

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 752671 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 752671

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
D21H

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 24.09.1975

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 24.09.1975

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 28.03.1976

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

27.09.1974 SE 7412206

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Aktiebolaget Bofors, Bofors, Sverige, SVERIGE, (SE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Engman, Christer, Sverige, SVERIGE, (SE)

2 •de Ruve, Alf, Sverige, SVERIGE, (SE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

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

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

Tapa parannettuja lujuusominaisuuksia ja parannetun dimensiostabiliteetin omaava paperia tai pahvia valmistettaessa

Sätt vid framställning av papper eller papp med förbättrade styrke-egenskaper och förbättrad dimensionsstabilitet

Tapa parannettuja lujuusominaisuuksia ja parannetun dimensio-
stabiliteetin omaavaa paperia tai pahvia valmistettaessa -
Sätt vid framställning av papper eller papp med förbättrade
styrkeegenskaper och förbättrad dimensionsstabilitet

Tämä keksintö koskee paperin tai pahvin valmistamista ja sen
tarkoituksena on näiden aineiden lujuusominaisuuksien ja dimensio-
stabiliteetin parantaminen, erityisesti valmistettaessa suurien
pintakatteen (pintapainon) omaavia tuotteita.

On tunnettua että paperin ja pahvin teollisessa valmistuksessa
tuotteen lujuus usein pienenee pintakatteen kasvaessa, myös silloin
kun kaikki muut parametrit joiden tiedetään vaikuttavan lujuuteen
pidetään vakiona. Tämän keksinnön perustana olevien tutkimuksien
yhteydessä on todettu että ominaisvetomurtojännitys pienenee ar-
vosta noin $8,2 \cdot 10^4$ Nm/kg arvoon $5,3 \cdot 10^4$ Nm/kg pintakatteen muut-
tuessa arvosta 100 g/m^2 arvoon 300 g/m^2 , muutoin vakio-olosuhteissa.
Nämä tiedot on saatu anisotrooppisilla laboratorioarkeilla, jotka
on valmistettu käyttämällä menetelmää joka on osoittautunut anta-
van teollista valmistusta vastaavia arkkiominaisuuksia. Arkkit on
valmistettu valkaise mattomasta sulfaattimassasta joka oli jauhettu
holanterissa 25°SR :ään.

Syytä tähän lujuusominaisuuksien alenemiseen ei tunneta varmudella, mutta se saattaa olla yhteydessä siihen että paksumman arkin keskikerroksessa olevat kuidut kuivauksen yhteydessä säilyttävät tietyn liikkumavapauden kauemmin kuin vastaavat kuidut ohuemmassa arkissa. Kuituliikkeitä arkkien pintakerroksissa vaikeuttaa itse kuivauksen aikana kuivaushuopien painuminen arkkien ulkopintoja vasten ja juuri nämä pintakerrokset saavuttavat nopeimmin sellaisen kuivausasteen että veden poistumisesta johtuvat kuituliikkeet lakkaavat.

Kun kuivuvasta kuitumassasta poistuvan veden aiheuttamat kuituliikkeet vaikeutuvat tai estyvät kokonaan, arkissa syntyy sisäisiä jännityksiä, jotka edistävät tämän lujuutta, jäykkyyttä ja dimensiostabiliteettia.

On luonnollista että on vaikeata asettaa mitään absoluuttista rajaa ohuina ja paksuina pidettävien arkkien välille, mutta paperi- ja pahvialalla voidaan yleensä havaita edellä mainittua arkkilujuuden pienenemistä kun arkkien paksuus kasvaa yli 0,10-0,15 mm:n, joka yleensä vastaa noin 100 g/m^2 :n pintakatetta ja näitä arvoja voitaneen näin ollen pitää relevantteina tässä yhteydessä.

Esillä oleva keksintö tarkoittaa siis menetelmää jonka mukaan sopivilla, prosentuaalisesti katsoen pienillä polymeerilisäyksillä, huomattavasti parannetaan etenkin paksumman paperin ja pahvin, ts. sellaisten tuotteiden lujuusominaisuuksia ja dimensiostabiliteettia, joiden arkkipaksuus on suurempi kuin 0,10 - 0,15 mm tai pintakate suurempi kuin 100 g/m^2 .

Keksinnön mukainen menetelmä tunnetaan siis siitä, että massaan lisätään polymeerin partikkelidispersiota ja saostetaan tämä kuiville. Polymeeriä, jonka Tg-arvo on lämpötila-alueella 20-115°C:ssa, lisätään sellainen määrä, joka vastaa 1-15%, mieluummin 2-10% kuiva-ainetta, kuitumäärästä laskettuna, ja massasta valmistettu paperi kuivataan lämpötilassa, joka ainakin kuivauksen jonkin jakson aikana on polymeerin Tg-arvoa tai sen pehmenemislämpötilaa korkeampi silloin kun tämä poikkeaa hieman suuremmassa määrin Tg-arvosta.

On todettu että edellä mainitulla tavalla valmistetulla paperilla ja pahvilla, erityisesti sellaisella, jonka pintakate on suurempi kuin noin 100 g/m^2 , on huomattavasti paremmat lujuusominaisuudet ja sen lisäksi myös huomattavasti parempi dimensiostabili-

teetti kuin mitä on syytä odottaa tällaisella verraten pienellä polymeerilisäyksellä.

