



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 63085

C (45) Patentti myönnetty 11 04 1983
Patent beviljat

(51) Kv.ik.³/Int.Cl.³ D 21 H 5/20 // D 21 H 3/52,
C 05 C 9/02

(21) Patenttihakemus — Patentsökning	772784
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	21.09.77
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	21.09.77
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	22.03.78
(44) Nähtävöksiapanon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.12.82
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	21.09.76
Ruotsi-Sverige(SE) 7610444-7	

(71) Olof Sundén, Snickarvägen 22, S-181 46 Lidingö, Ruotsi-Sverige(SE)

(72) Olof Sundén, Lidingö, Birgitta Sundén, Lidingö, Ruotsi-Sverige(SE)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Puolisyntheettinen paperi ja menetelmä sen valmistamiseksi -
Halvsyntetiskt papper och sätt att framställa detsamma

Esillä oleva keksintö koskee puolisynteettistä paperia, jolla on pieni tilavuuspaino ja joka on tarkoitettu käytettäväksi ensisijaisesti paperina ja toissijaisesti lannoitus- ja maanparannusaineena ja joka tavanomaisten lisä- ja täyteaineiden lisäksi koostuu kuitumaisista, hiukkasmaisista ja/tai lamellimaisista ureaformaldehydikondensaatin fragmenteista sekä selluloosapitoisista kasvikuiduista. Uudella paperilla on hyvät lujuusominaisuudet ja erikoisen hyvät märkälujuusominaisuudet sekä erinomaiset optiset ominaisuudet. Tätä paperia, jota seuraavassa nimitetään "ureapaperiksi", valmistetaan viemällä sulpuissa selluloosa- ja/tai puukuuituja yhteen kiinteiden ureaformaldehydikondensaattifragmenttien tai -partikkelien kanssa, joilla tässä kiinteässä olomuodossaan on jäljellä metylolireaktiivisuus, joka aktivoidaan lämpö- tai katalyyttisellä vaikutuksella kuivatusprosessin aikana, joka tapahtuu sulpun tultua muunnetuksi paperiarkeiksi.

Keksinnön mukaista ureapaperia voidaan siis käyttää paino- tai käärepaperina ja sekundäärisesti vielä lannoitteena, jolla on suuri orgaanisesti sitoutuneen typen pitoisuus, jopa 20 %.

Jo kauan on ollut tunnettua käyttää ureaformaldehydihartseja liukenevassa kolloidisessa muodossa lisäaineena paperin valmistuksessa ns. märkälujan paperin saamiseksi. Tässä tarkoituksessa paperisulppuun lisätään 6-7 % asti vesiliukoista ionista ureaformaldehydihartsia. On myös tunnettua käyttää liukenemattomia hartsijauheita paperin täyteaineena. Niinpä julkaisuissa DAS 1 047 604 ja UPS 3 004 884 ja 3 210 239 kuvataan jauhetun ureaformaldehydisolumuovin käyttöä inaktiivisena täyte- ja koheutusaineena vähätiheyksisten ja huokoisten paperistruktuurien saamiseksi.

Päinvastoin kuin ennestään tunnetussa tekniikassa esillä oleva keksintö koskee kiinteiden ureaformaldehydifragmenttien käyttämistä kemiallisesti reaktiivisessa muodossa, jotka paperin kuivatusprosessin aikana reagoivat (kovettuvat) toistensa kanssa ja luultavasti selluloosan kanssa muodostaen avoimen, kemiallisesti sidotun kuituverkoston, jolla on pieni bulkki eli koheus (suuri tiheys) ja hyvä lujuus. Keksintö eroaa aiemmin tunnetusta tekniikasta, joka koskee selluloosatäytteisten karbamidihartsipuristeen valmistusta, lisäksi siten, että siinä saadaan avoin ja läpäisevä verkostorakenne (paperistruktuuri), kun sitä vastoin puristeen valmistuksessa suuremman metyolireaktiivisuuden ja intensiivisempien reaktio-olosuhteiden valinnalla saadaan tiiviimpi, läpäisemätön puristemassastruktuuri. Lopuksi keksintö eroaa ennestään tunnetusta tekniikasta siten, että ureaformaldehydikondensaatti samanaikaisesti muodostaa määrällisesti dominoivan raaka-aineen ja toiminnallisesti rakennetta sitovan komponentin paperin valmistuksessa.

Keksinnön tärkeimpänä tavoitteena on saada aikaan puolisynteettinen paperivalmiste, joka koostuu selluloosapitoisista kasvikuiduista sekä kiinteistä ureaformaldehydihartsiosasista, jotka on kemiallisesti sidottu yhtenäiseksi avoimeksi verkostoksi, jolla on osittain ainutlaatuiset ominaisuudet paperina, ja tämä tuotekustannuksin, jotka ovat edulliset olemassa oleviin paperivalmistuksiin verrattuna.

Keksinnön toisena tavoitteena on tuoda markkinoille puolisynteettinen paperivalmiste, joka sisältää niin paljon virtsainetta likeisessä yhdistelmässä selluloosapitoisten kasvikuitujen kanssa, että valmistetta voidaan sekundäärisesti paperijätteen

63085

muodossa käyttää typpipitoisena lannoitteena. Tässä yhteydessä on myös tavoitteena muodostaa tuote sellaiseksi, että se erikoiden sesti soveltuu sellaiseen kaksinkertaiseen käyttöön kuin siinä olevien arvokkaitten raaka-aineiden, so. urean ja selluloosan, käyttämiseen hyväksi kaksi kertaa, ensiksi paperina ja sitten lannoitteena.

Keksinnön vielä yhtenä tavoitteena on saada aikaan ureapaperin sopiva valmistusprosessi, jossa edistetään yhtenäisen, kemiallisesti sidotun, suuritiheyksisen verkoston muodostumista päinvastoin kuin ennestään tunnetussa tekniikassa, jonka mukaan kiinteät ureaformaldehydiosaset fysikaalisesti yhdistetään paperirakenteeseen kemiallisesti inertiseksi täyteaineeksi siten osaltaan kohottamaan paperin bulkkia. Tavoitteena on myös kehittää valmistusprosessi sellaiseksi, että tuote saa suuriarvoisia paperin ominaisuuksia ja samalla myös suuriarvoisia lannoitteen ominaisuuksia.

Seuraavasta selityksestä ja esimerkeistä ilmenevät keksinnön muut tavoitteet ja edut ja sen tunnusmerkit ilmoitetaan patenttivaatimuksissa.

Saattaa tuntua hämmästyttävältä, ettei aiemmin ole havaittu, että ureaformaldehydiosasten ja selluloosan avulla voidaan valmistaa kaksi täysin erilaista paperilajia. Vain suuren bulkin omaavaa, huokoista ja vähälujuuksista tyyppiä on aiemmin kuvattu esim. yllä mainituissa kirjallisuusviitteissä, kun sitä vastoin lujempaa suuritiheyksistä tyyppiä ei ole ennen tunnettu. Tämä johtuu siitä, että kansainvälinen standardi, joka on kehitetty paperin koevalmistamiseksi laboratoriossa, ei esitä niitä kemiallisia ja fysikaalisia ehtoja, jotka vaaditaan yhtenäisen suuritiheyksisen ja -lujuuksisen verkoston kehittämiseksi. Kansainvälisen laboratoriostandardin mukaan esim. paperin kuivatus tapahtuu 23° tai 60°C:ssa (Tappistandardi tai englantilainen standardi), mikä on riittämätön vaaditun reaktion aikaansaamiseksi. Edelleen ei esiinny sellaisia aktalyyttisiä lisäaineita, jotka keksinnön mukaisesti vaaditaan reaktiolle välttämättömän pH:n saavuttamiseksi. Vaikka nämä tarvittavat edellytykset eivät sisälly mihinkään laboratoriostandardiin, ne ovat helppoja toteuttaa teknisessä paperinvalmistuksessa, mikä ilmenee seuraavasta.

Keksintö perustuu primääristi siihen havaintoon, että

kiinteät, hapon avulla alle 60°C lämpötilassa jo kovettuneet ja veteen liukenemattomat ureaformaldehydikondensaattiosaset - näiden ollessa solumuovin (vaahdon), kalvon tai kuitujen kuten ko. kondensaatin suspendoituvien partikkelien muodossa - voivat reagoida toistensa ja luultavasti selluloosakuitujen kanssa, niin että erikoisissa kuivatus- ja kovetusoloissa syntyy luja, avoin, sitoutunut ja yhtenäinen kuituverkosto. Tärkemmät kuivatus- ja kovetus ehdot ovat yli 80°C lämpötila ja enintään 4,5 pH. Yli 140°C lämpötilat ovat sopimattomat sekä selluloosan että ureaformaldehydikondensaatin osalta. Samoin pH:n ollessa alle 1,5 tapahtuu ei-toivottuja hydrolyysireaktioita, minkä vuoksi mainitut lämpötila- ja pH-arvot muodostavat käytännöllisen toiminnan raja-arvot.

Ureaformaldehydikondensaatti voi laajalti vaihdella metylolireaktiivisuuteensa osalta formaldehydin ja urean moolisuhteesta, merkitään alle F/U, ja kondensaatioasteesta sekä kondensaatiota vasta riippuen. Metyloliryhmää, $-\text{CH}_2-\text{OH}$, muodostuu primäärästi urean reagoidessa formaldehydin kanssa, mutta osittain kovettuneissa kondensaateissa ja hartseissa ne esiintyvät pääasiassa pääteryhminä. Kondensaatti, jossa on suuri F/U-suhde, esim. yli 4,5, antaa kuten pieni kondensaatioaste lisääntyvän metyloliryhmäpitoisuuden ja siten suuremman metylolireaktiivisuuden. Kondensaation (tai kovettumisen) jatkuessa kondensaatin/hartsin moolipaino (moolimassa) kasvaa metyloliryhmien reagoimisen johdosta amiinipääteryhmien, $-\text{CO}-\text{NH}_2$, kanssa, jolloin syntyy metyleenisiltoja, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$, ja kahden metylolipääteryhmän keskinäisen reaktion johdosta, jolloin syntyy n. eetterisilta, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$. Eetterisiltapitoisuus kasvaa F/U-suhteen myötä ja pidetään todennäköisenä, että tämä pitoisuus myös nousee happamen kondensaation mukana kylmässä verrattuna lämmössä tapahtuvaan kondensaatioon, koska eetterisillat lämmössä näyttävät muuttuvan metyleenisilloiksi formaldehydin pilkkoutuessa ja uusien metyloliryhmien muodostuessa. Valitettavasti ei kemiallisia tapahtumia muuttuvissa kovettumisololoissa ole lainkaan tieteellisesti selvitetty. Keksinnön parissa työskennellessä saatujen kokemusten mukaan on tärkeätä, että kovettunut liukenematon hartsikondensaatti, joka on primäärästi muodostettu happokovetuksella (pH 1,0-3,5) alle 60°C , etupäässä $5-40^{\circ}\text{C}$, lämpötilassa, saattalaisuuden toiseen kovettumiseen lämmössä ($80-140^{\circ}\text{C}$) pH:ta alentavien lisäaineiden vaikutuksen alaisena paperirainan kuivatuksen yhteydessä, siis

selluloosapitoisten kasvikuittujen läsnäollessa. Jo hapon avulla kylmäkovettuneiden ureaformaldehydihartsiusasten ko. toinen kovettuminen niiden ollessa läheisessä kosketuksessa selluloosan kanssa paperirainan kuivatukseen ja lämpökäsittelyn yhteydessä on siis edellytys esillä olevan keksinnön toteuttamiselle.

