

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 20002584 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 20002584

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C09C 1/00
D21H 17/67
D21H 19/38

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 10.07.1998

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 24.11.2000

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 24.11.2000

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 14.06.2019

(86) Kansainvälinen hakemus - 10.07.1998 PCT/GB1998/002021
Internationell ansökan - International
application

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

14.07.1997 US 052456P 24.10.1997 GB 957280P

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Imerys Minerals Limited, 1015 Arlington Business Park, Theale Reading, Berkshire RG7 4SA, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Bleakley, Ian Stuart, Cornwall PL25 5NY, ISO-BRITANNIA, (GB)
2 •Rey, Paul Alan, Moon Township, PA 15108, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 •Rodriguez, Jose M., Eatonton, GA 31024, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
4 •Toivonen, Hannu Olavi Ensio, Roswell, GA 30076, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
5 •Phipps, Jonathan Stuart, Cornwall PL 26 6EN, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Pigmenttimateriaaleja ja niiden valmistus ja käyttö

Pigmentmaterial och framställning och användning därav

(57) Tiivistelmä - Sammandrag - Abstract

Keksinnössä kuvataan uusi komposiittimateriaali, joka on käyttökelpoinen pigmenttinä paperin valmistuksessa tai paperin päällystyksessä. Uutta materiaalia valmistetaan saostamalla valkoista liukenematonta pigmenttiyhdistettä, esimerkiksi kalsiumkarbonaattia, vesipitoisessa suspensiossa, joka sisältää hienojakoista partikkelimuotoista materiaalia, josta edullisesti vähintään osa on uutta, toisin sanoen aikaisemmin käyttämätöntä, materiaalia, esimerkiksi titaanioksidipartikkeleita, sekä kuituja, esimerkiksi selluloosakuituja. Nämä voidaan saada erillisistä raaka-aineista ja ne voidaan yhdistää toisiinsa komposiittipigmenttimateriaalin muodostamiseksi. Uusi materiaali käsittää kuiduista ja valkoisesta pigmenttiyhdisteestä muodostuvan sidotun matriksin, joka sisältää hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalin, esimerkiksi TiO₂:n, partikkeleita matriksiin dispergoituneina ja sitoutuneina. Uusi materiaali voi itsessään esiintyä kuivassa tai kosteassa muodossa olevina partikkeleina, joita voidaan jatkokäsitellä tunnetulla tavalla ennen käyttöä paperin valmistuksessa tai paperin päällystyksessä. Käyttämällä uutta materiaalia on mahdollista saada kalliin hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalin, kuten TiO₂A partikkelit pidättymään aikaisempaa paremmin paperinvalmistuskoostumukseen välttyen samalla hienojakoisten partikkelien agglomeraatio- tai pakkautumisongelmalta, jonka tiedetään tekniikan tason mukaisesti vaikuttavan haitallisesti hienojakoisia partikkeleita käyttäen valmistetun koostumuksen optisiin ominaisuuksiin.

I uppfinningen beskrivs ett nytt kompositmaterial, som är användbart som pigment i pappersframställning eller vid ytbeläggning av papper. Det nya materialet produceras genom fällning av en vit löslig pigmentförening, till exempel kalciumkarbonat, i en vattenhaltig suspension, som innehåller finfördelat partikelformigt material, av vilket åtminstone en del är företrädesvis färskt, det vill säga tidigare oanvänt material, till exempel titandioxidpartiklar, och fibrer, till exempel cellulosafibrer. Dessa kan erhållas från skilda råvaror och förenas med varandra för framställning av kompositpigmentmaterialet. Det nya materialet innefattar en bunden matris av fibrer och vitt pigmentmaterial, som innehåller finfördelat partikelformigt material, till exempel TiO₂, dispergerade och bundna i matrisen. Det nya materialet kan i sig självt förekomma i form av partiklar i torrt eller vått tillstånd, vilka vidare kan behandlas på känt sätt innan de används i pappersframställning eller vid ytbeläggning av papper. Genom användning av det nya materialet möjliggörs bättre retention av partiklar av dyrt finfördelat partikelformigt material, såsom TiO₂, i pappersframställningssammansättningen, och samtidigt löses problemet med agglomeration eller packning av de finfördelade partiklarna, vilket enligt teknikens standpunkt är känt att ofördelaktigt inverkan på de optiska egenskaperna hos en sammansättning som framställts genom användning av finfördelade partiklar.

Pigmenttimateriaaleja ja niiden valmistus ja käyttö - Pigmentmaterial och framställning och användning därav

Keksinnön tausta

- 5 Esillä oleva keksintö liittyy pigmenttimateriaaleihin ja niiden valmistukseen ja käyttöön. Tarkemmin sanottuna se liittyy uuteen pigmenttimateriaaliin, joka käsittää hienojakoista partikkelimuotoista materiaalia, kuten titaanidioksidia, sisältävää komposiittia, ja tällaisen materiaalin valmistamiseen ja sen käyttöön paperin tai tätä muistuttavien arkkimateriaalien valmistus- tai päällystystoiminnoissa.
- 10 Titaanidioksidi, tässä keksinnössä " TiO_2 ", on esimerkki hienojakoisesta partikkelimuotoisesta materiaalista, jota, toisin kuin bulkkityteaineina käytettäviä materiaaleja, käytetään erityistarkoitukseen paperinvalmistus- ja paperinpäällystystoiminnoissa. Sen pigmenttiopasiteetti ja -vaaleus (jotka yhdessä tuottavat erinomaisen valonsironnan) ovat erinomaiset, mistä syystä sitä käytetään kyseessä olevien ominaisuuksien parantamiseen paperinvalmistus- tai päällystyskoostumuksessa. TiO_2 on erittäin kallis materiaali, minkä johdosta sitä käytetään paperinvalmistus- tai -päällystyskoostumuksissa vain säästellen, se esimerkiksi muodostaa tavallisesti alle 5 paino-% koostumuksessa läsnä olevista kiintoaineista. TiO_2 :ta on käytettävä hintansa vuoksi mahdollisimman tehokkaasti.
- 20 TiO_2 -pigmenttipartikkelien optimaalisen partikkelikoon, joka tuottaa parhaat valonsirontaominaisuudet, on aikaisemmin määritetty olevan noin $0,2\ \mu\text{m}$ - $0,3\ \mu\text{m}$. TiO_2 -pigmenttimateriaali toimitetaan normaalisti kaupallisesti muodossa, jossa partikkelit ovat tätä optimikokoa. TiO_2 -tuote voidaan toimittaa kuivana, jossa tapauksessa se on dispergoitava nestemäiseen mediumiin, esimerkiksi vesipitoiseen mediumiin, partikkelien kostuttamiseksi ja kokkareiden hajottamiseksi tai dispergoimiseksi. TiO_2 voidaan vaihtoehtoisesti toimittaa kaupallisesti esidispergoituna lietteenä, joka voi sisältää suhteellisen suuren määrän anionista stabilointiainetta.
- 25 Koska paperinvalmistuksessa käytettävät TiO_2 -partikkelit ovat erittäin hienojakoisia ja ne dispergoidaan tavallisesti käyttäen suhteellisen suuria dispergointiainepitoisuuksia, jotta tätä materiaalia sisältävistä lietteistä saadaan pumpattavia ja jotta partikkelien välinen etäisyys optimaalisen valonsironnan aikaansaamiseksi saadaan maksimoitua, niin tällaisia partikkeleita on vaikea saada pidättymään silloin, kun niitä käytetään paperimassalietekoostumuksessa tai tätä muistuttavassa koostumuksessa paperin tai jonkin muun tätä muistuttavan arkin valmistustoiminnossa.