Syy keksinnön mukaisesti saavutettaviin lujuuskasvuihin ja parannettuun dimensiostabiliteettiin ei ole täysin selvitetty, mutta mahdollinen selitys voisi olla seuraava. Edellytykset sille että polymeeri pystyisi vastustamaan kutistumista ts. kuituliikkeitä arkissa kuivauksen aikana ovat 1) että polymeeri on levinnyt tasaisesti kuitujen pinnoille ja muodostanut kalvon sekä sitonut kuidut yhteen ja 2) että tällä kalvolla on riittävä mekaaninen lujuus vastustamaan niitä kuivausjännityksiä joita esiintyy kun kuitujen vesipitoisuus pienenee kuivausprosessin aikana. Yleisesti pätee kaikille polymeereille että mekaanisten ominaisuuksien ja lämpötilan välinen yhteys on kuvion 1a mukainen.

Tähän käyrään on merkitty myös ei tarkemmin määritellyn polymeerin Tg-arvo tai sen lasitilan muuttumislämpötila, joka sijaitsee pehmenemiskäyrän käännepisteessä. Amorfisilla polymeereillä on Tg ja pehmenemislämpötila verraten lähellä toisiaan. Polymeerin Tg-arvolla lienee nimittäin huomattava merkitys tässä yhteydessä koska sillä on suurin merkitys polymeerin leviämiso-minaisuuksiin nähden. Leviäminen voi kuitenkin vaihdella myös saman Tg-arvon omaavien polymeerien välillä, koska myös moolipainolla ja polymeerityypillä on oma merkityksensä.

Polymeerin Tg-arvo tai lasitilan muuttumislämpötila tarkoittaa polymeerin muuttumista kovasta ja hauraasta aineesta, jolla on suuri deformaatiovastus tämän lämpötilan alapuolella, plastiseksi aineeksi tämän lämpötilan yläpuolella.

Kuten käyrästä näkyy pienenee polymeerin mekaaninen jäykkyys kolme kymmenenpotenssiä pehmenemistä vastaavalla lämpötila-alueella. Pehmenemislämpötilan alapuolella on näyte täysin hauras ja lasimainen ilman kykyä valua ja muodostaa ohuita kalvoja. Tämä ilmenee ehkä parhaiten kuviosta 2, jossa polymeeri, jonka pehmenemislämpötila on 100°C , on kuivattu kuiduille 90°C :ssa. Nähdään että polymeeri on kiinnittynyt kuidun seinämään pienien kokkareiden muodossa. Nimenomaan pehmenemisalueella ovat kalvon elastiset ominaisuudet ja täten myös valumisominaisuudet erittäin riippuvaisia lämpötilasta, kuten ilmenee kuviosta 1. Jos kuivauslämpötilaa nostetaan esiintyy tiettyä leviämistä kuten kuviosta 3 ilmenee. Tosi hyvä leviäminen saavutetaan sitävastoin käyttämällä polymeeriä,

jonka pehmenemislämpötila vastaa huoneen lämpötilaa, mikä ilmenee kuvioista 4, kysymykseen tulevalla lämpötila-alueella. Kuivauslämpötilan pitäminen mahdollisimman lähellä pehmenemislämpötilaa on edullinen sen johdosta että kalvon mekaaninen stabiliteetti tulee mahdollisimman suureksi. Näin ollen sen kuivauskutistumia vastustavan kyvyn pitäisi olla parempi kuin huomattavasti alhaisemman Tg-arvon omaavaa polymeeriä käytettäessä. Kaikki viittaa siis siihen että polymeerillä tulisi olla mahdollisuus kalvonmuodostukseen ja kuitujen kiinnittämiseen ennenkuin niin paljon vettä on poistunut että kuivauskutistuminen vakavasti alkaa vaikuttaa kuituihin.

Tämä viittaa siihen että polymeerin Tg-arvo on ohitettava lämpötilaa nostamalla kuivausjakson alussa niin että polymeerille annetaan mahdollisuus muodostaa kalvo kuiduille ja sitoa nämä, sekä että kuivauslämpötilan tulisi olla vain niin korkea varsinaisen kuivauskutistumisen alkaessa ja kuitumassa lähestyttäessä 40-50%:n kuivapitoisuutta (pätee yleisesti selluloosamassalle) että polymeerikerros pystyy estämään yksittäisen kuidun kutistumisen.

On tärkeätä ettei Tg ole liian alhainen ja tämä ilmenee siitä että edellä mainittuja vaikutuksia ei näissä kokeissa saavuteta liian alhaisen Tg-arvon omaavilla polymeereillä. Tässä yhteydessä on myös syytä mainita että polymeerin pehmenemislämpötila saattaa olla riippuvainen läsnäolevasta pehmentimestä. Polaaristen polymeerien ollessa kysymyksessä voi vesi toimia pehmentimenä. Pehmentimen läsnäolo vaikuttaa Tg-arvoa alentavasti joka arvo kuitenkin, edellyttäen että pehmentin on haihtuva, kuivauksen aikana palaa normaaliarvoonsa. Muissa tapauksissa Tg pätee kysymykseen tulevalle seokselle. Tehokkuuden kannalta katsoen on pehmentimen vaikutus varmastikin pelkästään hyvä koska polymeerin leviämiskyky pehmentimen läsnäolon ansiosta tulee olemaan hyvä kuivauksen alussa minkä jälkeen, jos pehmentin on haihtuva sen mekaaniset ominaisuudet kasvavat sitä mukaa kun vettä poistuu ja kuivausjännitykset saavuttavat maksimiarvonsa.

Keksinnön mukaisesti on siis osoittautunut että voidaan huomattavasti parantaa paperin ja pahvin, erityisesti sellaisten tuotteiden lujuusominaisuuksia ja dimensiostabiliteettia joilla on suuremmat pintakatteet, lisäämällä paperin tai pahvin valmistukseen käytettävään massaan verraten pieni määrä sellaisen polymeerin dispersiota jolla on tiettyjä määriteltäviä ominaisuuksia, min-

kä jälkeen paperin tai pahvin valmistus tapahtuu kiinnittämällä huomiota tuotteen kuivaustapahtumaan.