Hapanta kylmäkovetusta ei kuitenkaan saa viedä liian pitkälle, koska näin tehden hartsiosaset menettävät reaktiivisuutensa siinä määrin, että toista kovetusta lämmössä ei voida suorittaa, mikä ilmenee ureapaperin huonona lujutena. Tiettyjen urea- eli karbamidihartsityyppien kohdalla alkaa lämpökovettumisen inaktivoituminen jo 6-12 tuntisen, pH:ssa 1-3 tapahtuvan kylmäkovettumisen jälkeen, kun toiset hartsityypit eivät sitä vastoin menetä uudelleenkovettumiskykyään ennen kuin 48-96 tuntisen kylmäkovettumisen jälkeen. On olemassa hyviä tieteellisiä syitä sille otaksumalle, että koko kovettuminen tai kondensaatio on liittynyt metylolireaktiivisuuteen, so. reaktiohin, joihin metyloliryhmät osallistuvat ja joissa niitä kuluu, ja on osoitettu, että metyloliryhmien lukumäärä jatkuvasti vähenee kondensaation/kovettumisen lisääntyessä. Koska eetterisiltoja voidaan särkeä lämmössä samalla kun muodostuu formaldehydiä ja uusia metyloliryhmiä, tarkoitetaan "metylolireaktiivisuudella" seuraavassa ureaformaldehydikondensaatin kokonaiskykyä kovettua lämmössä toisen kerran metylolireaktioiden ja metyloliryhmien uudelleenmuodostumisen kautta. Kondensaatista, joka on muuttunut kiinteään olomuotoon, mutta jolla yhä on metylolireaktiivisuus, niin että se voidaan kovettaa lämmössä toisen kerran, käytetään kirjallisuudessa usein nimitystä "B-vaiheen kondensaatti". Lyhyt happokäsittely, pH 1-2, juuri ennen kuivatusta ja toiskertaista kovetusta aktivoi uudelleen myös metylolireaktiivisuuden särkemällä eetterisillat, jos osaset on varastoitu ja inaktivoitu korkeammassa pH:ssa.

Reagoivatko selluloosapitoiset kasvikuidut kemiallisesti ureaformaldehydikondensaatin kanssa esim. puristemassojen kovettumisen aikana, on tieteessä yhä kiistanalainen kysymys. Yksi teoria selittää selluloosan sitomisen selluloosakuitujen kapseloitumiseksi ureahartsin sisään erikoisesti kuitujen ristämiskohdista, niin että nämä eivät voi eriytyä tai turvota vedessä. Keksintöä kehitettäessä saatujen kokemusten mukaan muodostetaan

kuitenkin niin luja sidos selluloosan ja urea- eli karbamidihartsin välille jälkimmäisen toisessa, paperin kuivatuksen aikana tapahtuvassa kovettumisessa, että tässä on päädytty nimitykseen "kemiallisesti sidottu verkosto". Keksintö on kuitenkin riippumaton kysymyksestä, kuuluuko tämä kemiallinen sitominen yksinomaan ureahartsifragmenttien keskinäiseen reaktioon ja selluloosakuitujen "fysikaaliseen lukitukseen" tai esiintyykö kemiallista sitoutumista myös ureaformaldehydikondensaatin ja selluloosan välillä. Seuraavat seikat, jotka muodostavat keksinnön mukaisen ureapaperin erikoispiirteet, puhunevat hyvin lujan ja luultavasti kemiallisen sidoksen puolesta ureaformaldehydikondensaatin ja selluloosan välillä. Vetysidokset ei voi selittää näitä vaikutuksia.

A. Ureapaperi, jota käsitellään hyvin voimakkaalla natronlipeällä (20-40 %:nen vesiliuos), ei hajoa kuten tavallinen paperi, vaan turpoaa säämiskämäiseksi tuotteeksi, jolla on melkoinen lujuus.

B. Ureapaperi on täysin liukenematon ja vaikutukseton niille entsyymeille, joita on pötsin eritteissä ja jotka hajottavat selluloosan sekä ureaformaldehydikondensaatin, kun nämä pannaan erikseen tällaiseen eritenesteeseen. Selluloosakin tulee siis inaktiiviseksi voimakkaan keskinäisen sitoutumisen johdosta ureaformaldehydikondensaatin kanssa.

C. Paperistruktuurit, jotka on muodostettu ureahartsiosasista ja muista kuin kasviselluloosakuiduista, esim. hienoista mineraalivillakuiduista, samalla tapaa kuin keksinnön mukainen ureapaperi, saavat erittäin vähäpätöisen lujuuden ja hajoavat sekä natronlipeäliuoksessa että puhtaassa vedessä.

Käytettäessä kuituja, joilta todistettavasti puuttuu kyky reagoida ureaformaldehydikondensaatin kanssa, ei siis saada kestävästä paperistruktuuria, vaikkakin tässäkin tapauksessa tapahtuu kuitujen kapseloimista.

Niiden reaktiivisuus- ja kovettumisedellytysten tiivistävästi esittämiseksi, jotka paperin kuivatuksessa vaaditaan tehokkaan kovettumisen aikaansaamiseksi toisen kerran lämmössä, niin että jo kylmänä hapolla kovetetusta ureaformaldehydikondensaatista syntyy yhdessä selluloosan kanssa yhtenäinen kuituverkostostrukturi, voidaan täsmentää seuraavat kohdat:

1. Osasilla täytyy aikaisemmasta pH-alueella 1,0-3,5-tapah-
tuvasta happkovetuksesta huolimatta olla jäljellä, ainakin pin-
noillaan, metyolireaktiivisuus.

2. Kuivatusprosessin aikana täytyy saavuttaa tietty minimi-
lämpötila paperirainan ollessa vielä kostea kovettumisreaktioiden
aikaansaamiseksi olemassa olevilla ja vastamuodostuneilla metyolili-
ryhmillä.

3. Ureafragmenteista ja selluloosapitoisista kasvikuuduista
muodostetun sulpun täytyy sisältää erikoista, veteen liukenematon-
ta latenttia kovetinta, joka kuivatusprosessin aikana laskee pape-
rirainan pH-arvon alle 4,5, edullisesti 2 ja 4 välille.

4. Märkä ureapaperiarkki pitää sopivasti ennen kuivatusta
alistaa puristukseen, esim. telojen välissä, joka vastaa 50-150 kp/cm²
painetta, ja edelleen on sopivaa ylläpitää kostean arkin kokoon-
puristuma kuivatusprosessin aikana suurella huovan paineella tai
tiivistäviä liima-aineita lisäämällä. Nämä puristusolot ylläpide-
tään normaalisti sekä teollisessa paperin valmistuksessa että
laboratoriotyössä, minkä vuoksi ne osoittautuvat vähemmän kriitti-
siksi. Puristamisen tarkoituksena on lisätä kiinteiden reaktio-
komponenttien, so. hartsifragmenttien ja selluloosakuitujen, välis-
tä kosketusta.

Edellä olevassa kuvauksessa on kiinteätä ureaformaldehydi-
kondensaattia, joka selluloosan ohella muodostaa ureapaperin pää-
raaka-aineen, nimitetty fragmenteiksi ja osasiksi. Nämä osaset voi-
vat geometriselta muodoltaan olla kuitumaisia, höytälleen muotoisia
tai yleisesti partikkelimaisia. Ne voidaan valmistaa samantapai-
sesti kuin synteettiset kuidut suulakekehrulla tai muovikalvoiksi,
jotka sitten paloittelataan. Ne voidaan myös saada partikkelimuotoon
saostamalla ureaformaldehydihartsia vesiliuoksesta. Koska tavan-
omaisin keinoin on äärimmäisen vaikeata saada ureaformaldehydi-
kondensaatti sellaiseen kiinteään fragmenttimuotoon, joka ei ole
alkuvaiheessa tahmainen eikä muodosta mekaanisesti vaikeasti käsi-
teltäviä möykkyjä, jotka sitten aiheuttavat jyvämäisiä vikoja
(grits) paperiin, tässä kuvataan joitakin sopivia menetelmiä käsi-
teltävissä olevien osasten valmistamiseksi:

Osasmuoto, jota edullisesti voidaan käyttää keksintöä so-
vellettaessa, on paloitetu ureaformaldehydivahto (UF-solumuovi),

joka on saanut läpikäydä happokovetuksen ilmalla vaahdotetussa muodossa rajoitetun ajan. Tämä vahto- eli solumuovirakenne on stabi-loitu ja kovettunut veteen liukenemattomaan, ei-tahmaiseen muotoon, joka kuitenkin on edelleen reaktiivinen ja kovetettavissa toisen kerran korkeammassa lämpötilassa paperin kuivatuksen aikana, kun se paloittelaa esim. hydropulpperissa. Menetelmä valmistaa UF-hartsivaahtoa eristystarkoituksiin on vanha, joten tässä selitetään vain muunnos, joka varta vasten soveltuu ko. komponenttien jalostamiseksi ureapaperiksi.

Lähdetään sopivasti UF-kondensaatista, joka on niin vesiliukoista, että se sietää vedellä laimentamisen n. 20 % hartsi-pitoisuuteen. Vedellä laimennettavuus vähenee kondensaatin metylo-lipitoisuuden mukana, minkä vuoksi sekä pienet F/U-suhteet että pitkälle viety kondensaatiokin ovat omiaan johtamaan pieneen vedel-lä laimennettavuuteen (saostuminen tahmaiseksi limaksi laimeissa vesiliuoksissa). Eristysvaahdoksi on aiemmin käytetty UF-hartseja, joilla on suuri F/U, n. 1,7-2,1, mutta vaikeuksien välttämiseksi formaldehydin valmiista tuotteesta irti lohkeamisen vuoksi on tässä tapauksessa toivottavaa pitää pienempi F/U-suhde ja vähen-tää primääristä kondensaatiota. Niinkin pienet kuin 1,3 F/U-suh-teet ovat osoittautuneet käyttökelpoisiksi ureapaperia valmistetta-essa ja vieläkin pienempiä F/U-suhteita voidaan käyttää, jos se-koitetaan eri hartseja, niin että solujen pinnat saavat suuremman F/U-suhteen kuin solujen seinämien sisäosat.

Ureapaperin valmistuksessa on todettu erikoisen sopivaksi sekoittaa epäorgaanista täyteainetta kuten kaoliinia tai talkkia tai alumiinioksidihydraattia vaahdotettavaan hartsiliuokseen. Tässä tapauksessa pitää täyteaine ensiksi liettää veteen, joka sisältää vähän vesilasia tai muuta silikattia, so. 1-10 % SiO_2 täyteaineesta, jolloin se suureksi osaksi absorboituu täyteaineen pinnalle.

Kaoliinimäärä voi olla jopa 10-100 % hartsimäärästä.