TiO₂:n retention parantamiseksi tällaisissa toiminnoissa käytetään TiO₂-hävikin minimoimiseksi tekniikan tason mukaan useita erilaisia kemiallisia retentioapuaaineita. Tällaiset apuaineet ovat tavallisesti kalliita kemikaaleja, esimerkiksi vesiliukoisia polymeereja, ja tällaisten kemikaalien käytön TiO₂:n pidättämiseen tavanomaisen käytännön mukaisessa laajuudessa katsotaan olevan erittäin kallista. Silloin kun TiO₂ toimitetaan anioniseen stabilointiaineeseen yhdistettynä, voidaan anionisten aineiden kuormituksen pienentämiseksi tarvita suuria määriä kationisia kemikaaleja (jotka voivat myös toimia retentioapuaaineina tai jotka voidaan toimittaa näihin aineisiin yhdistettyinä).

10 TiO₂-partikkeleilla (silloin kun niitä käytetään pigmenttiä sisältävässä koostumuksessa) on taipumus varsinkin suurehkoissa täyteainepitoisuuksissa agglomeroitua, ja tästä ilmiötä kutsutaan "pakkautumiseksi". Retentiota parantavien kemikaalien käyttö voi lisätä pakkautumista, minkä tekniikan tason mukaan on osoitettu vaikuttavan haitallisesti partikkelien valonsirontatehokkuuteen. Tämä voi johtaa kaupallisesti saatavilla olevalta TiO₂-materiaalilta odotettavien optisten ominaisuuksien heikkenemiseen silloin, kun tätä käytetään partikkelimuotoisena pigmenttimateriaalina paperissa.

Kun tällaisia lisättyjä kemikaaleja käytetään TiO₂:n retention parantamiseksi huomattavan suurina määrinä, niin ne voivat lisäksi vaikuttaa haitallisesti valmistettavana olevan paperin tai jonkin muun arkin formaatioon ja tuloksena voi olla ihannetapausta heikompilaatuisia arkkeja, joissa arkin ainesosat eivät ole jakautuneet tasaisesti.

25 Tällä alalla on raportoitu aikaisemmin yrityksistä estää hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalin, erityisesti TiO₂:n, pakkautumisen vaikutuksia muodostamalla komposiitteja, jotka sisältävät tämän materiaalin partikkeleita yhdistettynä useisiin erilaisiin orgaanisiin tai epäorgaanisiin materiaaleihin, partikkelien saamiseksi tietylle etäisyydelle toisistaan. Näissä yrityksissä on pääasiassa pyritty parantamaan niiden koostumusten optisia ominaisuuksia, joihin komposiittimateriaalia lisätään.

30 Ongelmaa, joka koskee TiO₂-partikkelien retention pitämistä kohtuullisena paperinvalmistustoiminnossa välttämällä samalla retention edistämiseksi lisättyjen kemikaalien aiheuttamaa pakkautumista ja haitallista vaikutusta arkin formaatioon ja laatuun, ei ole vielä ratkaistu tyydyttävästi tekniikan tason mukaisin keinoin. Yksi esillä olevan keksinnön tarkoitus on saada aikaan uusi ratkaisu tähän ongelmaan.

Samanlaisia ongelmia syntyy muiden hienojakoisten partikkelimuotoisten materiaalien pidättymisen kyseessä ollessa, ja esillä olevan keksinnön toisena tarkoituksena on saada aikaan uusi ratkaisu näiden materiaalien pidättymiseen.

5 Vielä yksi tämän keksinnön tarkoitus on saada aikaan uusi pigmenttimateriaali, joka on käyttökelpoinen paperin päällystyksessä.

Keksinnön yhteenveto

Esillä oleva keksintö koskee sellaisten uusien komposiittien valmistusta ja käyttöä, joita tällä alalla ei ole aikaisemmin kuvattu tai joita koskevia ehdotuksia ei ole aikaisemmin esitetty ja joilla voidaan muun muassa parantaa hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalin, kuten TiO_2 :n, retentiota paperinvalmistuskoostumuksissa vaikuttamatta merkittävästi optisiin tai muihin ominaisuuksiin, parantaen myös joissakin tapauksissa näitä ominaisuuksia suotuisasti. Näitä uusia komposiitteja voidaan myös käyttää suotuisin tuloksin paperin päällystyksessä.