Kuviossa 1b on esitetty sama käyrä kuin kuviossa 1a sillä erotuksella että paperin tai pahvin esikuivauksen lämmitys-jäähdytysjakso on merkitty käyrään. Tällöin pätee että lämpötila on nostettava yli Tg-arvon kuivauksen alkuvaiheessa.

Käytetyn polymeerin lasitilan muuttumislämpötilan (pehmenemispisteen) tulisi olla valmistetun arkin käyttölämpötilaa korkeampi, mutta kuivauksen aikana esiintyvän korkeimman lämpötilan alapuolella. Tämä tarkoittaa normaalisti 20-115°C:n pehmenemispistettä. Erityisen hyviä tuloksia saadaan pehmenemispisteen ollessa noin 30°C, esim. 25-50°C. Mikäli käytetään useiden keskenään sekoitettavien polymeerien seosta seoksen Tg-arvo pätee.

Polymeerin kemiallisella kokoonpanolla ei näytä olevan ratkaisevaa merkitystä. Oleellinen on kuitenkin sen pehmenemispiste sekä se että polymeeripartikkelit voidaan kiinnittää selluloosakuituun lisäämällä polymeeridispersiota massaan. Tietyt dispersio-tyypit edellyttävät tällöin höytelöimisaineen käyttämistä mikä on asiantuntijalle hyvin tunnettua.

Käytännön syistä on sopivaa että polymeeri on dispersiona vedessä tai mahdollisesti veden ja liuottimen seoksessa koska tuote lisätään massaan jonka nestemäisen faasin muodostaa vesi. Polymeeridispersio voidaan valmistaa joko emulsiopolymeeroimalla polymeroitavissa olevia tyydyttämättömiä yhdisteitä tai myös emulgoimalla jollakin toisella tavalla etukäteen valmistettua polymeeriä, esim. polyesteriä, alkydiä, fenoliperusteista polymeeriä, polyuretaania, tmv.

On erityisen sopivaa käyttää polymeerien perustana polymeroitavissa olevia tyydyttämättömiä yhdisteitä, koska tämä menetelmä on prosessiteknisesti miellyttävä, sen avulla on reproduoitavalla tavalla mahdollista valmistaa halutun Tg-arvon omaavia polymeerejä; mahdollistaa halutun ionivarauksen omaavien emulgaattoreiden sekä pienien emulgaattorikonsentraatioiden käytön, mikä edesauttaa höytelöitymistä.

Polymeeri voi olla homopolymeeri, ts. perustua yhteen ainoaan monomeeriin edellyttäen että polymeeri sijaitsee keksinnön Tg-alueen sisäpuolella, mutta yleensä on sopivaa perustaa polymeeri kahteen tai useampaan monomeeriin koska tällöin on mahdollista käyttää hyväksi kaupassa helpoimmin saatavissa olevia raaka-aineita samalla kun kopolymerointi tekee mahdolliseksi valmistaa ha-

luttuja fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia omaavia polymeerejä.

Esimerkkeinä käyttökelpoisista monomeereistä voidaan mainita seuraavat kaupassa saatavat monomeerit: vinyyliaromaatit, kuten styreeni, vinyylitolueeni ja klooristyyreeni; vinyyliesterit, kuten vinyyliasettaatti, vinyylipropionaatti, vinyylilauraatti, ja "Versatic acids" nimellä (kauppanimi) tunnetun tuotteen esterit, valm. Shell; vinyylihalogenidit, kuten vinyylikloridi ja vinylideenikloridi; alkeenit, kuten eteeni, propeeni, isobuteeni, jne; vinyylisyanidit, kuten akryylinitriili ja metakryylinitriili; monomeerit, jotka perustuvat tyydyttämättömien happojen estereihin, kuten akryylihapo-esterit, esim. metyyliakrylaatti, etyyliakrylaatti, butyyliakrylaatti, heksyyliakrylaatti, 2-etyyliheksyyliakrylaatti, oktyyliakrylaatti, ja korkeammat esterit kaikissa eri isomeerisissä muodoissa; metakryylihapoesterit, esim. metyylimetakrylaatti, etyylimetakrylaatti, butyylimetakrylaatti, heksyylimetakrylaatti, 2-etyyliheksyyli-
metakrylaatti, oktyylimetakrylaatti, ja korkeammat esterit kaikissa eri isomeerisissä muodoissa; itakonihapoesterit, esim. dimetyyli-itakonaatti, dibutyyli-itakonaatti, maleiini- ja fumaarihapoesterit, esim. dibutyyliesterit, diheksyyliesterit, dioktyyliesterit.

Edellä mainitut monomeerit voivat sisältyä päämonomeereina keksinnön mukaisissa polymeereissa. On myös sopivaa sisällyttää pieniä määriä nk. funktionaalisia monomeerejä, joiden tehtävänä on parantaa dispersion mekaanista stabiliteettia, aikaansaada kiinnitys kuituihin jne. Näitä monomeereja käytetään useimmiten mukana 0,3-3 paino-% laskettuna monomeerien kokonaismäärästä mutta joissakin tapauksissa niiden määrä voi olla 10-15 paino-%. Esimerkkeinä tällaisista monomeereista voidaan mainita: polymeroitavat hapot kuten akryylihapo, metakryylihapo, itakonihapo, maleiinihapo, fumaarihapo tai diemäksisten happojen monoesterit, kuten monometyyli-itakonaatti, sekä vinyylisulfonihapto tai muut polymeroitavat mineraalihapto-johdannaiset; edellä mainittujen happojen polymeroitavat amidit, kuten akryyliamidi, metakryyliamidi, tai substituoidut amidit kuten dimetoksyylioksobutyyliaakryyliamidi; hydroksimonomeerit, kuten hydroksietyyliakrylaatti vastaavasti -metakrylaatti, hydroksipropyliakrylaatti vastaavasti -metakrylaatti, hydroksibutyliakrylaatti vastaavasti -metakrylaatti sekä

edellämainittujen polymeroitavien happojen muut hydroksiesterit.

