



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 58368
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty 12.01.1981
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ D 21 H 1/40

SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patensöknings	752556
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	12.09.75
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	12.09.75
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	03.04.76
(44) Nähtävöksiäminen ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	30.09.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	02.10.74

Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2446971.4

(71) Röhm GmbH, Kirschenallee, 6100 Darmstadt, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)

(72) Helmut Neumann, Goddelau, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)

(74) Leitzinger Oy

(54) Menetelmä monikerroksisten papereiden ja kartonkien valmistamiseksi -
Förfarande för framställning av flerskiktspapper och -kartonger

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä suuren pintayksikköpainon omaavien papereiden ja kartonkien valmistamiseksi ja mahdollisesti erilaista ainetta olevien kerrosten kanssa. Paperikoneella ei voida valmistaa korkealaatuisia papereita ja kartonkeja, joiden pintayksikköpaino on yli 200 g/m², yhdessä työvaiheessa viiran päällä. Sen tähden painavia papereita ja kartonkeja tavallisesti täytyy valmistaa liimaamalla yhteen useita paperirainoja. Tässä menetelmässä työnopeus ei voi nousta yli 30 - 40 m/min. Sideaineina käytetään tärkkelyksen, eläinliiman ja kaseinin vesiliuoksia, joiden vesiosuus liimauksen jälkeen täytyy haihduttaa pois. Jotta voitaisiin nostaa työnopeutta ja säästää lämmön tarvetta veden haihduttamiseksi, valmistetaan painavia papereita ja kartonkeja myöskin sillä tavalla, että paperikoneessa huopautetaan yhteen useita paperikerroksia, ts. yhden viiran kuljettaman paperirainan annetaan kulkea toisen viiran päälle, jonka päällä toisen paperirainan levynmuodostusprosessi vielä on käynnissä. Molemmat kerrokset yhdistetään toisiinsa vettä jatkuvasti poistettaessa. Vastaavalla tavalla voidaan huopauttaa yhteen myöskin suurempi lukumäärä kerroksia. Eri kerrosten pelkkä mekaaninen liitos monia käyttötarkoituksia varten ei ole kuitenkaan tarpeeksi luja, koska paperit ja kartongit pyrkivät halkeilemaan. Sideaineiden lisäys eri paperikerrok-

siin ja dispersioiden suihkuttaminen yhdistettävien kerrosten väliin ei johda lujempaan liitokseen.

Tämän keksinnön tehtävänä on aikaansaada monikerroksisia papereita ja kartonkeja paperikoneella sen tavallisella nopeudella ja liittää kerrokset lujasti yhteen. Tämä tehtävä ratkaistaan siten, että viiran päällä olevalle paperirainalle levitetään termoplastisen muovin, jonka t_{Amaks} -arvo on korkeintaan 70°C ja osaskoko $10 - 300 \mu\text{m}$, vesisuspensiota, imetään vesiosuus pitkälle menevästi pois, asetetaan toisen paperiviiran vastaanottama paperiraina märkänä muovilla päällystetyn paperirainan päälle, tuodaan mahdollisesti yksi tai useampi muu paperikerros ilmoitetulla tavalla syöttämällä muovisuspensiota ja kostea paperiraina sekä saumataan yhteenliitetyt paperikerrokset yli muovin t_{Amaks} -arvon olevassa lämpötilassa paineen alaisena toisiinsa. Vesisuspensiosta levitetyt muoviosaset eivät tunkeudu suuren kokonsa johdosta suspension vesiosuutta poisimettäessä tai tunkeutuvat ainoastaan vähän paperirainaan ja muodostavat sen pinnalle kerroksen yksityisistä sideosasista. Toisen paperirainan päälle asettamisen jälkeen sideaineosasten kerros on kosketuksessa toisten kerrosten kanssa ja aikaansaa niiden keskinäisen lujan tarttumisen, kun yhteenliitetyt kerrokset paperikoneen kuivaosassa tai jäljessä seuraavassa kuumakalanterissa saatetaan lämpötilaan, jossa muovi on termoplastisessa tilassa. Tällöin säännöllisesti ei esiinny mitään kalvon muodostusta, vaan muoviosaset pysyvät suurimmaksi osaksi toisistaan erillään, mutta tunkeutuvat termoplastisessa tilassa toisiaan koskettaviin paperikerroksiin. Huoneen lämpötilaan jäädytettäessä muovi jäykistyy ja muodostaa kestäväen ja lujan kerrosten liitoksen.