15 Esillä olevan keksinnön mukaisesti ensimmäisessä kohteessa on saatu aikaan hienojakoista partikkelimuotoista materiaalia sisältävän komposiittipigmenttimateriaalin valmistus- ja käyttömenetelmä, joka menetelmä käsittää sen, että (a) käsitellään vesipitoista mediumia, joka sisältää hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalin dispergoituja partikkeleita ja näiden lisäksi kuituja, saostamalla kemiallisesti saostusreaktiota käyttäen vesipitoisessa mediumissa valkoisen liukenemattoman pigmenttiyhdisteen kiteitä, minkä vaikutuksesta muodostuu komposiittipigmenttimateriaalia, joka käsittää komposiittimatriksin, joka muodostuu kuidusta ja valkoisen pigmenttiyhdisteen saostuneista kiteistä ja hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalin partikkeleista, jotka ovat dispergoituneet ja sitoutuneet matriksiin; ja (b) lisätään komposiittimateriaali koostumukseen, joka on tarkoitettu kuitupitoisen arkki-

20 materiaalin muodostamiseen tai päällystämiseen. Menetelmä voi tämän jälkeen sisältää sen, että (c) muodostetaan tai päällystetään kuitupitoinen arkkimateriaali käyttäen komposiittimateriaalia sisältävää koostumusta. Mainittu vaiheessa (a) käytetty vesipitoinen medium voi käsittää vesipitoista suspensiota tai lietettä.

30 Hienojakoinen partikkelimuotoinen materiaali ja kuidut voidaan saada erillisistä raaka-aineista ja nämä voidaan yhdistää toisiinsa ennen vaihetta (a) komposiittipigmenttimateriaalin valmistamiseksi. Kumpi hyvänsä tai molemmat näistä materiaaleista voivat olla niitä toisiinsa yhdistettäessä kuivassa muodossa (tai kostutetussa muodossa (esimerkiksi lietteenä)).

Vähintään osa hienojakoisesta partikkelimuotoisesta materiaalista voi käsittää uusia partikkeleita. Hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalin "uudet" partikkelit tarkoittavat partikkeleita, joita ei ole käytetty aikaisemmin arkin valmistuksessa tai päällystyksessä tai muussa toiminnossa.

- 5 Vaiheessa (c) muodostettu tai päällystetty kuitupitoinen arkkimateriaali voi käsittää paperin, kartongin, kortin, pahvin, laminoidun paperin ja muun näitä vastaavan materiaalin, josta tässä keksinnössä käytetään yhdessä nimitystä "paperi", jossa kuitupitoinen arkkimateriaali käsittää orgaanisia kuituja, esimerkiksi selluloosakuituja, ja useissa tapauksissa myös epäorgaanista täyteainetta, joka käsittää partikkelimuotoista pigmenttimateriaalia.

- 15 "Hienojakoinen partikkelimuotoinen materiaali" tarkoittaa partikkelimuotoista materiaalia, jossa partikkelien kokojakautuma on sellainen, että vähintään 90 paino-% näistä on esd-arvoltaan (pallomaisen kappaleen halkaisijaa vastaavalta halkaisijaltaan, joka on määritetty tunnetulla tavalla sedimentaation avulla) alle 1 µm. Vähintään 50 painoprosenttia voi olla esd-arvoltaan alle 0,5 µm. Hienojakoinen partikkelimuotoinen materiaali on tavallisesti kalliimpaa kuin bulkkitäytemateriaalit (esimerkiksi kaoliini ja/tai kalsiumkarbonaatti) ja tämä on materiaalia, jota käytetään paperissa tiettyyn tehtävään (joksikin muuksi kuin bulkkitäytteeksi) ja jolle on yleensä ominaista pidättyminen huonosti paperinvalmistuksessa.

- 20 Esillä oleva keksintö on erityisen hyödyllinen silloin, kun hienojakoinen partikkelimuotoinen materiaali käsittää TiO_2 :ta, vaikkakin partikkelimuotoinen materiaali voidaan vaihtoehtoisesti, tai lisäksi, valita hehkutetusta kaoliinia sisältävästä materiaalista, hienojakoisesta silikasta, esimerkiksi niin kutsutusta kaasufaasin kautta valmistetusta silikasta, natriumsilikaatista, alumiinisilikaatista, natriumalumiinisilikaatista, talkista ja niin kutsutuista muovipigmenttimateriaaleista, esimerkiksi meiamiiniformaldehydistä valmistetusta materiaalista. On pantava merkille, että hehkutettu materiaali voi sisältää hienojakoisten partikkelien aggregaatteja, jotka ovat fuusioituneet tai sintrautuneet yhteen, mutta tällaisia aggregaatteja muodostavat hienojakoiset partikkelit voivat partikkelikokojakautumaa koskevilta ominaisuuksiltaan olla vaadittua luokkaa, jos ne on määritetty erikseen.

- 30 Mainittu valkoinen liukenematon pigmenttiyhdiste, joka saostuu esillä olevan keksinnön ensimmäisen kohteen mukaisessa menetelmässä, voi käsittää veteen liukenevattoman suolan, se voidaan toisin sanoen muodostaa tai sen voidaan katsoa muodostuvan haposta ja emäksestä. Se voi käsittää kulloiseenkin tarkoitukseen sopivalla tavalla maa-alkalimetallikarbonaattia, esimerkiksi kalsiumkarbonaattia, jonka saos-

- taminen on suhteellisen vaivatonta ja tunnettua, vaikkakin mainittu yhdiste voisi vaihtoehtoisesti tai lisäksi käsittää yhden tai useamman muun saostumayhdisteen, esimerkiksi yhdisteen, joka on valittu kalsiumin, alumiinin tai magnesiumin fosfaateista tai silikaateista, joita voidaan valmistaa tunnetulla tavalla, esimerkiksi menetellen julkaisussa GB 2 306 461A kuvatulla tavalla. Valkoisen liukenemattoman pigmenttiyhdisteen valmistamiseen käytettävät lähtöaineet (esimerkiksi happamia ja emäksisiä molekyylityyppejä aikaansaavat aineet) voidaan lisätä vesipitoiseen mediumiin yhdessä tai erikseen.