On myös mahdollista yhdistää polymeeriä ja pehmennintä, jolloin Tg keksinnön mukaisesti pätee yhdistelmälle polymeeri + pehmentin.

Jotkut tulokset viittaavat myös siihen että emulgaattoreiden ja höytelöimisaineiden ioniaktiiviteetilla saattaa olla tietty merkitys. Olemme näin ollen saavuttaneet erittäin hyviä tuloksia emulgoimalla polymeeri anioniaktiivisella tensidillä ja höytelöimällä kationiaktiivisella höytelöimisaineella jota on lisätty sellainen määrä joka aikaansaa pääasiassa varausneutraliteetin, ts. Z-potentiaali on suunnilleen nolla. On mm. osoittautunut että tämä yhdistelmä antaa erittäin alhaisen polymeeripitoisuuden paperinvalmistuksen kiertovedessä.

On osoittautunut että suuruusluokkaa 4-15 % kuitujen painosta olevat polymeerimäärät, tavallisemmin 2 - 10 % ja ehkä mieluummin 4 - 5 %, ovat johtaneet edellä selitettyyn tulokseen.

Keksintöä havainnollistetaan seuraavissa esimerkeissä ja on määriteltä oheisissa patenttivaatimuksissa.

Esimerkit 1 - 4:

Esimerkeissä 1 - 4 oli polymeeri kaikissa tapauksissa tyyppiä 100 %:nen akryyli, jonka Tg oli noin 30°C ja alhaisin kalvonmuodostuslämpötila 38-40°C.

Valmistettaessa näitä polymeeridispersioita käytettiin erilaisia emulgaattorityyppejä ja -konsentraatioita seuraavasti:

<u>Esimerkki</u>	<u>Emulgaattorityyppi</u>
1	Na-alkyyliaryylisulfonaatti, 2,25% monomeeristä laskettuna
2	Na-alkyyliisulfaatti, 1,5% monomeeristä laskettuna
3	Fosfaattitensidi jolla on sekä anioni- että kationiaktiivinen luonne samassa molekyylissä, 2% monomeeristä laskettuna
4	Kuten esimerkissä 3 mutta 0,5% monomeeristä laskettuna

Kolloidikemiallinen optimointi tapahtui seuraavalla tavalla. Valkaistu mäntysulfaattimassa, joka oli jauhettu asteeseen 17° SR, laimennettiin konsentraatioon 4,7 g/l. Laimennetun massan pH säädettiin arvoon 6 ennen polymeeridisersion lisäämistä. Hämmäntämisen jälkeen lisättiin vaihtelevia määriä höytelöimisainetta

Percol 140, joka on kationiaktiivinen polyakryyliamidi (Allied Colloids Manufacturing Co:n toimittama kaupallinen tuote).

Sen jälkeen mitattiin näiden massanäytteiden Z-potentiaali (elektroforeesi) ja valohajonta (sameusmittari). Tulokset osoittavat että varausneutraaliteetti vallitsee alueella 30-50 mg Percol 140/litra.

Arkinmuodostuksen yhteydessä (JTU-arvo 30-40) kiertovedellä suoritettujen valohajontamittausten tulokset osoittavat että täydellinen höytelöityminen saavutettiin arkinmuodostuksessa.

Kolloidikemiallisten mittausten tulokset:

Valkaistu mäntysulfaatti, kons. 4,7 g/l

	Percol 140 mg/l	JTU (1 tunti)	z-pot (1 tunti)
Esimerkki 1			
Sekoitettu määrä, %			
10	0	120	- 22,72
10	5	120	- 21,58
10	10	120	- 21,43
10	30	110	- 14,45
10	50	40	erittäin heikko +
10	100	150	+ 7,97

Esimerkki 2

Sekoitettu määrä, %

10	0	100	- 21,78
10	5	100	- 21,65
10	10	100	- 21,28
10	30	90	- 12,48
10	50	43	- 10,79
10	100	160	+ 8,56

Esimerkki 3

Sekoitettu määrä, %

10	0	180	- 24,22
10	5	180	- 23,29
10	10	180	- 22,32
10	30	42	- 10,23
10	50	100	heikko +
10	100	200	+ 11,20

Esimerkki 4

Sekoitettu määrä, %

10	0	240	- 24,2
10	5	240	- 24,2
10	10	240	- 21,46
10	30	67	0
10	50	210	+ 8,49
10	100	240	+ 13,47

Taulukosta ilmenevät edut kun z-potentiaali on noin nolla. Tästä seuraa, kuten nähdään, erittäin alhainen polymeeripitoisuus kiertovedessä jolla on huomattavaa merkitystä ympäristönsuojelun kannalta.

Näytteiden valmistus

Paperinäytteet valmistettiin tavalla joka on osoittautunut vastaavan hyvin teollista valmistusta. Tämä tapahtui käyttämällä dynaamista laboratorioarkkimuottia jolla saadaan anisotrooppisia arkkeja. Lisäksi arkit puristettiin laboratoriosylinteripuristimessa ja kuivaus tapahtui laboratoriosylinterikuivurissa kuivausviirojen ja kuivaussylinterin välillä. Sylinterin lämpötila oli 130°C. Kuivauksen aikana estettiin arkkien kutistuminen jotta dimensiomuutoksia olisi voitu vertailla. Arkinvalmistuksessa suoritettiin massanlisäykset samalla tavalla kuin kolloidikemiallisessa optimoinnissa. Kussakin tapauksessa lisättiin 10% polymeeriä. Massan varaustila ja valohajonta tarkistettiin ennen arkin muodostusta ja lisäksi mitattiin nämä arvot kiertovesinäytteissä. Esimerkeissä 1-4 käytettiin 40 mg Percol 140/litra.