Silikaattikäsittelyn täyteaineen, erikoisesti kaoliinin ja talkin, joita usein käytetään paperin valmistuksessa, tällaisella lisäyksellä saavutetaan useita etuja. Ensinnäkin tällainen täyteaine, jonka partikkelikoko on 0,1-5,0 μm , keräytyy solurakenteen paksum-piin väliseinämiin, jotka erottavat kolme tai neljä rakkulaa toi-sistaan, kun taas yksinkertaisista seinämistä, jotka erottavat

kaksi rakkulaa toisistaan, tulee niin ohuita, että ne kylmän happokovetuksen aikana (selitetään tuonnempana) puhkeavat rikki ja vetäytyvät kokoon, niin että jäljelle jää vain karkeampien kuitumaisten osien verkosto. Toiseksi ureapaperin raaka-aine tulee vahvemmaksi ja paperi saa suuremman opasiteetin, mikä on arvokas ominaisuus. Lopuksi täyteainerakeiden pinnoilla oleva silikaatti muuttuu piihappogeeliksi, joka antaa vaahto- eli solumuoviosasille anionisen luonteen, minkä johdosta ne saavat suuremman selluloosaretention ja pysyvät helpommin viiralla paperinmuodostuksessa, ainakin siinä määrin kuin alumiiniumsulfaattia sisältyy sulppuun. Muutoin vaahdonmuodostus tapahtuu seuraavalla standardisoidulla tavalla.

20-40 %:nen ureaformaldehydikondensaattiliuos muutetaan vaahdoksi paineilman ja tensidin (esim. butyyliinafteenisulfonaatti, nonyyliifenolisulfonaatti tai lauryylisulfaatti) avulla jälkimmäisen ollessa liuoksessa yhdessä happokovettimen kanssa tavallisesti n. 4 %:nen fosforihappo. Primäärinen "kaksoisvaahdotusvaahto" muuttuu vähitellen jäykäksi, ei-nestemäiseksi vaahdoksi samalla kun vaahtokupliin jakautunut ureaformaldehydikondensaatti kovettuu kiinteäksi hartsiksi pH-arvon vaikutuksen alaisena ko. arvon voimassa edullisesti olla 1,0 ja 3,5 välillä välittömästi vaahdotusprosessin jälkeen. Vaahdon kuiva-ainetiheys sovitetaan ilman avulla normaalisti arvoon 10-30 kg/m³. Vaahdonmuodostus ja esikovetus tapahtuvat alle 60°C, etupäässä 5-40°C, lämpötilassa. Käytetyn hartsi-kondensaatin luonteesta riippuen on esikovettuminen edennyt niin pitkälle, että vaahto (solumuovi) voidaan jauhaa hydropulpperissa ilman möykkyntymistä (kokkaroitumista) kompakteiksi fragmenteiksi 2-50 h kuluttua ureapaperiksi jalostamista varten. Hartsivaahtoa ei tarvitse millään tavalla kuivattaa ja käsittely kohotetussa lämpötilassa (yli 60°C) ennen sulputusta on löysin sopimaton ureapaperin ominaisuuksia silmällä pitäen. Sulputuksen yhteydessä nostetaan pH:ta sopivasti ja kylmä happokovettuminen keskeytetään.

Vaahtopalaset, jotka saadaan esikovetetun vaahdon sulputuksessa ja jauhatuksessa, osoittautuvat mikroskoopilla katsottuna muodostuvan haarautuneista kuiturakenteista, joissa on äärimmäisen ohuita lamelleja, jotka uimaräpylän tavoin yhdistävät sormihaarat. Kuituhaarojen ja lamellien paksuus määräytyy vaahtostruktuurin ominaisuuksista, esim. sen tiheydestä ja rakkulakoosta. Jauhatuk-

sella rikotaan vain solu- eli vaahtorakenne ja lyhennetään haarautuneita kuitustruktuureja. Jotta paperin kuivatuksessa saadaan luja ja yhtenäinen verkkostrukturi, täytyy itse solurakenne jauhattaa rikki. Saatavan massan kuitupituudella on pienempi merkitys valmiin paperin lujuuteen, vaikka alle 100 μ m kuitupituuksien vangitseminen paperinmuodostuksen määrässä osassa saattaa olla vaikeata mikäli ei kaoliinia tai anionista piihappogeeliä sisälly fragmentteihin.

Näin valmistetun vaahton osaset toimivat erittäin hyvin jatkokäsittelyssä ureapaperin valmistamiseksi. Ainoa vaikeus on, että vaahtotukseen käytetty tensidi on haitallinen tasaiselle paperin formaatiolle paperikoneen viiralle. Se on siksi pestävä pois vaahton paloittelun/sulputuksen jälkeen tai tehdä muulla tavoin vaarattomaksi.

Keksinnön eräs luonteenomainen piirre on, että ureaformaldehydikomponenttia ei kokonaisuudessaan tarvitse muuttaa esikovettuneeksi vaahdoksi. Tällaisella vaahdolla on tiheysalueella 10-20 kp/cm^2 niin ylimitoitunut pinta, että tätä voidaan käyttää suurien liuenneiden tai suspendoituneiden ureaformaldehydikondensaattimäärien saostamiseen. Tällä tavalla voidaan fragmenttien pintareaktiivisuutta kiihdyttää tai hidastaa. Paitsi sulfiittimodifioitua hartsia voidaan modifioimatontakin hartsia, jolla on pieni, 1 tai pienempi, F/U-suhde, edullisesti saostaa (monometyyliurea tai sen oligomeerit). Sopiva saostusaine on tällöin hapan oligomeerinen piihappo, joka vaikuttaa saostavasti lujien vetysidosten johdosta ureajohdannaiseen ja metyyloliureaan. Aina 50-70 % ureaformaldehydikondensaatin kokonaismäärään asti voidaan tällä tavalla paperiin viedä aikaisemmin kovettamaton liuossaos tai suspensiosaos, jonka esikovettumisasteesta tulee pieni, koska esikovetus suoritetaan sulputuksen aikana. Samoin vaahtopalasten suuri pinta muodostaa sopivan laskeutumisalustan täyteaineille, kuten kaoliinille ja titaanidioksidille. F/U-suhteeltaan pienen hartsin suspensioilla täytyy tietenkin olla alhainen kondensaatioaste voidakseen metyyloliireaktioilla kasvaa yhteen muun kuiturakenteen kanssa ja tässä tapauksessa ne voidaan liittää mukaan paperin rakenteen heikkenemättä.

UF-kondensaatti, jolla on pieni F/U-suhde, 1,0 ja 1,3 välillä, ja alhainen kondensaatioaste, voidaan myös edullisesti saos-

taa täyteaineelle, kuten kaoliinille ja talkille. Hyvin vähäisesti kondensoitunut urean ja formaldehydin liuos, jonka F/U-suhde on 1,0 ja 1,3 välillä, saostuu helposti pH:n happamalla puolella, arvossa 3-5, lietetylle kaoliinille tai talkille, ja tässäkin oligomeerinen piihappo (valmistettu vesilasista nopealla hapotuksella) muodostaa sopivan saostusapuaineen, erikoisesti jos kondensaatti on kationinen esim. ammoniakkilisäyksen johdosta. Kaoliinirakeiden päällästäminen 20-40 % UF-kondensaattilla antaa täyteaineen, joka voidaan sekoittaa selluloosasulppuun 50-70 % kohoavissa määrissä selluloosakuitujen ja UF-hartsimodifioidun kaoliinin summasta laskehtuna. Saostamiseen voidaan myös suoraan käyttää pienen F/U-suhteen ja alhaisen kondensaatioasteen omaavan UF-kondensaatin saosta ilman perusainetta, mutta taloudellisista syistä on perusainetta, kuten kaoliinia, pidettävä edullisempänä. Saostettuja hartsiosasia käytettäessäkin on sopivaa alistaa saos, so. osaset, esikövetukseen kylmällä hapolla 1-3 pH-arvossa 30-180 minuutiksi juuri ennen kuin ne sekoitetaan selluloosasulppuun. Tällainen hapolla tapahtuva esikövetus aktivoi toisen kovettumisen ureapaperin kuivatuksen yhteydessä samalla kun se heikentää saoksen liukenemista voimakkaasti laimennettuun sulppuun.

Mitä tulee fragmenttien muodostukseen, lopuksi voidaan huomauttaa, että vaahdotus- ja suulakekehruumenetelmillä voidaan saada fragmentteja, joiden pintakerrokset ovat metyrolirunsaampia kuin sisäkerrokset. Tähän päästään sekoittamalla metyroliniukkaa ja vaikeasti veteen liukenevaa hartsia ennen vaahdotusta tai kehruuta metyrolirikkaampaan hartsin, jolloin ensiksi mainittu keskittyy saadun kuituisen tuotteen sisäosiin, kun taas metyrolirunsa hartsiosa keskittyy ulkopinnoille.

Kuten edellä olevasta ilmenee, UF-hartsifragmentit voivat laajoissa rajoissa vaihdella sekä valmistustavan että lopullisen muodon suhteen. Fragmentit voivat olla homogeenisia UF-hartsiosasia, mutta ne voivat myös olla heterogeenisia sydänaineen ollessa esim. kaoliinia tai talkkia. Suuruudeltaan ne voivat vaihdella 1-5 μm kokoisista UF-hartsipäälläysteisistä kaoliinipalasista sellaisiin kuituisiin vaahtopalasiin tai kehruukuituihin asti, joiden "kuituhalkaisijat" ovat 5-100 μm ja "kuitupituudet" 100-1000 μm . Nämä palaset eli osaset voivat olla ionisia, esim. kationisia,

ammoniakin, amiinien, läsnäollessa tapahtuneen kondensaation johdosta, tai anionisia sulfiitti-ionien läsnäollessa tapahtuneen kondensaation johdosta. Ioninen luonne voi myös johtua osasiin sisällytetyistä ionisista aineista, kuten aktiivisesta piihaposta. Ratkaisevaa keksinnölle on, että UF-hartsiosaset on esikovetettu veteen liukenemattomiksi happokovetuksella sellaisella tavalla, että toinen kovettuminen uudeksi rakenteeksi voi tapahtua ureapaperin kuivatusoloissa.

Paitsi UF-hartsiosasten esikovetusasteella ja jäljelle jäävällä metylolireaktiivisuudella on lämpötilalla toisessa kovetuksessa, so. ureapaperin kuivatuslämpötilalla, ratkaiseva osa. Tämän lämpötilan täytyy olla yli 80°C , minkä kuivatuslämpötila yleensä tekeekin teollisessa paperinvalmistuksessa. Kuivatuslämpötilan nostamiseksi nopeasti $80-100^{\circ}\text{C}$:een paperirainassa on edullista pitää kuivatussyylinterien lämpötila vähän normaalia korkeammalla ja lisäksi varustaa paperikone stabiilimmilla ja vähemmän höyryä läpäisevillä kuivatushuovilla kuin normaalisti on tapana, jotta, veden höyrystyminen tapahtuisi korkeimmassa mahdollisessa lämpötilassa ja samalla pitää huopien kohdistama puristusaine suurena. Toisen kovettumisen ei välttämättä tarvitse tapahtua paperikoneessa, se voi edullisesti tapahtua myös seuraavassa kuumakanteroinnissa tai muussa ureapaperin jälkikäsitelyssä.