Keksinnön selitys

- 10 Esillä olevan keksinnön ensimmäisen kohteen mukaisessa menetelmässä hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalin partikkelien kanssa vesipitoisessa suspensiossa läsnä olevat kuidut voivat saostusreaktiota suspensiossa suoritettaessa käsittää luonnon materiaaalilähteistä peräisin olevia orgaanisia kuituja. Ne voivat käsittää selluloosakuituja, jotka ovat peräisin puumassasta, vaikkakin ne voivat myös sisältää
- 15 kuituja, jotka ovat peräisin materiaaalilähteistä, kuten olki, bambu, hamppu, bagassi, sisal, pellava, puuvilla, juutti ja rami. On haluttua, että vähintään osa, esimerkiksi edullisesti vähintään 50 paino-%, on uusia selluloosakuituja, joita ei ole käytetty aikaisemmin paperin valmistuksessa. Puumassamateriaalilähteestä saadut kuidut voivat olla käsiteltyjä esimerkiksi mekaanisella ja/tai kemiallisella käsittelyllä ligniini-
- 20 nien, hartsien ja muiden näitä vastaavien materiaalien erottamiseksi, valkaisulla ja muilla näillä vastaavilla keinoilla ja muilla toimenpiteillä, joiden tarkoituksena on jalostaa näitä kuituja, mikä kaikki tapahtuu puumassan lähtömateriaalin mukaan tunnetulla tavalla.
- Kuidut, tai vähintään osa niistä, jotka ovat läsnä käsiteltävässä vesipitoisessa suspensiossa esillä olevan keksinnön ensimmäisen kohteen mukaisen menetelmän vaiheessa (a), voivat olla peräisin hylystä, joka käsittää paperia tai tätä vastaavaa arkkimateriaalia, joka on hylätty tuotteena arkkien valmistus- ja/tai päällystystoiminnon jälkeen. Päällystämättömän paperin valmistustoiminto voi tuottaa hylkyä määrän, joka on tyypillisesti 5 - 15 paino-% tuotteen tuotantomäärästä. Päällystetyn paperin valmistustoiminto voi tuottaa suuremman hylkymäärän, esimerkiksi jopa 30 paino-% tuotteen tuotantomäärästä, mikä johtuu päällystetyn paperin valmistamiseen tarvittavista lisätoiminnoista. Hylky voi syntyä reunanauhasta, rullan pohjista, hylkyrullista, arkitushylystä, arkkikatkoksisista ja muista näitä vastaavista lähteistä. Hylky kootaan tavallisesti yhteen ja suspendoidaan uudelleen vesipitoiseen mediumiin. Siitä voidaan tehdä uudelleen paperimassaa hylkymassan valmistuskoneissa. Hylystä saatu paperimassa varastoidaan tavallisesti erillään neitseellisestä massasta.

Se on laadultaan neitseellisestä massasta heikompaan suuntaan, koska se sisältää tavallisesti mineraaleja ja se on kuivattu ja siitä on valmistettu uudelleen paperimassaa - vaikkakin laatua voidaan parantaa käyttäen erotusvaihetta sellaisena kuin tätä kuvataan tuonnempana. Toinen kuitumassan lähtömateriaali on keräyspaperi, toisin sanoen aikaisemmin kaupan pidetty ja paperituotteena käytetty paperi.

Ensimmäisen kohteen mukaisen menetelmän vaiheessa (a) käsiteltävässä vesipitoisessa suspensiossa käytävistä kuiduista on edullisesti vähintään 50 paino-%, edullisesti vähintään 70 paino-%, peräisin neitseellisestä massasta. Korkeintaan 50 paino-%, mutta monissa tapauksissa ei yli 30 paino-%, kuiduista voi olla peräisin hylkymassasta tai keräyspaperista saadusta paperimassasta.

Tässä keksinnössä pidetään edullisena sitä, että esillä olevan keksinnön ensimmäisen kohteen mukaisen menetelmän vaiheessa (a) käytetyt kuidut käsittävät useita fibrillejä tai mikrofibrillejä, jotka voivat olla kiinnittyneitä lähtömateriaalin kuiturunkoihin ja/tai olla irrallaan näistä. Tässä keksinnössä katsotaan edulliseksi käsitellä paperimassaa, josta kuidut on määrä saada, katsomatta siihen, onko tämä neitseellistä vai hylkymassaa vai peräisin keräyspaperista, hienontamalla tai jauhatamalla tunnetulla tavalla esimerkiksi jossakin sellunjalostusteollisuudessa käytetyistä tunnetuista hienonnuslaitteista tai jauhimista. Kuten tämän alan ammattikokemuksen perusteella on tunnettua, voidaan selluloosakuitujen jauhautumis- tai fibril-

loitumisaste määrittää tunnetulla tavalla ja ilmoittaa kanadalaisissa standardifreeness (CSF) -yksiköissä (mitä alempi CSF-arvo on, niin sitä suurempi jauhautumisaste).

Vaiheessa (a) käytetyt kuidut hienonnetaan tai jauhatetaan edullisesti freeness-arvoon 300 CSF tai tätä pienempään arvoon, ja edullisesti arvoon 200 CSF tai tätä pienempään arvoon. Tässä keksinnössä on esimerkiksi pyyhkäisyelektronimikroskooppia käyttäen suoritettun mikroskooppitutkimuksen perusteella havaittu, että hienontamalla aikaansaadut fibrillit ja varsinkin mikrofibrillit voivat tarjota erinomaisia nukleaatiokeskuksia valkoisen pigmenttiyhdisteen kiteille, joita on määrä saostaa.

Vähintään osa ensimmäisen kohteen mukaisen menetelmän vaiheessa (a) käytävistä kuiduista voivat itsessään käsittää kuituja tai fibrillejä, jotka ovat nollakuitua, sellaisena kuin tämä on määritelty TAPPI-standardissa T261 cm-90 ja jotka toisin sanoen läpäisevät pyöreän reiän, jonka halkaisija on 76 µm. Silloin kun nollakuitua on läsnä, niin saostusvaiheessa esiintyvistä kuiduista on vähintään 1 paino-%, esimerkiksi vähintään 20 paino-%, joissakin tapauksissa jopa 50 - 100 paino-%, kuituja tai fibrillejä, jotka ovat nollakuitua. Tällaista nollakuitua voidaan valmistaa tällä

alalla tunnetulla tavalla jauhattamalla tai fibrilloimalla voimakkaasti mahdollisesti tunnetun kokoluokitus- tai erotustoimenpiteen ohella, esimerkiksi seulaa tai verkkoa tai suodatinta käyttäen. Tällainen nollakuitu voi sisältää huomattavan suuren osan alle mikrometrin kokoisia mikrofibrillejä, kooltaan esimerkiksi alueella 0,1 μm - 0,99 μm .

Kuitujen erottaminen kokoluokkiin voidaan suorittaa käyttäen tällä alalla tunnettuja laitteita, esimerkiksi käyttäen useita erilaisia reikäkokoja sisältävää ja mahdollisesti painekäyttöistä seulaa. Esimerkiksi kuituja tai fibrillejä sisältävän nollakuitujakeen erottamiseen voidaan käyttää "DSM":n (Dutch State Mines) painekäyttöistä kaari-seulalaitetta, jonka kauppanimi on Sievebend ja jota valmistaa Dorr Oliver, tai Kroftan valmistamaa Spray Filter -laitetta.