Arkin ominaisuudet

Mekaaniset ominaisuudet määritettiin standardisoituja vetokoe-menetelmiä käyttäen. Taulukossa esitetään yhteenveto mekaanisista ominaisuuksista. Murtojännityksen geometrinen keskiarvo, $\sqrt{\sigma_{MD} \times \sigma_{CD}}$, ilmaisee massan lujuuden ja on riippumaton arkin anisotropiasta. Jakamalla tämä arvo arkin tiheydellä saadaan ominaisumurtajännitys σ/ρ ,

Esimerkki	Pintakate g/m ²	Paksuus mm	tiheys g/cm ³	σ murto kp/mm ²	repäisy- Pituus km	E kp/mm ²	murto %	Percol mg/l	140 z-pot. mV	JTU
$\frac{\sqrt{\sigma_{MD} \times \sigma_{CD}}}{\rho}$										
MD CD MD CD										
pelkkä massa										
0-koe	59,7	0,110	0,541	4,90	1,57	5,12	544	193	2,9	2,5
									-	-
									- 19,87	-
esimerkki 1	57,8	0,103	0,562	6,68	2,05	6,58	482	175	3,5	3,4
									40	20
esimerkki 2	55,3	0,096	0,570	6,82	2,14	6,70	477	180	3,7	3,3
									40	heikko +
										30
esimerkki 3	55,4	0,103	0,535	6,27	2,10	6,78	452	188	3,5	3,2
									40	
									0	45
esimerkki 4	57,6	0,099	0,582	7,75	2,12	6,96	524	172	3,7	3,6
									40	heikko +
										30

x) MID = koneen suunta
CD = poikkisuunta

Arkin dimensiomuutoksia tutkittiin mittaamalla konditioitujen (20°C , 65% RH) arkkien paisuminen $\emptyset$ 60 minuutin jälkeen vedessä ja kutistuminen jälkeensä seuraavan kuivauksen aikana konditoidussa atmosfäärissä. Tämän toisen kuivauksen aikana annettiin arkien kutistua vapaasti. Tästä käsittelystä saadaan käsitys tämän-tyyppisten lisäaineiden vaikutuksesta paperin paisumiseen ja kutistumiseen. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Vertailuilmasto 20°C , 65% RH

Näyte- tyyppi	Paisunta 60 min:n jälkeen vedessä		Dimensiomuutokset,% kutistuma jälkeen- pään seuraavassa kuivauksessa		Kokonaisdimensio- muutos	
	MD	CD	MD	CD	MD	CD
0-koe	+ 0,6	+ 0,8	- 0,3	- 1,8	0,9	2,6
Esimerkki 1	+ 0,4	+ 0,6	- 0,3	- 1,0	0,7	1,6
Esimerkki 2	+ 0,4	+ 0,6	- 0,3	- 1,0	0,7	1,6
Esimerkki 3	+ 0,4	+ 0,7	- 0,3	- 1,0	0,7	1,7
Esimerkki 4	+ 0,4	+ 0,7	- 0,3	- 1,0	0,7	1,7

Kaikilla dispersioilla saavutettiin samanarvoisia parannuksia dimensiostabiliteetissa.

Esimerkki 5:

Tässä esimerkissä käytetään samaa kuituainetta ja samaa tekniikka kuin muissa esimerkeissä. Käytetty polymeeri perustui pääasiassa butyyliakrylaattiin ja styreeniin ja monomeerit oli valittu siten että polymeerin Tg-arvoksi tuli noin 30°C ja kalvonmuodostus-lämpötilaksi (MFT) noin 38°C . Emulsiopolymeroinnissa käytettiin emulgaattorina mukana fosfaattitensidiä, jossa oli sekä anioniaktiivinen että kationiaktiivinen funktio yhdessä ja samassa molekyylissä. Dispersio saostettiin kuituaineelle käyttäen 1 % retentioainetta, joka myös tässä tapauksessa oli aikaisemmin käytetty kationinen polyelektrolyytti Percol 140.

Seuraavat tulokset saatiin ominaisvetomurtojännitykselle:

Pintakate, g/m^2		60		225	
		MD	CD	MD	CD
Ominaisvetomurto- jännitys $\times 10^{-4}$	Käsittelemätön	11,3	3,5	9,2	3,5
	Nm/kg 10% polymeeriä	14,0	4,5	14,0	5,3
Prosentuaalinen kasvu		24	29	52	51

MD, CD = koneen suunta vast. poikkisuunta arkissa

Tämän polymeerilisäyksen vaikutuksesta ominaisvetomurtojännitys oli sama molemmille pintakatteille.

Esimerkki 6:

Vaihtelemalla sellaisten laboratorioarkkien kuivausta jotka oli valmistettu samalla tavalla ja samoista lähtöaineista kuin esimerkissä 1, saatiin kuviossa 5 esitetty tulos.

Polymeerilisäyksen vaikutus lujuuteen tulee huomattavaksi kun arkkien kuivauslämpötila ylittää lisätyn polymeerin pehmenemislämpötilan. Lisäksi nähdään myös että suuren pintakatteen omaavien arkkien lujuus kasvaa samalle tasolle kuin pienille pintakatteille. Vaikutus on erityisen selvä koneen suunnassa arkissa.