Koska paperin valmistuksessa ei normaalisti haluta käyttää sulppua, jonka pH on alle 4,5, ja koska ureapaperi vaatii pienemmän pH:n kuivatuksen yhteydessä, täytyy ns. latentti kovetin lisätä jo massan ja sulpun valmistuksen yhteydessä. Valitettavasti tavalliset ureapuristemassoissa käytetyt latentit kovettimet eivät sovellu tässä tapauksessa, koska ne muodostuvat ammoniumsuoloista tai tolueenisulfonihapoista, jotka aivan liian helposti liukenevat sulpun suuriin vesimääriin.

Periaatteessa voidaan käyttää mitä tahansa veteen liukenevatonta latenttia kovetinta, mutta kaksi tällaista kovetinsysteemiä on osoittautunut erikoisen mielenkiintoisiksi. Yksinkertaisempi niistä on hapan aluminiumvetyfosfaatti, jota saadaan saostumisen kautta liuoksista, jotka sisältävät Al-ioneja, esim. Al-sulfaattia, ja fosforihaposta pH-alueella 3,5-5,0. Tämä kovetin muodostuu automaattisesti, jos UF-kondensaatti on esikovetettu

fosforihapolla, mikä on tavallista vaahdon kovetuksessa, ja massaksi hajotettuun vaahtoon lisätään Al-sulfaattia samalla tavalla kuin tavallisesti tapahtuu paperin valmistuksessa, ja että alussa hyvin hapan sulppu neutraloidaan pH:hon 4,5-5,0. Al-sulfaattia lisättäessä ja seuraavassa pH:n kohoamisessa hapan aluminiumvetyfosfaatti saostuu hartsiosasille (ja selluloosakuiduille). Kun kostea paperiraina sitten joutuu kuivatusosaan ja lämpötila nousee, epäsuhteutuu Al-vetyfosfaatti neutraalissa Al-fosfaatissa ja vapaassa fosforihapossa, mikä laskee paperirainan pH-arvon 2 ja 4 välille konsentraatiosta riippuen. Kun valmiiksi kovettunut paperi sitten viillenee, tapahtuu tietty pH-arvon palautuminen 3 ja 5 välille. Vaadittu Al-määrä vastaa 0,1-1,0 % paperin painosta aluminiumoksidina laskettuna, kun taas fosforihappoa pitää olla kaksinkertainen määrä eli 0,2-2,0 % H_3PO_4 :nä laskettuna.

Toinen kovetinsysteemi, joka on todettu erikoisen mielenkiintoiseksi, on itse UF-hartsin sulfonihapon muodossa sen happamassa vetymuodossa. Tämä kovetin valmistetaan sopivimmin siten, että osaan UF-kondensaattiliuosta (ilman esikovetusta) lisätään alkalista sulfiittia, esim. pyrosulfiittia. Sulfiitti reagoi silloin metyloliryhmien ja eetterisiltojen kanssa, niin että muodostuu hapan UF-sulfonaatti. UF-sulfonihappo on liukenematon happamalla puolella ja voidaan siksi saostaa jo valmistetuille esikovetetuille UF-hartsiosasille, minkä pitää tapahtua pH-arvossa 1-3. Silloin saadaan sulpun muodossa oleva tuote, joka voidaan neutraloida haluttuun pH-arvoon 4,5-5,0 ilman että liukenematon sulfonihappo näyttää tulevan neutraloiduksi. Kuivatuksessa se kuitenkin aktivoituu kohotetun lämpötilan johdosta, minkä vuoksi paperiarkin pH laskee voimakkaasti. Päälle tiputettu indikaattoriväri voi osoittaa pH-arvoja 1,5-2,5 kuivatuslämpötilan ollessa 80°C, mutta pH-arvo nousee itsestään viilentymisen aikana normaalimpiin arvoihin 3,5 ja 4 välille. UF-hartsisulfonihapon saamiseksi on sopivaa käyttää sulfiittimäärää, joka vastaa 1 mooli SO_2 5 mooliin UF-hartsin ureaa. Näin saatu UF-hartsin-sulfonihappo voidaan saostaa jo valmistetuille fragmenteille määrässä, joka vastaa 10-40 % hartsin-sulfonihappoa UF-hartsin kokonaismäärästä laskettuna. Sitä vastoin on osoittautunut vaikeaksi saavuttaa tyydyttävä vaahto UF-kondensaatista, joka ennen vaahdotusta sisältää UF-hartsin-sulfonihappoa. Tämä sulfonihap-

po selvästi hidastaa vaahdon kovettumista, niin että tensidivaah-to menee kasaan ennen kuin kovetusreaktio on antanut vaahdolle riittävän jäykkyyden ja stabiiliuden.

Yllä on sanottu, että hapolla alle 60°C lämpötilassa esikovetetun UF-hartsin paloitteleminen ja dispergoiminen voi edullisesti tapahtua ns. hydropulperissa, jossa selluloosapitoiset kasvikuikutkin sulputetaan ja dispergoidaan tavanomaiseen tapaan. Sulputuksessa lisätään myös ne ainekset, jotka tarvitaan pH-arvon laskemiseksi ureapaperirainan kuivatuksen ajaksi. Saatua massa voi sisältää 70-80 % asti UF-fragmentteja mukaan lukien siihen yhdistetyt täyteaineet ja 20-30 % selluloosakuituja. Jos näitä on vain n. 10 %, saadaan vähemmän paperia muistuttava raina, jolla on suurempi jäykkyys ja hauraus. UF-hartsiosapitoisuuden laskiessa alle 20 % ureapaperi menettää yhä enemmän ainutlaatuisia ominaisuuksiaan jäljempänä esitetysti ja siitä tulee yhä enemmän tavanomaisen, yksistään selluloosapitoisista kasvikuiduista muodostuvan paperin kaltainen.

Ureapaperin selluloosapitoiset kuidut voivat olla tyypiltään sulfaattisellua, sulfiittisellua, mekaanista massaa, kuumahierrettä ja puolimekaanista eli kemimekaanista massaa. Pitkät havupuu-kuidut on pantava etusijalle, mutta lyhyitä lehtipuukuituja voidaan myös edullisesti käyttää. Ne voivat olla valkaistuja tai valkaismattomia. Sellun suotautumisvastukselle asetetut vaatimukset ovat samanlaiset ureapaperin kuin konventionaalisen paperin kohdalla. Koska UF-hartsifragmentit jauhautuvat pieniin mittoihin paljon helpommin kuin "selluloosa" jauhautuu defibroiduiksi kuiduiksi, on sopivaa alistaa käytettävä selluloosakuitumassa erilliseen esijauhaukseen, esim. jauhimessa. Yhdistetty UF-hartsifragmentti- ja selluloosakuitusulppu pitää kuitenkin alistaa yhteiseen loppujauhaukseen, jonka intensiteettiä pitää kuitenkin harkita ottaen huomioon jauhatusherkemmät UF-hartsifragmentit.

Kuivatuksen jälkeen voidaan ureapaperi kalanteroida ja käsitellä tavanomaisella tavalla. Kalanteroimista voidaan myös käyttää toiseen kovetukseen.

Tämän tekniikan mukaisesti saatavalle, 30-70 % UF-hartsiosia sisältävälle ureapaperille on tunnusomaista, että se muodostuu kemiallisesti sidotusta ja yhtenäisestä, mutta avoimesta kuitu-

verkostosta päinvastoin kuin tavallinen paperi, joka muodostuu toisistaan erotettavista, ns. vetysidoksilla yhdessä pidetyistä kuiduista. Sidosero voidaan selvällä tavalla esittää eri paperistruktuurien käyttäytymisellä 20-40 %:ssa natronlipeässä. Vahva lipeä murtaa tavallisesti paperin vetysidokset, selluloosa alkaa merseroitua ja kuidut erkaantuvat toisistaan epäyhtenäiseksi massaksi. Samoin tapahtuu paperissa, joka sisältää tehotonta ureaformaldehydikondensaattitäyteainetta ennestään tunnetun tekniikan mukaisesti. Keksinnön mukainen ureapaperi käyttäytyy täysin toisin. Paperi vain turpoaa vahvassa lipeässä ja saa lähinnä veden turvottaman vuodan tai märän säämiskän luonteen ollen kuitenkin melkoisesti jäykempää. Tämä turpoavuus yhdessä säilyneen suuren lujuuden kanssa lienee merkittävin todiste yhtenäisen kuituverkoston pysyvistä kemiallisista sidoksista.

Tämän rakenteen mukaisesti ureapaperilla on suhteellisen suuri kuivalujuus (lujuus kuivana), joka vastaa valiolaatuksen selluloosakuiduista valmistetun paperin kuivalujuutta. Huomionarvoista on, että märkälujuus on suuri. Katkeamispituus (vetolujuus) märkänä on normaalisti 25-60 %, etupäässä yli 33 %, katkeamispituudesta kuivana. Repeämiskerroin Elmendorfin mukaan on myös suuri ottaen huomioon hyvin lyhyet ureakuidut, jotka sisältyvät rakenneosina ureapaperistruktuuriin. Elmendorfin repeämiskerroin antaa hyvän (repeäisyindeksi) mitan paperiin sisältyvien kuitujen pituudesta ja se on siksi tässä tapauksessa todiste siitä, että on muodostunut yhtenäinen kuiturakenne. Lyhyet ureahartsiosaset olisivat sellaisenaan antaneet täysin vajaamittaisen repeäisylujuuden, ja samoin on asianlaita, kun osaset ovat mukana tehottomana täyteaineena ennestään tunnetun tekniikan mukaisesti. Märkä repeäisylujuuskin on tietysti suuri hyvin muodostetussa ureapaperissa. Ko. paperissa on märkä repeämiskerroin 50-90 % kuivarepeämiskertoimesta. Seuraavissa esimerkeissä on juuri kuiva- ja märkärepeämiskerroin otettu sen mitaksi, miten hyvin ureapaperistruktuuri on muodostettu eri kokeissa. Esimerkeissä esitetyistä kuivan paperin repeämiskertoimen arvoista voidaan alle 40 arvojen katsoa merkitsevän puutteellista verkostostruktuurin muodostumista, mikä myös pätee, kun märän paperin repeämiskertoimet ovat alle 20. Kun ureaformaldehydikondensaatti on täysin inaktiivisena täyteaineena 50 % ja

suuremmissa pitoisuuksissa, kuivarepäisylujuusarvot ovat vain 8-16 ja märkärepäisylujuusannot 0-4.

Ureapaperin kemiallisesti sidotulle ja yhtenäiselle kuituverkostostruktuurille on luonteenomaista myös pieni bulkki eli koheus, so. suuri tiheys, päinvastoin kuin inertisellä ureahartsitäyteaineilla varustetuilla papereilla, joilla kaikilla on suuri bulkki. Patenttikirjallisuuden mukaan bulkki kasvaa n. $0,3-0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ jokaisen 10 % suuruisen lisäysmäärän myötä. Kun on kyseessä keksinnön mukaisten aktiivisten ureahartsien lisäys, bulkki ei kohoa ollenkaan verrattuna 100 %:sesti selluloosakuiduista valmistettuun paperiin (kun "selluloosamassalla" on sama suotautumisvastus) tai joka tapauksessa ei enempää kuin $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ per 10 % lisäys, mikä voidaan laskea seuraavien esimerkkien tiedoista.

