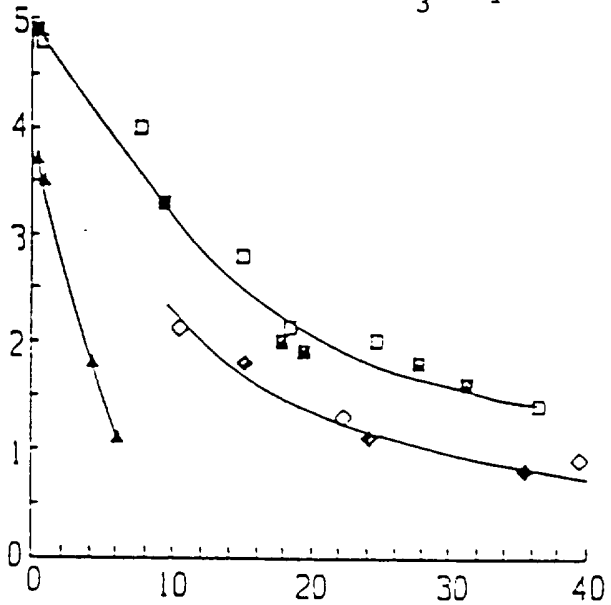


Tuhkapitoisuus % $CaCO_3$ -täyteainetta

Puhkaisu-
indeksi

m^2/g

FIG.12

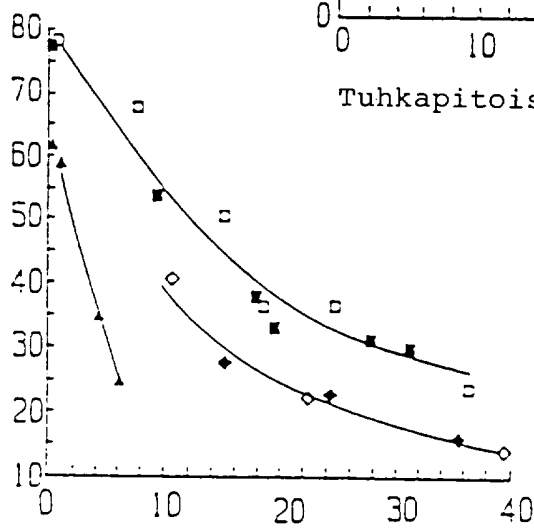


Tuhkapitoisuus % $CaCO_3$ -täyteainetta

Vetoin-
deksi

m/g

FIG.13



Tuhkapitoisuus % $CaCO_3$ -täyteainetta

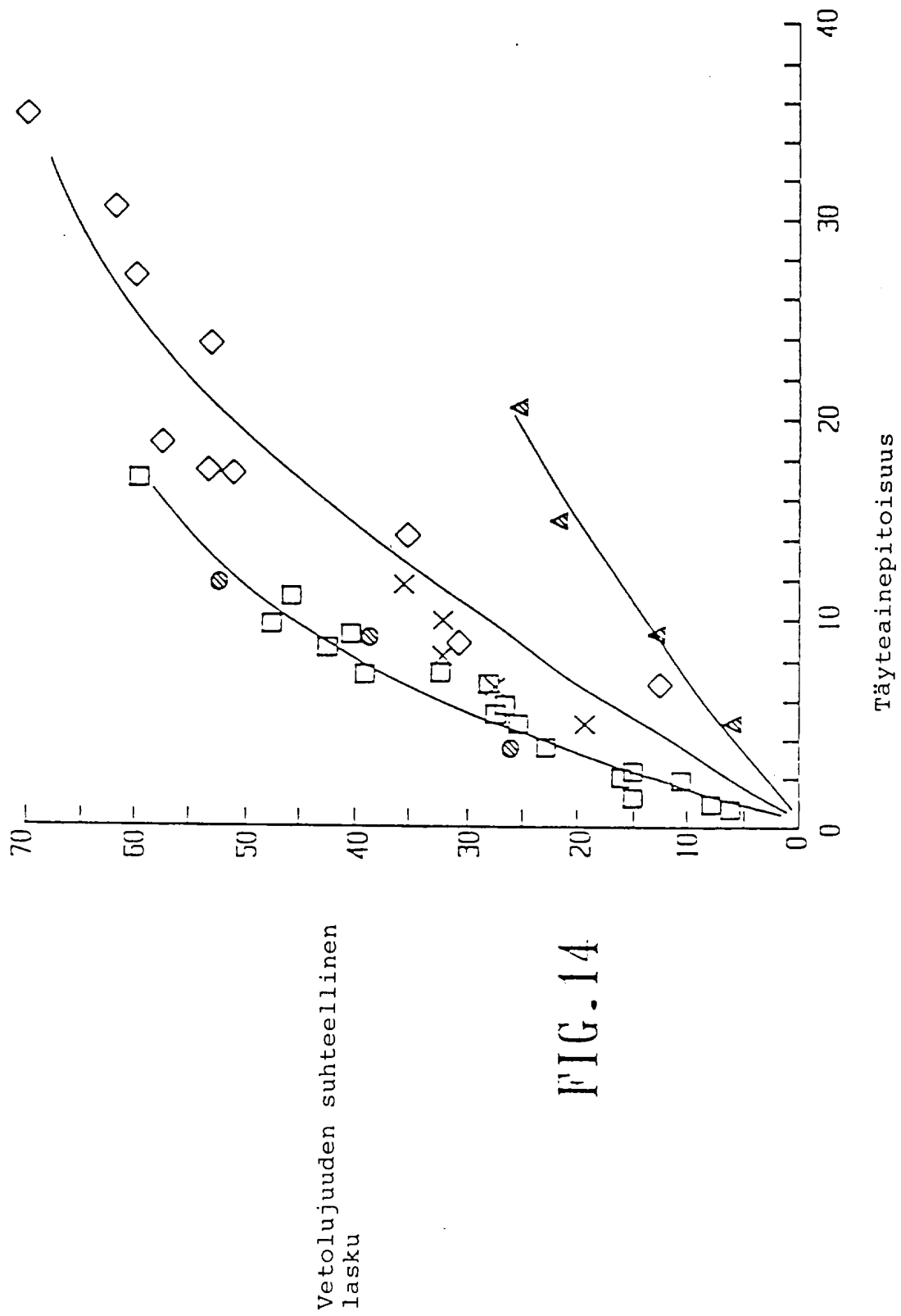


FIG. 14