Edellä mainitun lujuusominaisuuksien parannuksen ohella aikaansaadaan parannus myös paperin dimensiostabiliteetissä. Tätä havainnollistaa seuraava esimerkki.

Esimerkki 7:

Tässä esimerkissä käytettiin erikseen kahta eri polymeeriä. Pehmenemislämpötilan 30°C omaava polymeeri oli sama kuin esimerkeissä 5 ja 6 kun taas toinen, jonka pehmenemislämpötila oli noin 0°C , perustui 2-etyyli-heksyyliakrylaattiin, styreeniin, akryylinitriiliin ja akryylihappoon. Dispersion MFT-arvo oli noin 8°C . Emulsio-polymerointi suoritetaan saman emulgaattorityypin avulla kuin esimerkissä 5.

Arkkeja, joiden pintakate oli 60 g/m^2 ja jotka oli valmistettu samalla tavalla kuin esimerkissä 5, saatettiin alttiiksi seuraaville ilmaston muutoksille. Standardoidun konditioinnin jälkeen 20°C :ssa ja 65%:sessa RH:ssa mitattiin pituuden muutokset 60 min:n painumisen jälkeen vedessä sekä kutistuminen jälkeensä seuraavan toisen kuivaamisen aikana jolloin arkkien annettiin kutistua vapaasti. Muutoin olivat valmistusolosuhteet vakiot. Polymeerin pehmenemislämpötilan merkitystä havainnollistetaan seuraavassa taulukossa, johon on myös otettu mukaan näyte jossa polymeerin pehmenemislämpötila oli 0°C .

Prosentuaaliset dimensiomuutokset

	Käsittelemätön		Pehm.lämp. 0°C 10% polymeeriä		Pehm.lämp. 30°C 5%		Pehm.lämp. 30°C 10%	
	MD	CD	MD	CD	MD	CD	MD	CD
20°C, 65% RH	0	0	0	0	0	0	0	0
Paisunta 60 min: n jälkeen vedes- sä	+0,60	+0,75	+0,30	+0,90	+0,35	+0,70	+0,30	+0,6
Kutistuma jälki- kuivauksessa	-0,3	-1,8	-0,10	-1,60	-0,10	-1,0	-0,10	-0,7
Kokonaisdimen- siomuutos	0,9	2,55	0,40	2,50	0,45	1,70	0,40	1,3

Taulukosta ilmenee että jos polymeerin pehmenemislämpötilaa ylitetään aikaansaadaan sellainen arkin kiinnitys joka vähentää sekä paisumista että kutistumista josta seuraa parannettu dimensio-stabiliteetti. Tämä vaikutus on selvä vain jos polymeerin pehmenemislämpötila on käyttölämpötilaa korkeampi.

Esimerkki 8:Täyteasteen vaikutus

Tässä esimerkissä käytettiin samaa massaa kuin kaikissa muissa esimerkeissä ja polymeeri oli sama kuin esimerkeissä 5-7. Täyteastetta eri arkeissa vaihdeltiin lisäämällä massaan eri suuria polymeerimääriä. Ilmoitetut prosenttimäärät tarkoittavat paino-osia kuivaksi ajateltua polymeeriä, kuivasta kuitupainosta laskettuna.

Kartonkiarkkien lujuusmuutokset käyttäen eri täyteasteita on esitetty kuviossa 6. Kemialliselle massalle oli vetomurtolujuuden kasvu suurin koneen suunnassa. Tulokset on esitetty kuviossa 6.

Patenttivaatimukset:

1. Tapa parantaa suuren pintakatteen omaavan paperin tai pahvin, ts. ensisijaisesti sellaista tuotteiden lujuusominaisuuksia ja dimensiostabiliteettiä, joiden arkkipaksuus on yli 0,10-0,15 mm tai pintakate yli 100 g/m^2 , tunnettu siitä, että massaan lisätään sellaisen polymeerin partikkelidispersiota, jonka pehmenemislämpötila ja Tg-arvo on lämpötila-alueella $20-115^{\circ}\text{C}$ sellainen määrä, joka vastaa 1-15% kuiva-ainetta kuitumäärästä

laskettuna, ja saostetaan polymeeri kuiduille sekä kuivataan - massasta valmistettu paperi lämpötilassa, joka kuivauksen ainakin jonkin osajakson aikana on polymeerin pehmenemislämpötilaa korkeampi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tapa, t u n n e t t u siitä, että valitaan polymeeri, jonka pehmenemislämpötila on alueella $20 - 50^{\circ}$ ja lisätään tätä määränä, joka vastaa 1-10% kuiva-ainetta, kuitumäärästä laskettuna.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen tapa, t u n n e t t u siitä, että massasta valmistettu paperi kuivataan sellaisissa olosuhteissa että kuivauslämpötila on polymeerin pehmenemislämpötilaa korkeampi ennenkuin paperin kuivapitoisuus on saavuttanut arvon 40%.

4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen tapa, t u n n e t t u siitä, että polymeeri lisätään yhdessä pehmentimen kanssa joka voi olla haihtuva.

5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeeri on emulgoitu anioniaktiivisella tensidillä ja että käytetään kationiaktiivista höytelöimisainetta, jota lisätään sellainen määrä, joka aikaansaa pääasiassa varausneutraliteetin, ts. Z-potentiaali on suunnilleen nolla.

