



F1000102402B



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 102402 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 30.11.1998

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

D 21H 19/42

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 971445

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 07.04.1997

(24) Alkupäivä - Löpdag 07.04.1997

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 08.10.1998

(73) Haltija - Innehavare

1. UPM-Kymmene Oyj, Snellmaninkatu 13, 00170 Helsinki, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Himanen, Matti, Kivimäenkatu 2, 53950 Lappeenranta, (FI)
2. Hotanen, Ulf, Huhtiniemenkatu 8 as. 2, 53810 Lappeenranta, (FI)
3. Muurikainen, Viljo, Telakantie 7 D, 53300 Lappeenranta, (FI)
4. Sunde, Henrik, Toukolankatu 7, 53100 Lappeenranta, (FI)
5. Varsa, Päivi, Untamonkatu 46 B, 53100 Lappeenranta, (FI)
6. Virtanen, Pasi, Molenvlietbrink 152, 3448 HR Woerden, Netherlands, (NL)

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

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Betuliinin käyttö paperin ja kartongin päällystyspigmenttinä
Användning av betulin som bstrykningspigment för papper och kartong

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

WO A 93/15270 (D 21H 19/42)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee puuperäisen orgaanisen yhdisteen, betuliinin, käyttöä paperin ja kartongin päällystyspigmenttinä.

Uppfinningen avser användning av den ur trä erhållna organiska föreningen betulin som bstrykningspigment i papper och kartong.

Betuliinin käyttö paperin ja kartongin päällystyspigmenttinä

5 Tämä keksintö koskee betuliinin käyttöä paperin ja kartongin päällystyspigmenttinä. Keksintö koskee myös menetelmää paperin ja kartongin päällystämiseksi, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että päällystyspigmenttinä käytetään betuliinia.

10 Suomessa kemiallinen metsäteollisuus sekä sahateollisuus käyttävät vuosittain raaka-aineenaan suuria määriä koivua. Koivun kuorinnassa syntyvä kuorijäte poltetaan nykyisin pääasiassa energiaksi. Viime aikoina on kiinnitetty kuitenkin huomiota koivun kuoren sisältämien orgaanisten yhdisteiden hyödyntämismahdollisuuksiin.

15 Eräs koivun kuoressa esiintyvä aine on betuliini. Eri tutkimusten mukaan koivun ulkokuoren eli tuohen betuliinipitoisuus vaihtelee 20 - 40 prosentin välillä. Sisäkuoressa betuliinia on sen sijaan vain 2 - 3 prosenttia. Betuliinipitoisuus riippuu paljon puun kasvupaikasta, iästä samoin kuin koivulajikkeesta. Pohjois-Euroopan yleisimmän koivulajin, *Betula verrucosan*, ulkokuori sisältää erään tutkimuksen mukaan 26 % betuliinia. Betuliini on samalla ulkokuoren tärkein uuteaine, jonka osuus uuteaineista on lähes 80 %. Sitä voidaan eristää koivun kuoresta uuttamalla orgaanisilla liuottimilla kuten etanolilla, metanolilla, isopropanolilla ja 2-butanolilla. On arvioitu, että noin 200000 t koivusellua/vuosi tuottavan sellutehtaan kuorijätteestä voitaisiin eristää noin 2500 t/vuosi erittäin puhdasta (puhtaus noin 95 %) betuliinia.

30 Betuliini on kemialliselta rakenteeltaan pentasyklinen triterpeenialkoholi, ja se kuuluu lupaaniryhmään. Betuliinista käytettyjä triviaalinimiä ovat betulinoli, lupeenidioli, betuloli, birch camphor (engl.). Betuliinin systemaattinen nimi on lup-20(29)-eeni-3,28-dioli. Se on

valkoinen, tiheydeltään pieni, kidemäinen jauhe, jonka sulamispiste on 251 - 252 °C.

Betuliinimolekyyli-runko sisältää kaksi hydroksyyli-ryhmää, primäärisen ja sekundäärisen. Näistä hydroksyyli-ryhmistä huolimatta betuliinilla on voimakas hydrofobinen luonne. Tästä johtuen betuliini ei liukene veteen, ja se liukenee muihinkin liuottimiin vain rajoitetusti.

Betuliinin tutkimuksessa on keskitytty lähinnä betuliinin reaktioiden tutkimiseen, jolloin betuliinia modifioimalla on pyritty löytämään sopivia käyttökohteita yhdisteelle. Betuliinia on tunnetusti aikaisemmin käytetty lääketieteellisissä tarkoituksissa. Esimerkiksi FI-patenttijulkaisussa, joka on myönnetty 25.10.1944 hakemusnumerolla 1463/41, on betuliinia käytetty ihovoiteiden osana.