Keksinnön mukainen menetelmä voidaan toteuttaa paperikoneissa tavallisella nopeudella, esimerkiksi $100 - 150 \text{ m/min}$. Koska muovisuspension sisältämä vesi imetään suurimmaksi osaksi pois, ei synny mitään korotettua energiantarvetta koneen kuivaosassa. Keksinnön mukainen menetelmä sallii yhdistää kaksi tai useampia paperirainoja, joiden kuivapaino on aina 200 g/m^2 ja siten valmistaa kartonkeja, joiden kuivapaino on aina noin 2000 g/m^2 . Toisiinsa yhdistettävät kerrokset voivat olla paksuudeltaan ja laadultaan samanlaisia. Erittäin edullisesti keksinnön mukainen menetelmä soveltuu sellaisten papereiden ja kartonkien valmistamiseksi, joissa yksi tai useampi kerros on vähemmänarvoista ainetta ja toinen tai edullisesti molemmat ulkokerrokset ovat korkeaarvoista ainetta. Sisäkerroksena voidaan käyttää esimerkiksi puuhio-

ketta, valkaisuamatonta selluloosaa tai jät-paperista saatua ainetta, samalla kun ulkokerrokseen käytetään suhteellisen ohuita kerroksia täysvalkaistua selluloosaa. Monia tarkoituksia varten riittää, kun toisen ulkokerroksen muodostaa täysvalkaistu selluloosa ja toisen ulkokerroksen puolivalkaistu selluloosa. Ulkokerroksia varten riittävät tavallisesti paksuudet $50 - 100 \text{ g/m}^2$, sopivimmin $60 - 80 \text{ g/m}^2$ kuivapainoa, samalla kun keskikerroksen paino tai useiden keskikerrosten painojen summa on usein yli 100 g/m^2 .

Jokainen monikerroksisten papereiden tai kartonkien rakenteeseen jaettu paperikerros aikaansaadaan erityisellä viiralla. Viirat on sovitettu toisiinsa nähden sellaiseen asemaan, että yhden viiran vastaanottama, yhdestä tai useammasta kerroksesta kokoonpantu raina voidaan johtaa seuraavan viiran päälle. Eräs tällainen laite voidaan toteuttaa parhaiten tasomaisten viirojen monikerralla, mutta periaatteessa on myös mahdollista antaa tasomaisten viirojen toimia yhdessä pyöröviirojen kanssa.

Muovisuspensio syötetään kullloinkin ennen kahden paperirainan yhteenjohtamista imualueen sisäpuolella. Tämä tapahtuu etupään altaan välityksellä. Muovisuspension sisältämien osasten täytyy olla karkeampia kuin kerrostettavan paperirainan huokosten suuruus. Erittäin hienokuituisessa paperimassassa riittää muovin osaskoko $10 \mu\text{m}$, kun taas karkeakuituisessa aineessa käytetään osaskokoa aina $300 \mu\text{m}$. Vielä suuremmat osaset tekevät korotetun sideainepanoksen tarpeelliseksi ja voivat aiheuttaa epätasaisuuksia valmiissa paperissa tai kartongissa. Tavallisesti osaskoot $50 - 100 \mu\text{m}$ soveltuvat parhaiten.

Muovin osuus suspensiossa ei ole kriittinen, koska myöskin suuri vesiylimäärä voidaan imeä nopeasti pois. Muoviosuus $1 - 5 \%$ laskettuna suspension painosta on osoittautunut tarkoituksenmukaiseksi. Suspension määrä on mitoitettu siten, että muoviosasilla aikaansaadaan kerroksen pinnalle tiivis peite ilman, että ne koskettavat toisiaan tai jälkikäsitelyssä termoplastisessa tilassa virtaavat yhteen suljetuksi kalvoksi. Sideaineen määrä $10 - 100 \text{ g}$, sopivimmin $20 - 50 \text{ g/m}^2$ antaa yleensä suuren lujuuden omaan liitokseen. Sideaineen osuus valmiissa paperissa tai kartongissa voi olla alueella $15 - 50$ painoprosenttia kuitujen painosta laskettuna.