Kuten tästä seikkaperäisestä selityksestä käynee ilmi, keksinnön mukainen "ureapaperi" edustaa uutta tuotetta, jolla on mielenkiintoisia ominaisuuksia, jotka tekevät sen käyttökelpoiseksi tarkoituksiin, joihin ei normaalisti sellaista tuotetta kuin paperia käytetä. Lujuutensa ja märkälujuutensa johdosta se voi esim. korvata tekstiilejä muovien alustana ja kiilloitusliinoina, minkä vuoksi keksintöä ei rajoiteta paperituotteisiin perinnäisessä ahtaassa mielessä.

Tuotteen sekundäärisen käytön kohdalla lannoitus- ja maanparannusaineena on niin, että jäte- tai keräyspaperi on revittävä, sopivasti märkäkäsittelylaitteessa, niin että saadaan karkea kuituliete. Lannoituskokeet ovat osoittaneet, että parhaat tulokset ja nopein typen hyväksikäyttö saadaan, jos tämä liete tehdään alkaliiseksi nostamalla sen pH suunnilleen 9:ään poltetulla kalkilla tai lisäämällä siihen ammoniakkia ennen levitystä. Silloin mikro-organismit voivat helpommin päästä typen yhteyteen. Perusteellinen sekoitus selluloosan kanssa saa aikaan, että mikro-organismit paljon nopeammin käyttävät hyväksi tuotteen verrattuna vaahtoon (solumuoviin), joka koostuu yksistään ureahartsista. Mikrobiologinen vaikutus on hyvin nopea maassa, kun pelkästään ureavaihto-osasista muodostuva kostea massa kestää kuukausia. Tässä on siis kyseessä odottamaton synergia ureavaahtokomponentin ja siinä hienojakoisena olevan selluloosan välillä. Ureapaperijätteessä oleva fosfaattisäältäkin (n. 2 % asti P_2O_5) antaa tietyn lisäavun lannoitusarvolle, vaikka se onkin vaikeasti luoksepäästävänä Al-fosfaattina.

Paperia valmistettaessa on tärkeätä voida käyttää uudelleen sellainen paperi, joka on virheellisesti käsitelty paperikoneessa tai hylätty uudelleenrullauksessa tms. Ureapaperin kohdalla, jota ei ole kuivatettu tai toistamiseen kovetettu, uudelleenkäyttö on tavanomaisesti suoritettavissa. Kuivatettu ureapaperi sekä ureapaperijäte, joka halutaan käyttää uudelleen paperin valmistukseen, täytyy ensiksi repiä ja kuiduttaa tavanomaisella tavalla, vaikka se vaatii suuremman energiankulutuksen paperin erinomaisen märkälujuuden johdosta. Jos pienempiä määriä kuidutettua hylkyä sekoitetaan uuteen ureapaperisulppuun, uudelleenkäyttö käy vaikeuksitta. Kun on kyseessä suurehko lisäys- eli sekoitusmäärät, silloin täytyy ottaa huomioon, että metylooliireaktiivinen hartsi pitää lisätä esim. saostamalla hapanta sulfiittimodifioitua UF-hartsia, jolla on suuri F/U-suhde, tai muuta latenttia kovetinta pH-arvon saamiseksi kuivatuksen aikana laskemaan 4:ään tai alemmaksi.

Esimerkki 1

Tämä esimerkki valaisee sidosaktiivisuuden ja pH:n muuttumista kylmänä hapolla esikovetetun UF-hartsivaahdon varastoinnin aikana. Kaksi samanarvoista, eristysvaahdon valmistamiseen tarkoitettua urea- eli karbamidihartsia, joiden moolisuhde F/U oli n. 2 (valmistajat Casco, Ruotsi, ja BASF, Länsi-Saksa), olivat suihkukuivatetun jauheen muodossa. Hartsi liuotettiin veteen, jossa se sai olla 48,4, minkä jälkeen lisättiin 12 % ureaa hartsin painosta. Tämän jälkeen ne saivat "seistä" vielä 24 h urean sitomiseksi. Vaahdotus tapahtui ns. vaahdotusruiskulla, jota tavallisesti käytetään eristysvaahdotukseen. Tässä ruiskussa vaahdotettiin paineilmalla 3-5 %:nen fosforihappokovetinliuos, joka sisälsi tensidiä (Na-butyylinafteenisulfonaattia), ja vaahtomassaan ruiskutettiin yllä esitetty hartsiliuos 32 %:ksi laimennettuna hienojakoisena sumuna. Ilmamäärä ja kovetinhappo sovitettiin sellaisiksi, että saadun vaahdon tiheys (kuivassa tilassa) oli 15 kg/m^3 ja vaahtomassan pH oli 2,3. Ensiksi saatu vaahto kovettui 5 minuutissa kiinteäksi, ei-nestemäiseksi, mutta edelleen pehmeänä ja tahmaisena pysyväksi vaahdoksi (Casco-hartsia vähän hitaampi). Vaahto sai olla paikallaan yön yli kuivattamatta 20°C :ssa ja 16 h kuluttua otettiin ensimmäinen näyte massan valmistusta ja edelleen paperiksi jalostamista varten.

2 g vaahtomateriaalia (kuivapainosta laskettuna) jauhettiin yhdessä 1 g valkaistun mäntysulfaattisellun (Iggesundin revinnäis-massa) nopeakäyntisessä laboratoriosekoittimessa, minkä jälkeen primääri sulppu suodatettiin ja pestiin arkinmuodostukseen häirit-sevästi vaikuttavan tensidin ja vapaan hapon poistamiseksi. Primää-
risulpun pH noteerattiin alla olevan taulukon mukaiseksi ja sekun-däärisulppuun, josta paperi muodostettiin, lisättiin 3 % Al-sulfaat-tia paperin painosta laskettuna, mikä antoi massalle n. 4,5 pH:n fosforihappo on pesty pois). Alla oleva taulukko osoittaa, miten
vaahdon metylolireaktiivisuus ja pH muuttuvat ajan kuluessa. Tässä tapauksessa voi metylolireaktiivisuuden alenemisen myötä tapahtua myös pH-arvon nouseminen primäärisulpuissa, mutta tämä ei ole mah-dollista latentin kovettimen läsnäollessa.

Jokaisesta näytteestä valmistettiin arkkeja, joiden pinta paino eli neliömassa oli 100 g/m^2 , ja saadun paperin laadun arvioimiseksi määritettiin repeämiskerroin Elmendorfin laitteella kuivassa ja märässä tilassa (paperin oltua varastoituna vähintään 12 h). Repeämiskerroin mitattiin.

Happokovetetun vaahdon varas- tointiaika	Primääri- sulpun pH	Kuivatetun paperin pH	Kuivan pape- rin repeämis- kerroin	Märän paperin repeämis- kerroin
16 h	2,8	3,2	96	80
30 h	3,2	3,5	80	64
54 h	3,6	4,1	72	56
78 h	4,0	4,3	60	44
102 h	4,2	4,4	36	20
126 h	4,7	4,8	24	8
150 h	5,0	5,0	16	4
1 kk	5,5	5,0	12	0
1 kk hapan kuivatus	5,5	3,0	48	24

Viimeksi käsitellyn näytteen kohdalla muodostettu ja puris-tettu arkki kostutettiin pH-arvoltaan 2,0 viinihappopuskuriaineella ennen kuivatusta, joten tämä tuli suoritettavaksi pH:ssa 2,0-3,0.

pH-funktion merkityksen lisäävalaisemiseksi kaksinkertais-tettiin yllä esitetyt näytteet 30 h kuluttua, niin että rinnakkais-näyte neutraloitiin primäärisessä sulpuissa pH-arvoon 8,5 ja pidet-tiin tässä arvossa 3 tuntia ennen kuin se pestiin ja tehtiin uudel-

leen sulpuksi ilmoitetulla tavalla lisäämällä Al-sulfaattia sekundaarisen sulpun pH-arvon saamiseksi 4,5. Tulokseksi tuli paperi, jossa oli melkoisesti huonompi sitoutuma, niin että sen kuiva-repeämiskerroin oli 32 ja märkä 16. Tällaisen alkaloinnin ei olisi kohtuuden nimessä pitänyt vaikuttaa metylolipitoisuuteen tai metylolireaktiivisuuteen, minkä vuoksi on oikeutettua tehdä se johtopäätös, että hartsivaahdon "sisäisellä" pH:lla, jonka ei tarvitse olla identtinen sulpun (vesifaasin) pH kanssa, on ratkaiseva merkitys kemialliselle sitoutumiselle ja verkostostruktuurin kehittymiselle.

Esimerkki 2

Tämä esimerkki valaisee vaahdon kuivumisen vaikutusta bulkkiin. Vesiliukoinen karbamidiharts, jossa karbamidin ja formaldehydin moolisuhde oli 1:2,1 ja joka kondensoitiin tasolle, jossa laimennus 1,5 osalla vettä juuri ja juuri saa aikaan saostumisen 20°C:ssa, laimennettiin 29 % kuiva-ainepitoisuuteen ja tähän liuokseen lisättiin 15 % karbamidia (ureaa) laskettuna hartsin kuiva-ainepitoisuudesta. Näin saatiin F/U-suhteeksi 1,7. Kahden vuorokauden pH:ssa 8-8,5 tapahtuneen varastoinnin jälkeen pantiin liuokseen 25 % kaoliinia, joka oli ensiksi lietetty 3 %:een vesilasiliuokseen. Määrä sovitettiin sellaiseksi, että karbamidihartsiliuos lietetyn kaoliinin kanssa sai 32 % kuiva-ainepitoisuuden. Tästä kokonaiskuiva-ainepitoisuudesta oli n. 20 % vesilasikäsiteltyä kaoliinia (laatu B).

Hartsiliuoksesta valmistettiin karbamidivaahtoa esimerkin 1 mukaisella vaahdotusruiskulla. Tällöin hartsiliuos ruiskutettiin sumutteena vaahdotetulle butyyliinafteenisulfonaatin ja fosforihapon liuokselle. Vaahdotusaineena käytettiin paineilmaa. Komponentit sekoitettiin sellaisissa osuuksissa, että seoksen pH:ksi tuli 2,5. pH-arvo nousi kuitenkin vähitellen varastoinnin aikana, niin että se oli 3 päivän kuluttua 3,5.

Yritykset mekaanisesti työstää saatua vaahtoa ja desintegroida se heti valmistuksen jälkeen ja 12 tunnin kuluttua antoivat tulokseksi tiiviitä hartsirakeita, joista muodostui rakeinen, käytökelvoton paperi. 48 h kuluttua oli vaahto desintegroitavissa hydropulperissa (vesifaasi) hienoiksi kuitufragmenteiksi, jotka pesun jälkeen yhdessä 33 % selluloosan (mäntysulfaatti) kanssa antoivat tasaisen ja lujan paperin, jonka pH oli 4. Arkkien kuivare-

peämiskerroin oli 60 Elmendorfin repäisykokeen mukaan. Vastaava märkärepeämiskerroin oli 48. Paperin bulkki oli $1,3 \text{ cm}^3/\text{g}$. Nämä tulokset saavutettiin vaahdolla, joka ei ollut kuivunut kahden vuorokauden varastoinnin aikana. Samat tulokset saatiin kuitenkin pienemmällä näytteellä, joka oli varastoituna 2 vuorokautta tyhjiössä 27°C :ssa ja tällöin kuivunut. Sitä vastoin näytteellä, jota oli 12 tuntia kuivattu $75\text{--}80^\circ\text{C}$:ssa pH:n noustessa 5,5:een, osoittautui olevan melkoisesti huonompi paperinmuodostuskyky. Arkkien kuivarepeämiskerroin oli vain 20 ja vastaava märkä 6. Bulkiksi tuli $2,6 \text{ cm}^3/\text{g}$. Tämä vertailu osoittaa, ettei vaahdon kuivuminen sinänsä, vaan sen lämmittäminen/ lämpeneminen ja jälkikondensoituminen, so. metyloliryhmien menettäminen, saa aikaan paperinmuodostuskyvyn heikkenemisen. Mihinkään muihin erikoisiin toimenpiteisiin ei tarvitse ryhtyä homogeenisen ja tyydyttävän paperinmuodostuksen saamiseksi viiralla kuin massan pesemiseen vaapaaksi pinta-aktiivisista aineista.