Kuituja, joita käsitellään fibrilloitumisen ja/tai kokoluokituksen aikaansaamiseksi, voidaan valmistaa neitseellisestä massasta tai hylystä tai keräyspaperista. Nollakuitujakeen erottamisen jälkeen saatua suuria kuituja sisältävää jaetta voidaan käyttää paperinvalmistuskuituina. Komposiittimateriaalia, joka on valmistettu menetel-

Silloin kun kuituja tai fibrillejä on läsnä hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalin, kuten TiO_2 -partikkelien, välissä käsiteltävänä olevassa vesipitoisessa suspensiossa, kun tässä saostetaan valkoisen pigmenttiyhdisteen kiteitä, niin valkoinen pigmenttiyhdiste saostuu kuitujen (mukaan lukien kaikkien kuiturunkoon kiinnittyneiden fibrillien ja mikrofibrillien) sisään ja pintaan, minkä vaikutuksesta valkoisen pigmentin kiteet saavat hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalin partikkelit sitoutumaan tai iskostumaan kuituihin.

Hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalin partikkelit jäävät, mikäli ne ovat dispergoituneet sopivalla tavalla saostusreaktiota suoritettaessa, odottamatta ja suotuisalla tavalla dispergoituneiksi kiinteään komposiittimatriksiin, joka on muodostunut valkoisen pigmenttiyhdisteen sitovien kiteiden saostuessa, ja iskostuvat läsnä oleviin kuituihin.

Silloin kun muodostunut saostumayhdiste on emäksinen yhdiste, esimerkiksi kalsiumkarbonaatti, niin se voi saada aikaan edullisesti paperinvalmistus- tai päällystyskoostumuksen sisältämien anionisten varausten, esimerkiksi anionisten stabi-

lointiaineiden lisäämisestä johtuvien varausten, neutraloitumisen, minkä ansiosta li-
sättävien kationisten kemikaalien määrää on mahdollista vähentää.

- 5 Muodostamalla komposiittimateriaali, joka käsittää valkoisen pigmenttiyhdisteen ki-
teiden muodostamaan kiinteään matriksiin dispergoituja hienojakoisen partikkeli-
muotoisen materiaalin, kuten TiO_2 :n, partikkeleita ja joka myös sisältää kuituja, on
saatu aikaan uusi pigmenttirakenne, jolla voi esiintyä useita erilaisia odottamattomia
suotuisia piirteitä silloin, kun sitä käytetään paperinvalmistus- tai paperinpäällystys-
toiminnoissa tuonnempana kuvattavalla tavalla.

- 10 Esillä olevan keksinnön toisen kohteen mukaisesti siinä on saatu aikaan kompo-
siittipigmenttimateriaali, joka käsittää kuituja ja valkoisen pigmenttiyhdisteen saos-
tettuja kiteitä sisältävän komposiittimatriksin sekä edellä olevan kuvauksen mukaisia
hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalin partikkeleita, jotka ovat dispergoitu-
neet ja sitoutuneet matriksiin, joka komposiittimateriaali on ensimmäisen kohteen
mukaisen menetelmän vaiheen (a) tuote.

- 15 Toisen kohteen mukaisen komposiittipigmenttimateriaalin partikkeleita voidaan
käyttää tunnettuun tapaan pigmentitäyteaineesosana paperinvalmistuksessa tai
pigmenttiaineesosana paperin päällystyksessä. Tällaiset partikkelit voivat olla yksin-
omainen täyteaineen tai pigmentin materiaalilähde tai ne voidaan mahdollisesti se-
koittaa tällaisissa sovellutuksissa käytettäviin tavanomaisiin tai tunnettuihin täyte-
20 aineisiin tai pigmenttipartikkeleihin, jotka on esimerkiksi valittu sellaisen yhden tai
useamman materiaalin joukosta, joita ovat kaoliini, hehkutettu kaoliini, kalsium-
karbonaatti (tämä on peräisin luonnosta tai valmistettu synteettisesti tai yhdistetty
tunnettuun tapaan jätevirroista peräisin oleviin muihin materiaaleihin), dolomiitista,
talkista, kiilteestä tai käsittelemättömästä TiO_2 :sta tai jostakin muusta hienojakoises-
25 ta materiaalista (esimerkiksi komposiittipigmenttimateriaalin valmistuksessa käyte-
tystä materiaalista).

- Toisen kohteen mukainen komposiittipigmenttimateriaali voi muodostaa 1 - 100 pai-
no-% tällaisissa sovellutuksissa käytettävistä täyteaine- tai pigmenttipartikkeleista,
esimerkiksi valmistettaessa paperin valmistuksessa käytettävää massalietettä tai pa-
30 perin päällystämiseksi käytettävää päällystyskoostumusta, tai arkkien erikois-
päällystystoiminnoissa, esimerkiksi koristelaminaatin valmistamisessa, vaikkakin se
voidaan sekoittaa muihin, esimerkiksi tavanomaisiin, täyteaine- tai pigmenttimate-
riaaleihin, esimerkiksi materiaaleihin, joissa se voi muodostaa jopa 50 paino-%,
joissakin tapauksissa jopa 80 paino-% seoksesta. Täyteaine(et) tai pigmentti(it),
35 jo(i)ta näissä sovellutuksissa käytetään, on(vat) riippuvainen(sia) täyteaineen tai

- pigmentin käytöstä. Täyteaineet voivat paperinvalmistuksessa muodostaa jopa 40 paino-% (kiintoaineiden kuivapainon perusteella ilmoitettuna) paperin valmistuskoostumuksesta tai massalietteestä. Päälystyskoostumuksissa käytetty(yt) pigmentti(it) muodosta(v)a(t) tavallisesti enintään 80 paino-%, joissakin tapauksissa jopa
5 noin 95 paino-% (kuivien kiintoainesten perusteella ilmoitettuna) koostumuksesta.