Patentkrav:

1. Sätt att förbättra styrkeegenskaperna och dimensionsstabiliteten för papper eller papp med hög ytvikt, d.v.s. i första hand produkter, som har en arktjocklek över 0,10 - 0,15 mm eller en ytvikt över 100 g/m^2 , k ä n n e t e c k n a t av att man till mällden sätter en partikeldispersion av en polymer, vars mjukningstemperatur och Tg-värde ligger inom temperaturintervallet $20 - 115^{\circ}\text{C}$, i en mängd, som motsvarar 1 - 15% torrsubstans räknat på fibermängden, och fäller ut polymeren på fibrerna samt torkar det av mällden framställda papperet vid en temperatur som åtminstone under en del av torkförloppet ligger över polymerens mjukningstemperatur.

2. Sätt enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att man väljer en polymer med en mjukningstemperatur inom intervallet $20 - 50^{\circ}\text{C}$ och tillsätter denna i en mängd som motsvarar 1 - 10% torrsubstans räknat på fibermängden.

3. Sätt enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att det av mällden framställda papperet torkas under sådana betingelser, att torktemperaturen överstiger polymerens mjuknings-temperatur innan papperets torrhalt nått 40%.

4. Sätt enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att polymeren tillsättes tillsammans med ett mjukningsmedel som kan vara flyktigt.

5. Sätt enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att polymeren är emulgerad med en anjonaktiv tensid och att man utnyttjar ett katjonaktivt flockningsmedel, vilket tillsättes i en kvantitet som ger ungefär laddningsneutralitet, d.v.s. Z-potentialen ungefär lika med noll.