Betuliinin käyttöä paperiteollisuuden tarpeisiin on tutkittu erittäin vähän. Artikkelin Forsskähl I., Janson, J., Mekaanisen massan uuteaineiden valokemiallinen hapettuminen. Liittymäkohtia massan jälkikellertymiseen ja hajuun, Oy Keskuslaboratorio, 1990, mukaan betuliini stabiloi valon vaikutuksesta tapahtuvaa paperin kellertymistä vastaan. Kokeissa betuliinia oli lisätty hioke- ja hierremassan sekaan. Betuliinin on todettu parantavan myös hiokemassan vaaleutta tutkimuksessa, joka on julkaistu artikkelissa Chupka, E. et al., Light stabilizer for wood pulp and cellulose, Leningrad Forestry Academy, Russia 1984.

Nyt on keksitty, että koivun kuorijätteestä saatavaa betuliinia on mahdollista käyttää paperin ja kartongin päällystyspigmenttinä joko yksinään tai yhdessä muiden tavanomaisten pigmenttien kuten kaoliinin, kalsiumkarbonaatin ja talkin kanssa. Betuliinin määrä päällystyspastan sisältämästä pigmentistä on näin yli 0 - 100 %. Edullisesti betuliinin määrä on alle 50 %. Edullisesti betuliinia käytetään päällystyspastassa yhdessä kaoliinin kanssa. Edullisimmin pasta sisältää 10 % betuliinia ja 90 % kaoliinia pigmentin kokonaismäärästä.

Käytettäessä betuliinia, jonka tiheys on pienempi kuin edellä mainittujen pigmenttien tiheys, voidaan samalla massamäärällä päällystää pinta-alaltaan suurempi alue paperia kuin pigmentillä, jonka tiheys on suuri. Tämä on
5 suora etu paperinvalmistajalle. Sisältämiensä kahden hydroksyyli-ryhmän ansiosta betuliini myös soveltuu hyvin päällystyspigmentiksi. Hydroksyyli-ryhmät ovat tunnetusti optisten kirkasteiden kantaja-aineille välttämättömiä, joten betuliinin käyttö paperissa voi parantaa optisten
10 kirkasteiden toimintaa.

Käyttämällä betuliinia päällystyspigmenttinä voidaan näin hyödyntää kotimaista, uusiutuvaa raaka-ainetta, jolla nykyisin on käyttöä ainoastaan energiantuotannossa. Lisäksi betuliini on rikitön, myrkytön luonnontuote eikä
15 sitä syntetisoida eikä käytetä missään paperin kemiallisessa prosessissa. Näin voidaan olettaa, että betuliini hajoaa luonnossa samalla tavalla kuin kuori, joten betuliini on ympäristöystävällinen aine käytettäessä sitä paperissa. Korvattaessa päällystyspастоjen epäorgaanisia pigmenttejä, kuten kaoliinia ja karbonaattia, joko osittain tai kokonaan orgaanisella betuliinilla voidaan myös vähentää paperin tuhkapitoisuutta. Tämä parantaa paperin hävittämismahdollisuuksia polttamalla. Kierrätyspaperin siistausprosessissa taas betuliini on helposti erotettavissa hydrofobisen luonteensa vuoksi.
20
25

Korkealuokkaisten papereiden valmistamiseksi päällystyspастan kuiva-ainepitoisuus pyritään saamaan riittävän korkeaksi suurempien päällystemäärien, parempien päällystys- ja painatusominaisuuksien ja suurempien päällystysnopeuksien saavuttamiseksi. Päällystyspастassa pigmentin osuus kokonaiskuiva-aineesta on noin 80 - 95 %. Jotta pasta pystytään valmistamaan riittävään kuiva-ainepitoisuuteen, on pastan merkittävin komponentti eli pigmentti pystyttävä liettämään riittävän korkeaan kuiva-ainepitoisuuteen. Betuliinin hydrofobinen luonne erottaa sen ta-
30
35

vanomaisesti käytetyistä kaoliinista ja kalsiumkarbonaatista. Tässä suhteessa betuliini muistuttaa talkkia. Betuliinin liettämisessä onkin mahdollista käyttää hyväksi talkin liettämisessä tunnettua tekniikkaa.

5 Seuraavat esimerkit kuvaavat tarkemmin keksintöä. Paino-osat on ilmoitettu kuiva-aineesta laskettuna.

Esimerkki 1. Betuliinin eristäminen

Betuliinin eristäminen koivun kuorintajätteestä tapahtui artikkelissa Eckerman C. ja Ekman R., Paperi ja
10 Puu, no. 3, 1985, s. 100 - 106 kuvatun menettelyn mukaisesti. Karkeasti jauhettua koivun ulkokuorta uutettiin tällöin 2-propanolin vesi-atseotrooppiliuoksella liuoksen kiehumislämpötilassa (80,4 °C). Kuori poistettiin uuttoliuoksesta suodattamalla liuos 100 meshin viiran läpi,
15 minkä jälkeen liuos suodatettiin vielä uudelleen tiheän membraanisuotimen (0,4 µm) läpi. Betuliini kiteytettiin sitten suodoksesta haihduttamalla. Betuliini puhdistettiin uudelleenkiteyttämällä tämä puhtaasta 2-propanolin vesi-atseotroopista, jolloin saatiin hyvin puhdasta betuliinia
20 (ISO-vaaleus yli 95 %).