- Esillä olevan keksinnön toisen kohteen mukaisella komposiittipigmenttimateriaalilla voi olla mahdollista saada hienojakoiset partikkelimuotoiset materiaalit, kuten TiO_2 , pidättymään aikaisempaa paljon tehokkaammin paperia valmistettaessa. Esimerkiksi jyrkkänä vastakohtana niiden pienten retentiotasojen suhteen, joita on tekniikan
10 tason mukaisesti saatu käsittelemättömän TiO_2 :n kyseessä ollessa (retentioapuainetta käyttämättä) tai ainoastaan pienellä retentioapuainemäärällä käsitellyn TiO_2 :n kyseessä ollessa (esimerkiksi noin 30 % suuruisia tai tätä pienempiä, jopa 20 % suuruisia tai tätä pienempiä, retentiotasoja, kuten tuonnempana kuvataan), voi TiO_2 :n retentiotaso yhdellä läpikäydylä kerralla paperiarkin valmistuksessa, joka ta-
15 pahtuu esillä olevan keksinnön toisen kohteen mukaista valmistusta ja komposiittimateriaalia käyttäen, olla (komposiittipigmenttimateriaalin ja paperikoostumuksen täyteaineena käytetyn materiaalin määrän mukaan), kuten tuonnempana kuvataan, edullisesti yli 40 %, monissa tapauksissa noin 60 % tai tätä suurempi, esimerkiksi 70 % tai tätä suurempi. Tämän avulla on mahdollista vähentää hienojakoisen partik-
20 kelimuotoisen materiaalin, kuten TiO_2 :n, pidättämiseen käytet(t)y(je)n retentioapuainekemikaali(e)n määrää ja kustannuksia, vaikkakin voidaan mahdollisesti lisätä jonkin verran retentiota edistävää(iä) kemikaalia(eja) (esimerkiksi tavanomaiseen tapaan siihen laimeaan massalieteraaka-aineeseen, josta paperiarkkeja on määrä val-
mistaa).

- 25 Retentiota edistävien kemikaalien määrän pienentämisestä on se hyöty, että näin voidaan myös parantaa valmistetun arkin lävistyslujuutta (tästä käytetään myös nimitystä lävistyskerroin) ja paperiarkin formaatiota, toisin sanoen valmistetun paperiarkin kokonaislaatua, sen vaikutuksesta, että ainesosat saadaan tämän avulla jakautumaan tasaisemmin.

- 30 Lisäksi näin valmistettu arkki voi olla edullisesti jäykkyydeltään tai 'klangiltaan' suurempi kuin se, mitä nämä ominaisuudet ovat vertailukelpoisella arkilla, joka on valmistettu hienojakoisesta partikkelimuotoisesta materiaalista, kuten TiO_2 :sta, tekniikan tason mukaisesti. Tämän avulla on esimerkiksi mahdollista valmistaa jäykkyydeltään vastaavien tekniikan tason mukaisten arkkien suhteen samanlaista pape-
35 ria, joka on painoltaan kevyempää, ja (tekniikan tason mukaisten arkkien suhteen samanpainoisten arkkien kyseessä ollessa) pienemmin kustannuksin.

Lisäksi koska hienojakoinen partikkelimuotoinen materiaali pidättyy paremmin paperia valmistettaessa, menee hienojakoista partikkelimuotoista materiaalia vähemmän hukkaan eikä ole tarpeellista kompensoida odotettavissa olevaa tavanomaista hävikkiä lisäämällä ylisuuria määriä materiaalia, joka TiO_2 :n kyseessä ollessa voi olla hyvin kallista.

Lisäetu, joka on saatavissa valmistamalla ja käyttämällä esillä olevan keksinnön toisen kohteen mukaista komposiittipigmenttimateriaalia paperin valmistuksessa tai paperin päällystyksessä, on se, että lisättyjen kemikaalien aikaansaama tai voimistama hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalien partikkelien haitallinen pakkautuminen (jota tavallisesti muodostuu tekniikan tason mukaisesti menetellen) pienenee, minkä avulla on mahdollista vähentää tällaisen pakkautumisen aikaansaamaa haitallista vaikutusta partikkeleiden tuottamaan valonsirontaan. Koska saostetun pigmenttiyhdisteen kiteet voivat itsessään olla hienojakoisia ja aiheuttaa voimakasta valonsirontaa, niin niiden läsnäololla on suotuisa myötävaikutus komposiittipigmenttimateriaalin optisiin ominaisuuksiin ja niiden avulla voi olla mahdollista pienentää edelleen hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalin, jossa pigmenttimateriaalia, kuten TiO_2 :ta, jota voidaan käyttää, määrää verrattuna tekniikan tason mukaisiin koostumuksiin, joilla pyritään saamaan samanlaiset ominaisuudet.

On siten todettava yleisesti, että esillä olevalla keksinnöllä on mahdollista saada aikaan säästöjä, jotka koskevat paperin valmistuksessa ja paperin päällystyksessä käytetyn hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalin määrää ja kustannuksia sekä näihin liittyvien kalliiden kemikaalien käyttöä, sekä saada aikaan parannuksia, jotka koskevat arkkituotteen useita erilaisia ominaisuuksia.

Esillä olevan keksinnön kolmannen kohteen mukaisesti siinä on saatu aikaan paperi tai tätä vastaava arkkimateriaali, johon on yhdistetty täyteaine- tai päällystyspigmenttipartikkeleita, jotka käsittävät toisen kohteen mukaisen komposiittipigmenttimateriaalin partikkeleita.

Esillä olevan keksinnön ensimmäisen kohteen mukaisessa menetelmässä käytetyt kiintoaineet, jotka ovat muita kuin saostetun yhdisteen muodostamiseen käytetty(jä) reaktiossa kulu(v)i reagenssi(eja), ovat riippuvaisia käytetystä reaktiotyypistä, joka puolestaan on riippuvainen käyttöön tarvittavista prosessiolosuhteista. Näitä tarkastellaan yksityiskohtaisemmin tuonnempana. Silloin kun ensimmäisen kohteen mukaisen menetelmän vaihe (a) suoritetaan tavanomaisessa sekoitettavassa panosreaktorissa, esimerkiksi kalsiumkarbonaatin saostamiseksi, voivat mainitut kiintoaineet muodostaa 0,1 - 20 paino-% käsiteltävänä olevasta vesipitoisesta suspensiosta saos-

tuman muodostamiseksi tähän. Tällaiset kiintoaineet muodostavat halutusti 1 - 10 paino-%, erityisesti 2 - 7 paino-%, käsiteltävästä suspensiosta tällaista reaktoria käytettäessä.