Oltuaan 6 d varastoituna ja pH:n ollessa 4,5 vaahdon paperinmuodostuskyky oli selvästi vähentynyt. Desintegrointi ei tuottanut vaikeuksia, mutta saadusta paperista tuli yhä koheampi, sen bulksiksi tuli $2,8 \text{ cm}^3/\text{g}$. Samanaikaisesti 33 % "selluloosaa" (mäntysulfaattia) sisältävän paperin repeämiskerroin laski 24:ään, samalla kun märkä repeämiskerroin pysyi 4:ssä. Vaahdon 30 vuorokautisen varastoinnin jälkeen vastaavan paperikoostumuksen repeämiskertoimet olivat pudonneet 12:een eikä märän paperin kohdalla niitä enää voitu määrittää (alle 1). Bulkki nousi samalla 3,4:ään.

Esimerkki 3

A. Seuraavat kokeet suoritettiin sen osoittamiseksi, miten sitoutunut latentti sulfonihappokovetin voidaan metyloliaktiivisten komponenttien ohella viedä vaahtofragmenttien pinnalle ja saada ne tässä reagoimaan uuden kuiturakenteen muodostuessa. Valittiin sama vaahto kuin esimerkissä 1 ilman kaoliinia ja 3 kk varastoinnin jälkeen suoritettiin jauhatus ilman selluloosaa. Hienoon suspensioon lisättiin alkuperäisestä Casco-hartsista "Svedorit" muodostettu hartsiliuos, johon oli sekoitettu 10 % Na-pyrosulfiittia hartsin painosta laskettuna. Tästä on tuloksena sulfonihappomodifioitu hartsiliuos, joka on liukenevainen laimennettaessa

emäksisellä puolella, mutta vaikeasti liukeneva - liukenematon neutraalissa tai happamassa pH:ssa. Yhteensä lisättiin 40 % sulfiittimodifioitua Svedorit'ia vaahto-osasten kuivapainosta laskettuna ja tuote sai 3 tunnin aikana saostua vaahtofragmenteille pH:ssa 6, minkä jälkeen massa suodatettiin ja pestiin. Analyysi osoitti, että fragmentit eli osaset olivat ottaneet yli 30 % sulfitoidusta hartsista ja sisälsivät siis n. 75 % vaahtofragmenteja ja 25 % absorboitunutta sulfiittimodifioitua hartsia, jolla oli suhteellisen suuri metylolireaktiivisuus. Massaa ja sellua sekoitettiin sitten osuuksissa 33 % sellua ja 67 % karbamidihartsikoostetta. Sulpun pH sovitettiin arvoon 5,5 ja siitä muodostettiin paperiarkkeja laboratoriomitassa. Paperin pH pysyi kuivatuksen aikana 5,5:ssä. Saatiin seuraavat repäisyylujuudet.

Kuivarepeämiskerroin 32. Märkärepeämiskerroin 16
Metylolirunsaan yhdisteen lisäyksellä vaahto-osasten pinnoille tässä pH:ssa on siis yksinomaan rajoittava vaikutus tehokkaan kuitustruktuurin muodostumiselle.

B. Lisätyn metylolirunsaan yhdisteen vaikutuksen tehostamiseksi saostettiin sulfiittimodifioitua Casco-hartsia vaahtofragmenteille laimennetulla rikkihapolla pH:ssa 1,5 30 minuutin ajan huoneenlämpötilassa. Massa, joka oli nyt ottanut vastaan 90 % sulfiittimodifioidusta hartsista, pestiin ja sekoitettiin yhteen selluloosan eli sellun kanssa, niin että sellua oli 33 % ja karbamidihartsituotetta 67 %. Massasta muodostettiin paperiarkkeja osin itsestään asettuneessa pH:ssa, nimittäin 5,0, osin sovitetuissa pH-arvoissa 6,5 ja 2,5, jälkimmäinen on sovitettu oksaalihappoa annostelemalla. Saatiin seuraavat repäisyylujuusarvot:

Sekundääri-sulppu	Kuiva-repeämiskerroin	Märkä-repeämiskerroin	Paperin pH
pH 6,5	60	36	3,8
pH 5,0	60	32	3,8
pH 2,5	56	36	3,0

Lisäämällä suuren metylolipitoisuuden omaava hartsiemulsio ja sisäinen latentti kovetin sekä aktivoimalla happokäsittelyn avulla saadaan siis kuiturakenteen tyydyttävä muodostuminen kuivatuksen aikana. On huomattava, että massan ja arkin pH:lla ei ole kovin suurta merkitystä, kun aines on ennen arkinmuodostusta läpi-

63085

käynyt happokäsittelyn 1,5 pH:ssa. Tämä johtunee siitä, että sulfiittianioninen hartsi toimii kuin kiinteä kationin murtaaja, mutta vasta kuivatuksen aikana. Happokäsittelyllä saadaan polymeerisen sulfonihapon hapan modifikaatio ja tämä vaikuttaa kiihdyttävästi metylolireaktioon, vaikkakin sulpun pH-arvo on 5,0-6,5.

Esimerkki 4

Tämä esimerkki slevittää kuivatusehtoja.

Kuivatuslämpötilan merkityksen valaistamiseksi muodostettiin useita paperiarkkeja esimerkin 3B mukaisesti pH:n ollessa 5,0. Aikaisemmissa esimerkeissä oli paperi kuivatettu sylinterien pinnoilla, joiden lämpötila oli 115-125°C. Nyt otettiin muutamia arkkeja ne kuivatettiin sylinterin pinnalla, jonka lämpötila oli kuivatuksen alussa 70°C ja lopussa 95°C. Tällöin saadut repeämiskertoimet olivat vähän huonommat, mikä siis osoittaa, että niin lämpötilalla kuin pH:llakin on merkitystä metylolireaktioihin ja hyvän verkostostruktuurin muodostumiseen.

Sulpun pH	Kuivatuslämpötila	Kuiva-repeämiskerroin	Märkärepeämiskerroin
5	70-95°C	40	16

Parhaat tulokset saatiin, kun vielä märkä paperiarkki alistettiin 120°C pintalämpötilaan kahden kiillotetun laatan välissä, niin että veden poistumista viivästyttiin 1 minuutti, minkä jälkeen levyt poistettiin.

Sulpun pH	Kovetus-lämpötila	Kuivatus-lämpötila	Kuiva-repeämiskerroin	Märkä-repeämiskerroin
5	120°C	120°C	72	44

Esimerkki 5

Esimerkiksi latentista kovettimesta, joka ei ole kemiallisesti sitoutunut karbamidihartsiin eikä liukene paperisulpun veteen ja joka muutetaan happamemmaksi, katalysoivaksi aineeksi, valittiin erikoinen Al-fosfaatti. Liukenematon Al-fosfaatti valmistettiin saostamalla Al-fosfaatti Al-sulfaatin ja fosforihapon liuoksesta, jonka pH oli 3,8-4,0. Tämä saos lisättiin esimerkin 1 mukaisesti tehottoman vaahdon muodostamaan sulppuun, joka oli varastoituna 3 kuukautta. Lisätty Al-fosfaattimäärä vastasi n. 1 % Al laskettuna vaahtofragmenttien painosta. Sulpusta, jonka pH oli 5, muodostet-

tiin paperiarkkeja, kun siihen oli ensiksi lisätty sellua 33 % vaahtofragmenttimäärän ollessa 67 %. Saatiin seuraavat repeämiskertoimet:

<u>Kuiva-repeämiskerroin</u>	<u>Märkä-repeämiskerroin</u>	<u>Paperin pH</u>
52	20	3,8

Esimerkki 6

Tämä esimerkki valaisee ureahartsifragmentteja, jotka oli saatu saostamalla pienen F/U-suhteen ja pienen kondensoitumisasteen omaavaa UF-kondensaattia kaoliinitäyteaineelle, sekä tällaisen modifioidun kaoliinimassan käyttämistä aktiivisina fragmentteina paperin valmistuksessa.

60 g kaoliinia (tarkoitettu sulpun lisäaineeksi) lietetettiin huolellisesti 60 millilitraan vettä. Saatua ainetta nimitetään seuraavassa lietteeksi A.

12 g ureaa (karbamidia) liuotettiin 16 ml:aan 35 %:ta formaliinia ja lämmitettiin 80°C:een 30 minuutin aikana, jolloin pH pidettiin vakioarvossa 7 natronlipeän avulla. Tämä vastaa 200 mekv ureaa ja 200 mekv formaldehydiä, $F/U = 1,0$. 30 minuutin kuluessa lisättiin 2,2 ml 25 %:ta ammoniakkiliuosta, joka oli ensiksi saanut reagoida 81 formaliiniliuoksen kanssa heksametyleenitetramiiniksi, ja vielä lisättiin fosforihappoa, niin että pH:ksi tuli 7,5. Yhdistetty liuos sisälsi edelleen 200 mekv ureaa, mutta 300 mekv formaldehydiä sekä 30 mekv ammoniakkia. Koska viimeksi mainitun voidaan olettaa sitovan 45 mekv formaldehydiä, tulisi uudeksi F/U :ksi $255/200 = 1,27$. Vielä 15 minuuttia kestävän kondensaation jälkeen pH:ssa 7 liuos kaadettiin lietteeseen A, joka siivilöitiin puhtaaksi karkeista partikkeleista.

Oligomeeristä piihappoa valmistettiin laimentamalla 17 ml vesilasia, joka sisälsi 6 g SiO_2 (100 mekv), 35 ml:ksi ja tämä kaadettiin 45 ml:aan 2-moolista fosforihappoa. Saadulla oligomeerisen piihapon, fosforihapon ja fosfaattien liuoksella oli 1,5 pH. Tähän liuokseen lisättiin koko ajan sekoittaen siivilöity liete A, jolloin pH:ksi tuli 4,5. Jonkin ajan kuluessa tapahtuu huoneenlämpötilassa sakeutuminen pastaksi toisiinsa vetysidostuneiden UF-kondensaatin ja piihapon saostumisen johdosta. Pasta voidaan helposti dispergoida

63085

takaisin nestemäiseksi suspensioksi. Sen kuiva-ainepitoisuus on n. 37,5 % ja siitä tulee uudelleen nestemäinen n. 20 % kuiva-ainepitoisuudessa.