Sideaineena käytetyn muovin täytyy olla termoplastista niin, että muoviosaset koneen kuivaosassa vallitsevissa lämpötiloissa $100 - 220^\circ\text{C}$

tai jäljessä seuraavassa kuumakalanterissa tai puristimessa lämpötiloissa aina 180°C tunkeutuvat kuitujen välisiin tiloihin tai kiinnittyvät niihin. Termoplastiset muovit, joiden $t_{\Lambda\text{maks.}}$ -arvo on aina 70°C , ovat sopivia keksinnön mukaista menetelmää varten. Sopivimmin $t_{\Lambda\text{maks.}}$ -arvo alle 30°C , esimerkiksi alueella $10 - 20^{\circ}\text{C}$ $t_{\Lambda\text{maks.}}$ -arvo on termoplastisille muoveille käytettävän tunnusluvun luonnehdinta ja ilmaisee vaimennusmaksimin kiertovärähtelykokeessa (DIN 53 445).

Sopivia termoplastisia muoveja tunnetaan suuri lukumäärä. Ne ovat sopivimmin kokonaan tai suurimmaksi osaksi akryylihapon alkyylistereiteitä, joiden alkyylijäännöksessä on 1 - 8 C-atomia tai mektaryylihapon alkyylistereiteitä, joiden alkyylijäännöksessä on 4 - 8 C-atomia. Metakryylihapon estereiteitä, joissa on 1 - 4 C-atomia ja jotka sisältävät alifattisia alkoholeja, kuten styrolia, akryliinitriiliä ja muita monomeereja, joiden $t_{\Lambda\text{maks.}}$ -arvot ovat yli 70°C yksinään polymeroiduissa polymeraateissa, voi olla jaettu rajoitetuissa määrissä käytettävien muovien rakenteeseen, jolloin niiden osuutta rajoittaa valmiin sekapolymeraatin $t_{\Lambda\text{maks.}}$ -arvo. Edelleen sopivia muoveja voidaan saada vinyylisetaatista, vinyylipropionaatista, vinyylidikloridista, vinylideenidikloridista tai näiden seoksista samoin kuin butadieenin seoksista styrolin, akryliinitriilin tai mektaryylihapon estereiden kanssa.

Vesisuspensioita, jotka sisältävät mainittuja muoveja ilmoitettua kokoa olevien osasten muodossa, voidaan valmistaa suspensiopolymeroismenetelmän mukaan. Tässä tapauksessa osaset ovat enemmän tai vähemmän pallon muotoisia. Kuitenkin voidaan lähteä myös sopivien muovien vastaavista vesidispersioista ja muuttaa nämä varovaisella koaguloimisella halutun osaskoon omaaviksi suspensioiksi. Vesipitoisten muovidispersioiden primäärinen osaskoko on yleensä alle $1\ \mu\text{m}$. Lisättäessä hitaasti sinänsä tunnettuja koaguloimisaineita, kuten esimerkiksi happoja, väkeviä suolaliuoksia, polykationisia yhdisteitä, kuten alumiinisulfaattia tai polyeteeni-imiiniä voimakkaasti sekoittaen dispersiot alkavat koaguloitua pitkälle menevästi yhtenäisen osaskoon omaavien osasten muodostuessa. Heti, kun agglomeraattiosaset keksinnön mukaista menetelmää varten ovat sopivalla kokoalueella, ei lisätä enää koaguloimisainetta. Jos tällä tavalla valmistetussa suspensiossa on haluamattoman suuren osaskoon omaavia yksityisiä osasia, voidaan ne poistaa helposti suodattamalla sopivan silmukkakoon omaavalla seulalla. Muovisuspensioiden valmistus ei ole keksinnön kohteena.

Jotta muoviosaset eivät laskeutuisi suspensiossa, liuotetaan siihen vesiliukoista sakeutusainetta, esimerkiksi karboksimeetyyliselluloosaa, polyvinyylialkoholia, alginaattia tai polynatriumakrylaattia tai -metakrylaattia. 1 - 5-prosenttisten muovidispersioiden stabiloimiseksi riittää sakeutusaineiden lisäys 0,1 - 1 %.