5 Muissa reaktoreissa, esimerkiksi jatkuvan tai puolijatkuvan prosessin käyttämiseksi käyttäen esimerkiksi alla kuvattua paineistettua hierrintä, voi kiintoainepitoisuus olla suurempi, esimerkiksi 40-prosenttisiin tai jopa 50-prosenttisiin pitoisuuksiin asti, esimerkiksi menetellen Klungness, et al:n julkaisussa US 00 RE 35 460E kuvaamalla tavalla.

10 Esillä olevan keksinnön toisen kohteen mukaisessa komposiittipigmenttimateriaalissa mainitun hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalin ja läsnä olevan saostetun valkoisen pigmenttiyhdisteen välinen painosuhte voi olla alueella 1:100 - 1:1, erityisesti 1:20 - 1:2. Läsä olevan saostetun valkean pigmenttiyhdisteen ja läsnä olevien kuitujen välinen painosuhte voi olla alueella 10:1 - 1:10, erityisesti 3:1 - 1:3. Komposiittipigmenttimateriaalissa esiintyvät kuidut voivat muodostaa vähin-
15 tään 10 paino-%, erityisesti 25 - 75 paino-%, materiaalista (kuivien kiintoaineiden perusteella ilmoitettuna). Samalla tavoin komposiittipigmenttimateriaalissa läsnä oleva valkea pigmenttiyhdiste voi muodostaa vähintään 10 paino-%, erityisesti 25 - 75 paino-%, materiaalista (kuivien kiintoaineiden perusteella ilmoitettuna).

20 Esillä olevan keksinnön toisen kohteen mukainen komposiittipigmenttimateriaali voi käsittää partikkeleita, joiden koko on riippuvainen partikkelien muodostamiseen käytettyjen ainesosien koosta, erityisesti tämän sisältämien kuitujen koosta. Silloin kun läsnä ovat kuidut käsittävät nollakuitua, niin komposiittipigmenttimateriaalipartikkelit voivat käsittää nollakuitua. Silloin kun kuidut ovat suurempia, esimerkiksi yli 100 µm:n pituisia, niin komposiittimateriaalipartikkelit voivat olla vastaa-
25 vasti suurempia. Joka tapauksessa valmistettuja komposiittimateriaalipartikkeleja on haluttaessa mahdollista käsitellä jauhamalla hienoksi, esimerkiksi sekoittamalla kosteana, jauhattamalla tai hienontamalla ja mahdollisesti luokittamalla partikkelikoon mukaan tuonnempana kuvattavalla tavalla.

30 Yksittäiset saostuman kiteet, joista komposiittipigmenttimateriaalin matriksi muodostuu, ovat tavallisesti kooltaan verrattavissa tällaisiin kiteisiin, jotka on muodostettu tekniikan tason mukaisesti (silloin kun ne eivät ole osa komposiittirakennetta). Tällaiset kiteet ovat tavallisesti alle mikrometrin suuruisia, esimerkiksi kooltaan alueella 0,1 µm - 1 µm.

Silloin kun hienojakoinen partikkelimuotoinen materiaali käsittää TiO_2 :ta, niin esillä olevan keksinnön ensimmäisen kohteen mukaisessa menetelmässä käytettävät TiO_2 -partikkelit voivat olla rutiili- tai anataasimuotoa. Tässä keksinnössä pidetään edullisena rutiilimuotoa. Voidaan käyttää kaupallisesti saatavilla olevaa TiO_2 -pigmenttimateriaalia. Koska TiO_2 :n pidättymisongelman merkitys paperin valmistuksessa pienenee huomattavasti muodostamalla toisen kohteen mukaista komposiittipigmenttimateriaalia, on kuitenkin mahdollista, vaikkakaan ei välttämätöntä, käyttää komposiittimateriaalin muodostamisessa vähintään jokin osa TiO_2 -partikkeleita, jotka ovat tavanomaisesti käytettyjä partikkeleja hienojakoisempia ja joiden koko on esimerkiksi noin $0,1 \mu\text{m}$ tai tätä pienempi.

Esillä olevan keksinnön ensimmäisen kohteen mukaisessa menetelmässä voidaan hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalin uusia partikkeleja käyttää käsiteltävänä olevassa vesipitoisessa suspensiossa saostuman muodostamiseksi tähän, ja ne voidaan lisätä reaktoriastiaan, joka sisältää vettä, kuivassa muodossa tai ne voidaan lisätä reaktoriastiaan etukäteen dispergoituneen lietteen muodossa. Kummassakin tapauksessa on edullista, että näin muodostettua hienojakoista partikkelimuotoista materiaalia sisältävää suspensiota sekoitetaan mekaanisesti, esimerkiksi sekoittamalla voimakkaasti, edullisesti sekä ennen saostusreaktiota että tämän aikana sen varmistamiseksi, että hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalin partikkelit pysyvät dispergoituneena suspensioon kiteiden saostumisen edistyessä. Haluttaessa voi myös läsnä olla tunnettua dispergointiainetta, esimerkiksi polyelektrolyyttiä, kuten jotakin niistä aineista, joiden tiedetään kykenevän dispergoimaan partikkelimuotoisia materiaaleja vesipitoiseen suspensioon, esimerkiksi natriumpolyakrylaattia, edullisesti pieni määrä, esimerkiksi alle $0,5 \text{ paino-\%}$. Kuidut, joita tarvitaan muodostamaan osa vesipitoisesta suspensiosta, jossa saostusvaiheen on määrä tapahtua, voidaan lisätä ennen hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalin lisäämistä, tämän aikana tai tämän jälkeen, edullisesti tätä ennen, ja sekä hienojakoista partikkelimuotoista materiaalia että kuituja sisältävää suspensiota voidaan sekoittaa mekaanisesti.