Muutaman päivän varastoinnin jälkeen pastaan sekoitettiin 200 ml Al-sulfaattiliuosta, jossa oli 1 % Al_2O_3 (20 mekv Al per 100 ml), siis 40 mekv Al. pH-arvo laski tällöin voimakkaasti, n. arvoon 1,5, jossa arvossa suspensio sai happokovettua huoneenlämpötilassa 1 tunnin ajan.

Näin kylmänä happokovetettu suspensio, jossa oli n. 80 g kuiva-ainetta, lisättiin puukuitusulppuun (kuumahierteeseen) ja pH sovitettiin 4,8:ksi. Kun sulppu oli saanut "kypsyä" pari tuntia, se ajettiin viiralle ja muodostettiin paperiksi, joka kuivatettiin sylinterien lämpötilassa 125°C .

Sulpun puukuitupitoisuus oli säädetty 80 g:ksi, minkä vuoksi saadulla paperilla piti olla koostumus: 50 % kuumahierrettä ja 50 % ureahartsifragmentteja, jotka koostuivat 75 % kaoliinista päällystettynä 25 %:lla UF-kondensaattia. Saatu arkin m^2 -paino (neliönosassa) oli 160 g, minkä vuoksi retentio (pidätyminen) oli lähellä 100 %.

Normaalisti ei voida valmistaa paperia, jossa on näin suuret kaoliini- ja täyteainepitoisuudet, mutta tässä tapauksessa se kävi päinsä ja määrällä paperirainalla oli hyvä lujuus.

Valmiin urea-kaoliinipaperin repeämiskerroin oli kuivassa tilassa 75 ja märässä tilassa 35. Paperin katkeamispituus oli 2450 m. Ottaen huomioon epäorgaanisen täyteaineen suuren pitoisuuden nämä arvot ovat oikein hyviä.

Esimerkki 7

Tämä esimerkki valaisee paperin valmistusta teollisella tasolla käyttäen hyväksi keksinnön kaikkia kohtia.

Jauheista karbamidihartsia, F/U = 2, jonka BASF, Länsi-Saksa oli toimittanut, liuotettiin veteen ja siihen lisättiin 48 h aikana 12 % ureaa (F/U = 1,7). Hartsiliuokseen lisättiin juuri ennen vaahdotusta 25 % kaoliinia B 30 %:sena vesisuspensionen sisältäessä 3 % kaupallista vesilasiliuosta ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,3$). Hartsiliuoksen kokonaiskuiva-ainepitoisuus oli 32 % ja pH 9,5, kun se tavanomaisessa vaahdotuslaitteessa (jota normaalisti käytetään eristystarkoituksiin) muutettiin happo-kylmäkovetetuksi vaahdoksi

4 %:sen fosforihapon ja tensidin (butyyliinafteenisulfonaatti) avulla. Kaoliinia ja vesilasia sisältävän hartsiliuoksen alkalisuuden kompensoimiseksi lisättiin fosforihappoa niin paljon, että vaahdon pH:ksi tuli 1,8, mikä vaati enemmän happoa kuin normaalisti tarvitaan vaahdotuksessa. Otettiin kaksi vaahtoerää, jolloin toisen tiheys (kuivana) oli 15 kg/m^3 ja toisen yli 30 kg/m^3 . Molempien erien vesipitoisuus oli 75-80 %. 48 h varastoinnin jälkeen $5-10^\circ\text{C}$:ssa sulputettiin molemmat vaahtoerät hydropulperissa yhtä suuren (kuivapaino) mäntysulfaattisellumäärän kanssa (Iggesund-sellu). Suurempitiheyksisen erän pH oli silloin n. 1,9 ja pienempitiheyksisen 2,1, vaikka huomattavia paikallisia vaihteluja esiintyi.

Sulppuun lisättiin runsaasti Al-sulfaattia eli 4 % kuivapainosta. Sen jälkeen sulppuun sekoitettiin liima-aineita. Suurempitiheyksiseen vaahtoon lisättiin 4 % alkalista mäntysulfaattihartsia ja pienempitiheyksiseen vaahtoon lisättiin 2 % mäntysulfaattihartsia sekä 3 % akrylaattipolymeeriä lateksimuodossa, joka saostettiin kuituainekselle Al-sulfaatin avulla. Suuria Al-sulfaattimääriä ei lisätty ainoastaan liima-aineiden saostamiseksi, vaan myös fosforihapon saostamiseksi vaahdonvalmistuksessa Al-fosfaattiksi, joka toimisi sisäisenä latenttina kovettimena. Suuret määrät liima-aineita lisättiin siksi, että paperikone ei ollut rakennettu erikoisen suuriin puristinpaineisiin ja liima-aineet edesauttoivat pitämään paperin tiiviinä kuivatuksen aikana rajoitetusta puristinpaineesta huolimatta. Muita yrityksiä ei tehty primäärisulpun happamuuden neutraloimiseksi, joka vastasi pH-arvoja 3,4-4,2, siis sopivia Al-fosfaattien soastumiselle. Primäärisulpun valmistuksen jälkeen se suodatettiin ja tehtiin uudelleen sulpuksi paperin muodostusta eli formaatiota häiritsevien tensidien poistamiseksi. Sekundäärimassasulpun pH säädettiin 4,3:een Al-sulfaattia lisäämällä.

Massa ajettiin sitten paperikoneeseen. Mitään erikoista koneen säätämistä ei tarvittu, vaikkakin ensimmäiset kuivatussylinterit asetettiin maksimilämpötilaan, joka vastasi 135°C pintalämpötilaa, minkä lisäksi käytettiin hyvin tiivistä kuivatushuopaa, ja tämä kaikki tehtiin korkean "kovetus-kuivatustemperatuurin" saavuttamiseksi paperin ollessa vielä märkää. Konetta ajettiin suhteelli-

sen alhaisella nopeudella, 75 m/min, jotta paperi ehtisi kuivua sen kuivatusosassa, minkä jälkeen paperi kalanteroititiin.

Siiritiheyksisestä (30 kg/m^3) vaahdosta valmistettiin suhteellisen paksua paperia, pintapaino (neliömassa) 120 g/m^2 , kun taas pienempitiheyksistä vaahtoa käytettiin papereihin, joiden pintapaino oli 60 ja 90 g/m^2 . Valmiin paperin pH-arvo kontrolloitiin. pH-arvojen havaittiin olevan pääasiassa 3,0 ja 3,5 välillä, mutta poikkeavia arvoja saatiin, kun kuivatusosaa kuormitettiin niin voimakkaasti, että paperi lähti siitä kosteana, ei siis täysin kuivana.

Paperilla, jossa oli käytetty 15 kg/m^3 -tiheyksistä vaahtoa ja jonka pintapaino (neliömassa) oli 90 g/m^2 , oli seuraavat tekniset ominaisuudet:

pintapaino (neliömassa)	$90-95 \text{ g/m}^2$
bulkki	$1,3 \text{ cm}^3/\text{g}$
kuivatetun paperin pH	3,0
kuivarepeämiskerroin	120
märkärepeämiskerroin	92
kuivakatkeamispituus	5000 m (keskiarvo)
märkäkatkeamispituus	3000 m (keskiarvo)
kuivamurtovenymä	4 %
kuivakatkeamispituus, poikkisuunta	3500 m
puhkeamiskerroin	320

Paperilla, jossa oli käytetty 30 kg/m^3 -tiheyksistä vaahtoa ja jotka oli 120 g/m^2 pintapaino, oli seuraavat tekniset ominaisuudet:

pintapaino (neliömassa)	$120-125 \text{ g/m}^2$
bulkki	$1,7 \text{ cm}^3/\text{g}$
kuivan paperin pH	3,4
kuivarepeämiskerroin	96
märkärepeämiskerroin	80
kuivakatkeamispituus	2500 m
sama poikkisuunnassa	1400 m
märkäkatkeamispituus	1200 m
kuivamurtovenymä	5-7 %
puhkeamiskerroin	160

Paperin painettavuusominaisuudet samoin kuin sen optiset ominaisuudet olivat erinomaiset. Paperin vaaleus (hajasiniheijastusluku) oli arvossa SCAN 90 siitä huolimatta, että käytetty sulfaattihartsia ja eräät muut yhdisteet olivat negatiivisesti vaikuttaneet valkoisuuteen.

Patenttivaatimukset:

1. Puolisynteettinen paperi, jolla on pieni tilavuuspaino ja joka on tarkoitettu käytettäväksi ensisijaisesti paperina ja toissijaisesti lannoitus- ja maanparannusaineena ja joka tavanomaisten lisä- ja täyteaineiden lisäksi koostuu kuitumaisista, hiukkasmaisista ja/tai lamellimaisista ureaformaldehydikondensaattin fragmenteista sekä selluloosapitoisista kasvikuiduista, t u n n e t t u siitä, että fragmentit ja kuidut muodostavat yhtenäisen, kemiallisesti sitoutuneen, avoimen kuituverkoston rakenteen siten, että ureaformaldehydikondensaattifragmentit, jotka on osittain esikovetettu happamassa ympäristössä ja alhaisessa lämpötilassa, on kovetettu toisen kerran yhdessä kuitujen kanssa paperin kuivauksen yhteydessä pH:n ollessa 1,5-4,5 ja lämpötilan ollessa 80-140°C, jolloin kuituverkoston rakenne muodostuu 10-90 paino-%:isesti, edullisesti 20-80 paino-%:isesti, ureaformaldehydikondensaattista sekä tähän mahdollisesti sisältyvistä täyteaineista ja 90-10 paino-%:isesti, edullisesti 80-20 paino-%:isesti, kasvikuiduista.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen puolisynteettinen paperi, t u n n e t t u siitä, että kasvikuidut muodostuvat kemiallisen, puolikemiallisen tai mekaanisen havu- tai lehtipuuperustaisen selluloosamassan kuiduista.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen puolisynteettinen paperi, t u n n e t t u siitä, että fragmentit muodostuvat pH-arvossa 1-3,5 ja 5-60°C:n, edullisesti 5-40°C:n lämpötilassa vaahtomuodossa esikovetetun ureaformaldehydikondensaatin fragmenteista, joka kondensaatti on muutettu suuremman pH:n (3-7) omaavaksi fragmenttisulpuksi ennen kuin se on menettänyt kykynsä kovettua toisen kerran.

4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen puolisynteettinen paperi, t u n n e t t u siitä, että ureaformaldehydikondensaatin fragmenttien pinnalle on saostettu kerros toista ureaformaldehydikondensaattia, jolla on pienempi kovettumisaste ja suurempi metyylolireaktiivisuus kuin itse fragmenteilla.

5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen puolisynteettinen paperi, t u n n e t t u siitä, että paperi on puristettu kokoon toisen kovetuksen yhteydessä.

6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen puolisynteettinen paperi, t u n n e t t u siitä, että paperilla on märkävetolujuus, joka on yli 25 %, edullisesti yli 35 %, sen kuivavetolujuudesta, märkärepäisylujuus, joka on yli 50 % sen kuivarepäisylujuudesta, pieni tilavuuspaino, johon sekoitetut fragmentit eivät vaikuta tai joka kasvaa enintään 0,1 cm³/g jokaista 10 %:n fragmenttilisäystä kohti, ja sellaiset ominaisuudet, että se 20-40 %:isessä natronlipeässä turpoaa nahkamaiseksi rakenteeksi hyvän lujutensa säilyttäen.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-6 mukainen puolisynteettinen paperi, t u n n e t t u siitä, että fragmentteihin sisältyy täyteainehiukkasia, esim. kaoliinia, joiden pinnalla on liukenematonta ionista ainetta, esim. aktiivista piihappoa.