Esimerkki 2. Betuliinin liettäminen

Betuliinin lietossa käytettiin talkin lietossa käytettyä reseptiä artikkelissa Ahonen P., Talc as a coating pigment in LWC papers, Tappi J., Vol. 68, No. 11, 1985, s.
25 92 - 97 kuvatun menetelmän mukaisesti. Tällöin veteen lisättiin ensin 0,15 paino-osaa dispergointiainetta (Fenno-dispo A41, valmistaja Kemira), 3,5 paino-osaa pinta-aktiivista ainetta (Lumiten P-PR 8450 X, valmistaja BASF AG) sekä 0,02 paino-osaa 10-prosenttista NaOH-liuosta. Näin
30 saatuun seokseen lisättiin 100 paino-osaa betuliinia ja lopuksi 0,15 paino-osaa stabilaattoria (Mowiol 4-98, valmistaja Hoechst AG). Lietettiin 40 minuuttia Diaf-dispergaattorilla, minkä jälkeen liete oli valmis. Lietteen kuiva-ainepitoisuus oli 50 % ja pH 9,5.

Esimerkki 3. Päällystyspastojen valmistus

Pigmentit lisättiin pastaan kulloinkin lietemuodossa. Kaoliini, kalsiumkarbonaatti ja talkki lietettiin veteen yleisesti tunnettujen menetelmien mukaisesti. Betuliini lietettiin veteen esimerkissä 2 kuvatun menettelyn mukaisesti.

Pastan valmistuksessa 100 paino-osaa kaoliinilietettä lisättiin alkuveteen ja sekoitettiin. Sitten lisättiin seuraavassa järjestyksessä 0,4 paino-osaa karboksimeetyyliselluloosaa (Finnfix 10, valmistaja Metsäserla Oy), 12 paino-osaa styreenibutadieenilateksia (DL 920, valmistaja Dow Chemicals Co.), 0,3 paino-osaa kovetetta (Zirmel 1000, valmistaja Magnesium Electron Ltd.) ja 0,5 paino-osaa kalsiumstearaattia (Nopcote, valmistaja Henkel-Nopco A/S). Lisävettä lisättiin niin paljon, että pastan kuiva-ainepitoisuudeksi saatiin 60,0 %. Lopuksi pH säädettiin arvoon 7,5 10-prosenttisella NaOH-liuoksella. Pastan Brookfield-viskositeetit olivat 980 mPas (100 rpm) ja 1640 mPas (50 rpm) (pasta 1).

Vastaavalla tavalla valmistettiin pastat, joissa kaoliinin sijasta käytettiin joko 100 paino-osaa hienojakoista kalsiumkarbonaattia, betuliinia tai talkkia tai eri painosuhteissa kahta tai useampaa näistä pigmenteistä. Pastojen sisältämien aineosien tarkat määrät sekä kuivaainepitoisuus, pH ja Brookfield-viskositeetit on koottu taulukkoon I. Aineosat lisättiin pastaan taulukossa ylhäältä alaspäin luetellussa järjestyksessä. Seuraava aineosa lisättiin, kun edellinen oli lisätty ja sekoittunut silmämääräisesti. Lisävettä lisättiin niin paljon, että saatiin haluttu kuiva-ainepitoisuus. Pastan pH säädettiin lopuksi 10-prosenttisella NaOH:lla haluttuun arvoon.

Pastojen 6 - 9 kohdalla pastaan lisättiin myös polyvinyylisetaattilateksia (Raisional 1116, valmistaja Raisional Oy) sekä optista kirkastetta (Tinopal ABP, valmistaja Ciba-Geigy AG).

102402

6

Pastoissa 10 - 12 käytettiin akrylaattilateksia
(Acronal S548V, valmistaja BASF AG).