Yhdistettävien paperirainojen liittäminen voi tapahtua samanaikaisesti muovidispersioiden paperiosuuden imemisen kanssa tai tähän liittyen. Kun haluttu lukumäärä paperikerroksia on liitetty yhteen, raina kulkee sinänsä tunnetulla tavalla paperikoneen kuivaosaan. Tähän on kytketty puristuslaite, jossa paperiraina kulkee valssiparin välissä ja suuri osa vielä kiinnitarttuneesta vedestä vapautuu. Tällöin ei aikaansaada vielä mitään lujaa liitosta eri paperikerrosten välille. Säännöllisesti paperikerrosten luja toisiinsa tarttuminen saavutetaan vasta kuivausvyöhykkeessä lämpötilassa 80 - 120°C. Jos muovin $t_{\text{maks.}}$ -arvo on hyvin korkea ja kuivausolosuhteissa ei saavuteta riittävää tarttumista, voidaan kuivan paperirainan antaa kulkea vielä kuumakalanterin läpi tai käsitellä saatu paperi tai kartonki edelleen kuumapuristimessa.

Keksinnön mukaisella menetelmällä aikaansaatu eri paperikerrosten välinen sidos voi olla lujempi kuin itse paperikerros. Paperin ja kartongin halkaisulujuutta voidaan sitten vielä lisätä, kun itse paperikerrokseen liitetään sideainetta. Tähän soveltuvat muovidispersiot, jotka lisätään paperimassaan ja joka kulkee sieltä paperikuitujen päälle ja koaguloimisaineella saostaminen. Samoin voidaan sellaisia muovisuspensioita, joita käytetään esillä olevassa menetelmässä kerrosten liittämiseen, lisätä paperimassaan. Kuitenkin voidaan lisätä myöskin paperikerrosten kyllästykseen käytettävää muovisuspension dispersiota. Samalla kun karkeat muoviosaset jäävät paperin pinnalle, dispersio-osaset tunkeutuvat itse paperiin. Jos paperimassa on esikäsitelty koaguloimisaineella, paperiin tunkeutuneet dispersio-osaset saostuvat kuitujen pinnalle. Kationisesti säädetyt muovidispersiot pystyvät myöskin ilman tällaista esikäsitelyä kiinnittymään paperikuituihin. Sideaineen osuudella 10 - 20 % kuitujen painosta aikaansaadaan eri paperikerroksissa halkaisulujuus paperikerrosten sisäpuolella, joka halkaisulujuus vastaa suunnilleen eri paperikerrosten välistä halkaisulujuutta. Halutuissa tapauksissa muovin kokonaismäärä kerrosten sisäpuolella ja välissä voidaan nostaa arvoon esimerkiksi 80 - 100 % kuitujen painosta.

Tämän keksinnön mukaan valmistetut paperit ja kartongit soveltuvat vähäisellä sideainepitoisuudella vastaavan pintayksikköpainon omaavien papereiden ja kartonkien kaikkiin tunnettuihin käyttöihin, esimerkiksi samoin kuin kromokartonki, lampunvarjostinpaperi, korkearvoiset pakkausaineet jne. Suuremmalla sideainepitoisuudella tuotteet soveltuvat myöskin hioma-aineiden valmistukseen tai huonekalujen koristepapereiksi.

Esimerkki 1

Hollanterissa valmistetaan massantiheydessä 1,2 % valkaistusta havupuuselluloosasta ja valkaistusta lehtipuuselluloosasta sulppu-vesiseos, jonka jauhatustaste on 38° SR ja laimennetaan sulpun tiheyteen 0,1 %. Tästä valmistetaan sinänsä tunnetulla tavalla viiralla paperiraina, jonka pintayksikköpaino on 65 g/m² (kuiva). Toisella viiralla valmistetaan samasta sulppu-vesiseoksesta toinen paperiraina. Tämän paperirainan päälle annetaan juosta imuvyöhykkeen sisäpuolella syöttöaltaasta vesisuspensiota, joka sisältää 5 painoprosenttia helmimuovia, joka muodostuu butyyliakrylaatista ja metyyliakrylaatista ja jonka keskimääräinen helmien koko on 0,06 mm, imetään vesi pois ja kerrostetaan ensimmäisen viiran vastaanottama paperiraina päälle. Yhdistetty paperiraina kulkee puristusvalssien kautta kuivaosassa, jossa se kuivataan 120°C:ssa. Valmiin kahdesta kerroksesta muodostetun paperin pintayksikköpaino on 160 g/m² ja se sisältää noin 20 painoprosenttia muovia.