8. Menetelmä jonkin patenttivaatimuksen 1-7 mukaisen puolisynteettisen paperin valmistamiseksi, jolla on pieni tilavuuspaino ja joka on tarkoitettu käytettäväksi ensisijaisesti paperina ja toissijaisesti lannoitus- ja maanparannusaineena ja joka tavanomaisten lisä- ja täyteaineiden lisäksi koostuu kuitumaisista, hiukkasmaisista ja/tai lamellimaisista ureaformaldehydikondensaatin fragmenteista sekä selluloosapitoisista kasvikuiduista, t u n n e t t u siitä, että fragmentit valmistetaan ureaformaldehydikondensaatin liuoksesta, joka mahdollisesti sisältää myös pigmenttejä, esim. kaoliinia, talkkia ja aluminiumhydraattia, sillä tavalla, että fragmentit muodostava ureaformaldehydikondensaatti ensin esikovetetaan alle 60°C :n, edullisesti $5-40^{\circ}\text{C}$:n lämpötilassa, jossa se menettää nestemäisyytensä ja tahmeutensa, ja sen jälkeen fragmentit ja kasvikuidut sekä tavanomaiset lisäaineet saatetaan muodostamaan sulppu, jonka pH-arvo on yli 3, edullisesti 4,5-6,0, ja johon lisätään tai jossa in situ muodostuu veteen liukenematon latentti kovetin, ja sulpusta muodostetaan paperirata, joka kuivataan $80-140^{\circ}\text{C}$:n lämpötilassa, jolloin latentti kovetin aktivoituu ja muuttaa radan pH:n arvoon 1,5-4,5, edullisesti arvoon 2-4, ja radassa olevat fragmentit kovettuvat toisen kerran ja samalla fragmenteista ja kuiduista muodostuu yhtenäinen, kemiallisesti sitoutunut, avoin verkostorakenne, ja jolloin fragmentteja ja kasvikuituja lisätään sulpun muodostukseen sellaiset määrät, että kuituverkostorakenne sisältää 10-90 paino-%, edullisesti 20-80 paino-% fragmentteja, ja 90-10 paino-%, edullisesti 80-90 paino-% kasvikuituja.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ureaformaldehydikondensaatin liuos vaahdotetaan, ja vaahdolle suoritetaan primäärinen esikovetus, ennen kuin se paloittelallaan fragmenttien muodostamiseksi ja yhdistetään sulppuun.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että esikovetus keskeytetään paloittelemalla vaahto sulpuksi, jonka pH on 3-7.

11. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ureaformaldehydikondensaatin liuos saostetaan täyteainehiukkasten, esim. kaoliinihiukkasten, pinnalle hiukkasten päällystämiseksi, ja päällyste esikovetetaan, ennen kuin hiukkaset yhdistetään sulppuun.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että täyteainehiukkaset päällystetään liukenemattomalla, ionisella aineella, esim. aktiivisella piihapolla ennen kuin ureaformaldehydikondensaattiliuos saostetaan niiden pinnalle.

13. Jonkin patenttivaatimuksen 8-12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että paperirataa puristetaan kuivauksen yhteydessä.

14. Jonkin patenttivaatimuksen 8-13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fragmenttien pinta päällystetään ureaformaldehydikondensaattilla, jolla on pienempi kovettumisaste ja suurempi metyylolireaktiivisuus kuin itse fragmenteil-

63085

la.

15. Jonkin patenttivaatimuksen 8-14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ureaformaldehydikondensaatti saatetaan reagoimaan sulfiitin tai pyrosulfiitin kanssa latenttina kovettimena toimivan ureaformaldehydikondensaatin happamen sulfonihappojohdannaisen muodostamiseksi ja reaktiotuote saostetaan fragmenttien pinnalle.

16. Jonkin patenttivaatimuksen 8-13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että paloittelamisen yhteydessä fragmenttisuspensioon lisätään aluminiumsuolaa niin, että sen pH pysyy 3,5:n ja 5,0:n välillä, jolloin hapan aluminiumvetyfosfaatti saostuu latentiksi kovettimeksi.

Patentkrav

1. Halvsyntetiskt papper med låg bulk och lämpat för primär användning såsom papper och sekundär användning såsom gödsel- och jordförbättringsmedel, vilket papper förutom konventionella tillsats- och fyllnadsmedel, är uppbyggt av fibrösa, partikulära och/eller lamellära fragment av urea-formaldehydkondensat samt cellulosalhaltiga, vegetabiliska fibrer, k ä n n e t e c k n a t därav, att fragmenten och fibrerna bildar en sammanhängande, kemiskt bunden, öppen fiber-nätverksstruktur genom att fragmenten av urea-formaldehydkondensatet, vilka är partiellt förhårdade i sur miljö och vid låg temperatur, är härdade en andra gång tillsammans med fibrerna i anslutning till torkning av papperet vid ett pH av 1,5 - 4,5 och en temperatur av 80° - 140°C , varvid fibernätverksstrukturen till 10 - 90 vikt-%, företrädesvis 20 - 80 vikt-%, utgörs av urea-formaldehydkondensat jämte däri eventuellt ingående fyllnadsmedel och till 90 - 10 vikt-%, företrädesvis 80 - 20 vikt-%, av de vegetabiliska fibrerna.

2. Halvsyntetiskt papper enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att de vegetabiliska fibrerna utgörs av fibrer från kemisk, halvkemisk eller mekanisk cellulosaamassa på basis av barrved eller lövved.

3. Halvsyntetiskt papper enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att fragmenten utgörs av fragment från ett vid pH 1 - 3,5 och en temperatur av $5 - 60^{\circ}\text{C}$, företrädesvis $5 - 40^{\circ}\text{C}$, i skumform förhärdat urea-formaldehydkondensat, som överförs till en mald av fragment med högre pH (3 - 7), innan det förlorat sin förmåga till en andra härdning.

4. Halvsyntetiskt papper enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att fragmenten av urea-formaldehydkondensat på sin yta har en fällning av ett annat urea-formaldehydkondensat med lägre härdningsgrad och högre metylolreaktivitet än själva fragmenten.

5. Halvsyntetiskt papper enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att papperet är sammanpressat i samband med den andra härdningen.

6. Halvsyntetiskt papper enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att papperet har en våt dragstyrka överstigande 25 %, företrädesvis överstigande 35 % av dess torra dragstyrka, en våt rivstyrka överstigande 50 % av dess torra rivstyrka, en låg bulk, som förblir opåverkad av införlivade fragment eller som ökar högst $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ för varje fragmentstillskott på 10 %, samt har egenskapen att i 20 - 40-% natronlut svälla till en läderartad struktur med bibehållen god hållfasthet.

7. Halvsyntetiskt papper enligt något av patentkraven 1 - 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att fyllmedelskorn, t.ex. kaolin, med en ytbeläggning av olöslig, jonisk substans, t.ex. aktiv kiselsyra, ingår i fragmenten.

8. Sätt att framställa ett halvsyntetiskt papper med låg bulk, lämpat för primär användning som papper och sekundär användning som gödsel- och jordförbättringsmedel, i enlighet med något av patentkraven 1 - 7, vilket papper förutom konventionella tillsats- och fyllnadsmedel är uppbyggt av fibrösa, partikulära och/eller lamellära fragment av urea-formaldehydkondensat samt cellulosahaltiga, vegetabiliska fibrer, k ä n n e t e c k n a t därav, att fragmenten framställs av en lösning av urea-formaldehydkondensat, vilken eventuellt även innehåller pigment, t.ex. kaolin, talk och aluminiumhydrat, så att det fragmenten bildande urea-formaldehydkondensatet är primärt förhärdat vid en temperatur under 60°C , företrädesvis $5 - 40^\circ\text{C}$, varigenom det förlorat sin flytbarhet och klibbighet, och därefter bringas fragmenten och de vegetabiliska fibrerna jämte konventionella tillsatser att bilda en mald, som har ett pH-värde över 3, företrädesvis 4,5 - 6,0, och till vilken sätts eller i vilken in situ utbildas en vattenolöslig, latent härdare, och av malden formas en pappersbana, vilken torkas vid en temperatur av $80 - 140^\circ\text{C}$, varvid den latent härdaren aktiveras och förskjuter banans pH till värdet 1,5 - 4,5, företrädesvis till värdet 2 - 4, och fragmenten i banan härdas en andra gång under bildning av en sammanhängande, kemiskt bunden, öppen nätverksstruktur av fragmenten och fibrerna, och varvid fragmenten och de vegetabiliska fibrerna vid bildandet av malden tillföres i sådana proportioner, att fragmenten kommer att utgöra 10 - 90 vikt-%, företrädesvis 20 - 80 vikt-%, och de vegetabiliska fibrerna kommer att utgöra 90 - 10 vikt-%, företrädesvis 80 - 20 vikt-%, av fiber-nätverksstrukturens vikt.

9. Sätt enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att lösningen av urea-formaldehydkondensat förskummas och skummet utsätts för en primär förhårdning, innan det sönderdelas för bildandet av fragment och införlivas med mälden.

10. Sätt enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att förhårdningen avbryts genom att skummet fragmenteras till en mald med pH 3 - 7.

11. Sätt enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att lösningen av urea-formaldehydkondensat utfälls på ytan av korn av fyllnadsmedel, t.ex. kaolinkorn, för bildande av en beläggning på kornen, vilken underkastas förhårdningen, innan de införlivas med mälden.

12. Sätt enligt patentkravet 11, k ä n n e t e c k n a t därav, att fyllnadsmedelskornen före utfällningen av lösningen av urea-formaldehydkondensat ytbeläggs med en olöslig, jonisk substans, t.ex. aktiv kiselsyra.

13. Sätt enligt något av patentkraven 8 - 12, k ä n n e t e c k n a t därav, att pappersbanan pressas i samband med torkningen.

14. Sätt enligt något av patentkraven 8 - 13, k ä n n e t e c k n a t därav, att fragmentens yta beläggs med urea-formaldehydkondensat med lägre härdningsgrad och högre metylolreaktivitet än fragmenten själva.

15. Sätt enligt något av patentkraven 8 - 14, k ä n n e t e c k n a t därav, att urea-formaldehydkondensatet bringas att reagera med sulfit eller pyrosulfit för bildning av ett såsom latent härdare verkande, surt sulfonsyraderivat av urea-formaldehydkondensat och utfälls på fragmenten.

16. Sätt enligt något av patentkraven 8 - 13, k ä n n e t e c k n a t därav, att i samband med fragmentering i fragmentsuspensionen tillsätts ett aluminiumsalt under upprätthållande av ett pH av 3,5 - 5,0 för utfällning av surt aluminiumvätefosfat som den latent härdaren.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar: 751356 (D 21 H).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Ruotsi-Sverige(SE) 126 771 (55 c 2), 127 463 (55 c 2).

Muita julkaisuja:-Andra publikationer: Tappi, March 1975, vol 58, Nro 3, p. 52, palsta 2, 3.kpl.