Taulukko I

Pasta nro	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Pastaresepti:													
Kaoliini	100	90	80			50	45	40	50	25	20	15	
Kalsiumkarbonaatti					100	50	45	40					
Talkki										75	70	65	
Betuliini		10	20	100			10	20	50		10	20	100
CMC	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,6	0,6	0,6	0,6				
SB-lateksi	12	12	12	12	12	9	9	9	9				
PVAc-lateksi						2	2	2	2				
Akrylaattilateksi										5	5	5	5
Kovete	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5				
Ca-stearaatti	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Opt. kirkaste						0,6	0,6	0,6	0,6				

Taulukko I (jatkuu)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Pastamittaukset:													
Kap %	60	60,2	60,3	48,8	60,2	62	61,8	61,9	54,9	53,1	53,3	53	49
pH	7,5	7,5	7,5	7,5	7,6	8,5	8,6	8,5	8,5	9,3	9,4	9,3	9,3
Lämpötila °C	24	26	26	23	23	24	24	25	24	24	25	26	25
Brookfield 50 rpm mPas	1640	2680	2640	290	790	3960	2600	2600	1400	2160	2680	2600	2840
Brookfield 100 rpm mPas	980	1560	1560	230	485	2220	1540	1600	840	1360	1640	1660	1980

Esimerkki 4. Paperin päällystäminen

Päällystyskokeet tehtiin RK Control Coater -sauva-
päällystimellä. Pohjapaperina käytettiin Kaukas Oy:n WO-,
MWC- ja RG-paperilaatuja. Paperien neliöpainot, levitetyt
5 pastapäällystemäärät sekä mitatut paperitekniset ominai-
suudet on koottu taulukkoon II.

Kuten taulukon II arvoista nähdään, betuliini pa-
rantaa päällysteessä valonsirontaa nostoen ISO-vaaleutta.
Betuliinilla on kyky kantaa optista kirkastetta, jolloin
10 UV-vaaleus kasvaa.

Taulukko II

Pasta nro	1	2	3	WO			MWC			10	RG		
				4	5	6	7	8	9		11	12	13
Nelitipaino	56,6	58	59,7	52,2	57,4	85,3	85,2	85,4	82,2	47,9	49,5	52,1	55,7
Päällystemäärä	11	12,4	14,1	6,6	11,8	11,7	11,6	11,8	8,6	9,4	11	13,6	17,2
ISO-vaaleus, SCAN-P 3:93	75,8	76	76,1	72,3	78,9	82,8	83	82,9	81,1	75,3	75,9	76,6	72,7
UV-vaaleus, mod. SCAN-P 3:93	76,2	76,5	76,5	72,8	79,2	86	86,5	87,1	85,3	75,8	76,3	76,9	72,9
CIE-valkaisuus, SCAN-P 66:93	62	63	63	55	69	85	87	89	86	60	61	63	51
Opasiteetti, SCAN-P 8:93	91	91,4	91,5	86	90,5	94,9	94,9	94,7	94,1	90,3	90,8	91,3	87,7
Y-arvo, SCAN-P 8:93	79,4	79,6	79,7	76,2	81,1	84,7	84,8	84,6	83,5	80,1	80,5	81	79

Patenttivaatimukset

1. Betuliinin käyttö paperin ja kartongin päällystyspigmenttinä.
- 5 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen käyttö, t u n -
n e t t u siitä, että betuliinin määrä päällystyspastaan
sisältämästä pigmentistä on yli 0 - 100 %.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen käyttö, t u n -
n e t t u siitä, että betuliinin määrä on alle 50 %.
- 10 4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen käyt-
tö, t u n n e t t u siitä, että betuliinia käytetään yh-
dessä yhden tai useamman muun tavanomaisen pigmentin, ku-
ten kaoliinin, kalsiumkarbonaatin tai talkin kanssa.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen käyttö, t u n -
15 n e t t u siitä, että pasta sisältää betuliinia ja kao-
liinia.
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen käyttö, t u n -
n e t t u siitä, että pasta sisältää 10 % betuliinia ja
90 % kaoliinia pigmentin kokonaismäärästä.
- 20 7. Menetelmä paperin ja kartongin päällystämiseksi,
t u n n e t t u siitä, että päällystyspigmenttinä käyte-
tään betuliinia.

Patentkrav

1. Användning av betulin som bestrykningspigment för papper och kartong.

5 2. Användning enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att betulinmängden i pigmentet som
är inkluderat i bestrykningssmetet är över 0 - 100 %.

 3. Användning enligt patentkrav 2, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att betulinmängden är under 50 %.

10 4. Användning enligt något av patentkrav 1 - 3,
k ä n n e t e c k n a d därav, att betulinet används
tillsammans med ett eller flera andra konventionella pig-
ment, såsom kaolin, kalciumkarbonat eller talk.

 5. Användning enligt patentkrav 4, k ä n n e -
15 t e c k n a d därav, att bestrykningssmetet innehåller
betulin och kaolin.

 6. Användning enligt patentkrav 5, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att bestrykningssmetet innehåller
10 % betulin och 90 % kaolin beräknat på pigmentets totala
20 mängd.

 7. Förfarande för bestrykning av papper och kar-
tong, k ä n n e t e c k n a t därav, att som bestryk-
ningspigment används betulin.