Esimerkki 2

Esimerkin 1 mukainen menetelmä toistetaan, mutta sulppu-vesiseokseen lisätään kationisesti stabiloitua akryylihartsidispersiota määrässä 20 % laskettuna kuiva-aineena kuituaineen kuivapainosta. Dispersio kiinnittyy täydellisesti kuitujen pintaan. Lisäksi käytetään mukana vähäinen määrä polyakryyliamidia samoin kuin vaahtoamisen estoisainetta.

Paperirainojen käsittely ja niiden yhteenjohtaminen tapahtuu samoin kuin esimerkissä 1. Saadun paperin kokonaismuovipitoisuus on 40 % ja se on halkeamaton, vettä ja liuottimia kestävä ja sillä on vähäinen ilmanläpäisykyky. Se soveltuu hioma-ainepapereiden valmistukseen.

Esimerkki 3

Esimerkin 1 mukainen menetelmä toistetaan, mutta muovihelmisuspension

sijasta lisätään esikoaguloitua muovidispersiota. Esikoaguloimiseksi sekoitetaan 60-prosenttista anionista akryylihartsidispersiota, jonka kalvon pehmenemislämpötila on $t_{\text{maks.}} 17^{\circ}\text{C}$ (DIN 53 445 mukaan), vähitellen sellaisen määrän kanssa kationista vesiliukoista melamiinihartsia (kauppanimitys Madurit MV 160, Casella), että muodostuu koagulaattihöytäleitä, joiden suuruus on 0,04 mm. Syntyvä suspensio laimennetaan kiinteäainepitoisuuteen 2 % ja saatetaan paperirainan pinnalle laskeutusaltaassa.

Saadun paperin kokonaismuovipitoisuus on 20 % (kiinteä) ja se on halkeamaton.

Patenttivaatimus

Menetelmä monikerroksisten papereiden ja kartonkien valmistamiseksi yhdistämällä useita paperikerroksia paperikoneessa, t u n n e t t u siitä, että viiran päällä olevalle paperirainalle levitetään termoplastisen muovin, jonka $t_{\Lambda maks.}$ -arvo on korkeintaan 70°C ja osaskoko $10 - 300 \mu\text{m}$, vesisuspensiota, imetään vesiosuus pitkälle menevästi pois, asetetaan toisen paperiviiran vastaanottama paperiraina märkänä muovilla päällystetyn paperirainan päälle, tuodaan mahdollisesti yksi tai useampi muu paperikerros ilmoitetulla tavalla syöttämällä muovisuspensiota ja kosteaa paperirainaa sekä saumataan yhteenliitetyt paperikerrokset yli muovin $t_{\Lambda maks.}$ -arvon olevassa lämpötilassa paineenalaisena toisiinsa.

Patentkrav

Förfarande för framställning av flerskiktspapper och -kartonger genom att förbinda flera pappersskikt i en pappersmaskin, k ä n n e t e c k n a t därav, att vattensuspension av termoplastisk plast med $t_{\Lambda maks.}$ -värde av högst 70°C och partikelstorlek $10 - 300 \mu\text{m}$ utbreddes på en pappersbana på viran, vattenandelen utsuges i hög grad, en av annan pappersvira emottagen pappersbana placeras i fuktigt tillstånd på en med plast belagd pappersbana, möjligen ett annat eller flera andra pappersskikt bringas på nämnda sätt genom inmatning av plast-suspension och av fuktig pappersbana samt de förbundna pappersskikten sammanfogas under tryck vid en temperatur som är över plastens $t_{\Lambda maks.}$ -värde.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar: 502/70 (D 21 H 1/06).
 Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 41 802 (D 21 H 1/02).
 Muita julkaisuja:-Andra publikationer: Oy Keskuslaboratorion Kirjallisuuskatsaus N:o 108, Vahtila, M.: Katsaus polyetyleenillä päällystettyihin papereihin, v. 1963.