Fig.1a

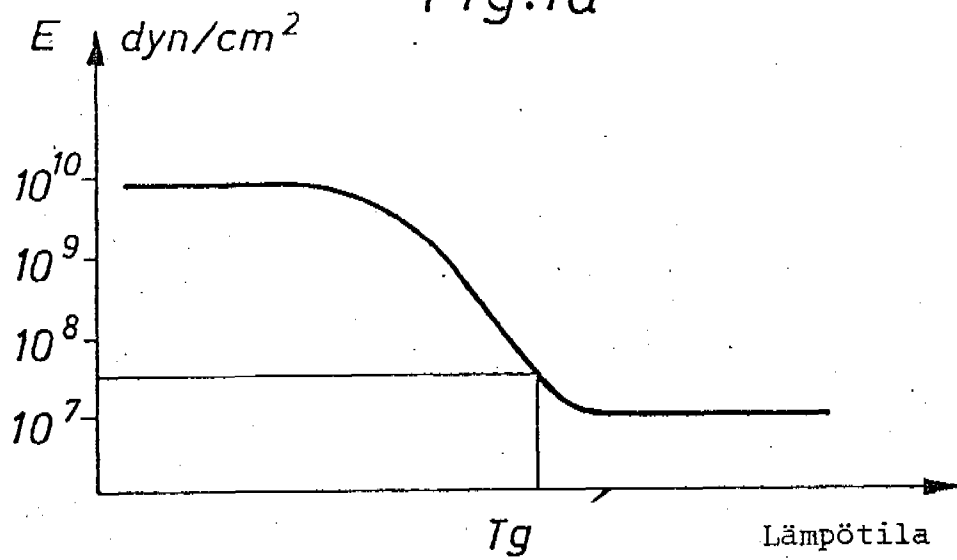


Fig.1b

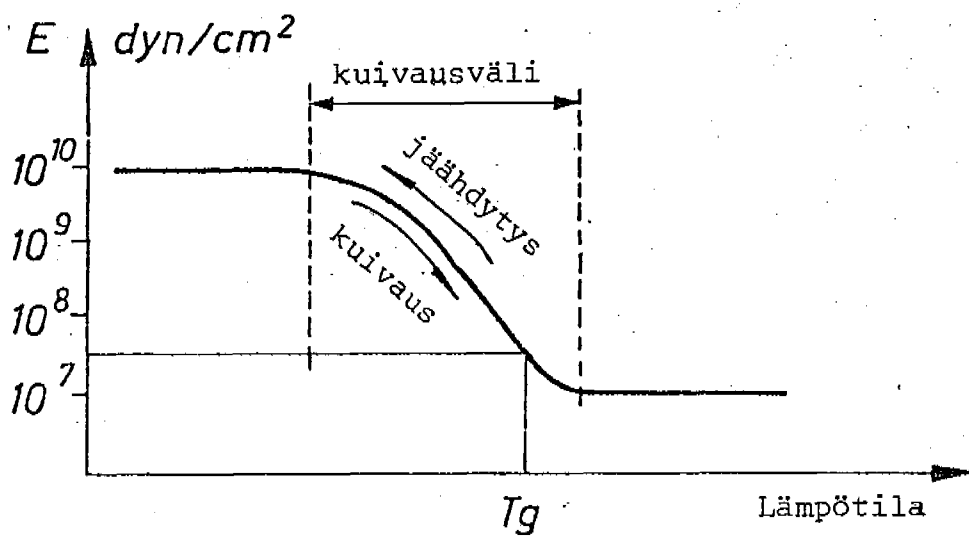


Fig. 2

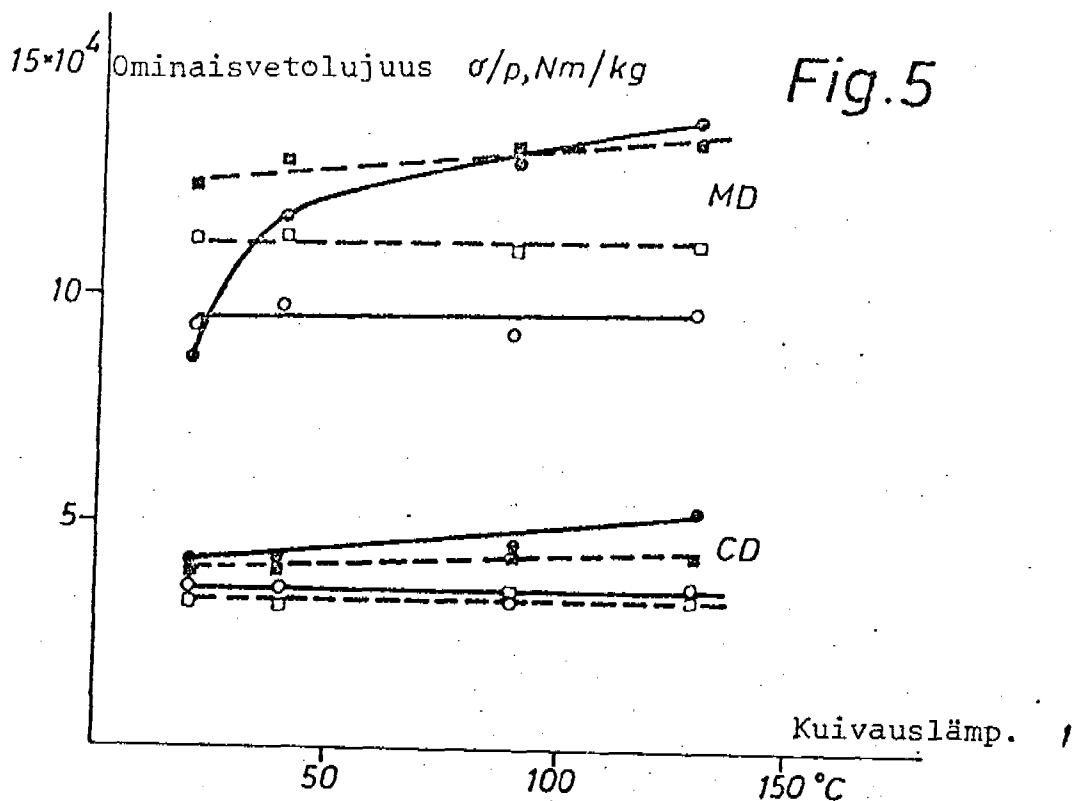


Fig. 3



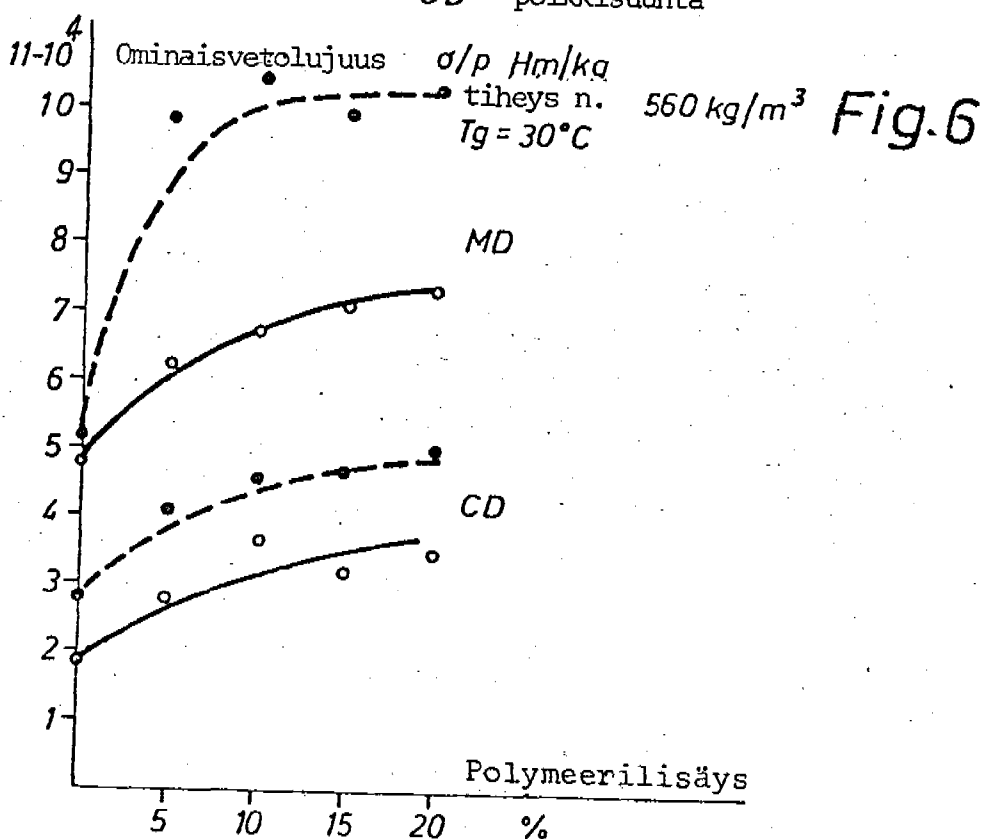
Fig. 4





Kuivauslämpötilan vaikutus arkin lujuuteen.

o-o 220 g/m², •-• 220 g/m² +polymeeriä, □-□ 60 g/m², ■-■ 60 g/m² +polymeeriä (T_g 30 $^{\circ}\text{C}$, 10 % :n polymeerilisäys, kemiallinen massa). MD= koneen suunta
CD= poikkisuunta



Vetomurtojännityksen riippuvuus polymeerilisäyksestä
Pintakate 250 g/m², 100 mg/l Percol 140.

— Mekaaninen massa
--- Kemiallinen massa

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patent-
ansökningar: _____

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja - Ansökningspublikationer,
utläggings- och patenskrifter: _____

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge K 127063(D21H3/38)

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige P 215.085(54e1)

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA P 3203851(162-168)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer: _____

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja
vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P

25.6.80 A. Suurh

Allekirjoitus