Tässä keksinnössä on tavallisesti edullista lisätä hienojakoinen partikkelimuotoinen materiaali kuituja sisältävään vesipitoiseen suspensioon sekoittamalla voimakkaasti ja lisätä tämän jälkeen kalkkiliete, mikä tapahtuu myös sekoitusta käyttäen, ja muodostaa vaadittava saostuma karbonoimalla näin muodostettua suspensiota. On myös kuitenkin mahdollista lisätä seosta samalla sekoittaen osa kalkkilietteestä kuituja sisältävään vesipitoiseen suspensioon ja karbonoida näin muodostettua suspensiota ja lisätä tämän jälkeen seosta samalla sekoittaen hienojakoinen partikkelimuotoinen materiaali ja lisäerä kalkkilietettä (yhdessä tai kumpi hyvänsä ennen toista) ja tämän

- jälkeen suorittaa lisävaihe, jossa seosta karbonoidaan. Vielä yksi mahdollisuus on, että hienojakoinen partikkelimuotoinen materiaali voidaan lisätä useampana kuin yhtenä annoksena, ja jokaisen lisäyksen jälkeen lisätään kalkkia ja kunkin kalkin lisäyksen (jossa mahdollisesti käytetään hienojakoista partikkelimuotoista materiaalia) jälkeen suoritetaan karbonointivaihe.

- Jos vesi, jota käytetään esillä olevan keksinnön ensimmäisen kohteen mukaisessa menetelmässä käytettävän vesipitoisen mediumin aikaansaamiseksi (esimerkiksi vaiheessa (a) käytetyn vesipitoisen suspension aikaansaamiseksi), sisältää liukoista tai liukenematonta ainesosaa, joka vaikuttaa valkoisen pigmenttiyhdisteen saostumistapahtumaan, voi olla edullista suorittaa esisaostusvaihe vedessä ennen kuin seokseen lisätään mainittua hienojakoista partikkelimuotoista materiaalia, esimerkiksi TiO_2 :ta, ja/tai kuituja, jotka muodostavat komposiittipigmenttimateriaalin yhdessä valkoisen pigmenttiyhdisteen kanssa. Käytetty vesi voi olla esimerkiksi paperinvalmistuksesta peräisin olevaa niin kutsuttua nollavettä. Nollavedessä esiintyvä ainesosa tulee mukaan esisaostumaan julkaisussa EP 604 095 kuvatulla tavalla. Tämän jälkeen ja ennen yhdessä tai useammassa vaiheessa suoritettavaa saostusta, jossa lisättyä hienojakoista partikkelimuotoista materiaalia on läsnä, voi seurata vielä yksi esisaostusvaihe, jossa on läsnä kuituja, mutta ei lisättyä hienojakoista partikkelimuotoista materiaalia, kuten edellä on kuvattu. Ennen hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalin lisäämistä voidaan esisaostusvaiheessa(eissa) saostaa jopa 90 paino-%, esimerkiksi 0 - 50 tai 10 - 50 paino-% muodostettavana olevaa valkoista pigmenttiyhdistettä. Tuloksena oleva muodostunut lopputuote koostuu valkoisen pigmenttiyhdisteen partikkelien seoksesta, joista partikkeleista mahdollisesti jotkin sisältävät kuituja, joissa ei esiinny hienojakoista partikkelimuotoista materiaalia ja joista jotkin sisältävät sekä hienojakoista partikkelimuotoista materiaalia että kuituja, muut sisältävät ainoastaan saostumaa ja käytetyssä vedessä alunperin esiintynyttä ainesosaa. Tuote voi myös sisältää aggregaatteja, jotka ovat muodostuneet kahdesta tai useammasta mahdollisista useista erityyppisistä saostumapartikkeleista.
- Kuten edellä pantiin merkille, voi saostettu valkea pigmenttiyhdiste käsittää maa-alkalimetallikarbonaattia, erityisesti kalsiumkarbonaattia, jota voidaan tuottaa kätevästi tunnetulla tavalla lisäämällä hiilidioksidia sisältävää kaasua vesipitoiseen mediumiin, joka sisältää vaaditun maa-alkalimetallin ioneja (sekä tarvittaessa hienojakoisia partikkeleja ja kuituja). Vesipitoinen medium voi tässä tapauksessa käsittää mediumin, joka sisältää vaadittavan maa-alkalimetallin hydroksidia. Tällainen hydroksidi voi käsittää yhden tai useamman kalsiumhydroksidista, magnesiumhydrok-

sidista ja bariumhydroksidista. Vesipitoinen medium voisi vaihtoehtoisesti käsittää maa-alkalimetallin liukoista suolaa, esimerkiksi kalsiumkloridia tai -nitraattia.

Silloin kun vesipitoinen medium käsittää hydroksidia, voidaan hydroksidi valmistaa erikseen ja lisätä vesipitoiseen mediumiin tai se voidaan vaihtoehtoisesti valmistaa vesipitoisessa mediumissa in situ -olosuhteissa, kussakin tapauksessa esimerkiksi sammuttamalla maa-alkalimetallioksidia (esimerkiksi kalsiumhydroksidia haluttaessa kalsiumoksidia tai sammuttamaton kalkkia). Silloin kun maa-alkalimetallioksidi, esimerkiksi kalsiumoksidi, on määrää sammuttaa vesipitoisessa mediumissa joko erikseen tai in situ -olosuhteissa reaktoriastiassa, voidaan oksidi seuloa etukäteen esimerkiksi käyttäen 125 µm seulaa tai 53 µm seulaa suurten partikkelien erottamiseksi, jotta näitä ei olisi läsnä sammutusmenetelmässä.

Silloin kun vesipitoinen medium käsittää kalsiumhydroksidia, joka on valmistettu sammuttamalla vesipitoisessa mediumissa, niin kalsiumhydroksidi on itse suspension muodossa vesipitoisessa mediumissa, niin kutsutussa "sammutetussa kalkissa". Kalsiumionit liukenevat niukasti liuokseen ja ne kuluvat jatkuvasti ja korvautuvat uusilla saostumisreaktion edetessä, esimerkiksi lisäämällä hiilidioksidia. Tällä tavoin muodostunut suspensio sisältää edullisesti 0,5 ja 3,0 moolin välillä olevan määrän, erityisesti 1,0:sta 2,0:aan moolia, maa-alkalimetallihydroksidia. Kalkin sammuttamisen kyseessä ollessa voi vesipitoisen mediumin lämpötila olla 0 - 80 °C. Lämpötila nousee sammutuksen aikana. Jos vesipitoinen medium ei ole sammutuksen jälkeen sopivassa lämpötilassa, niin sitä voidaan kuumentaa tai jäähdyttää halutun lämpötilan aikaansaamiseksi ennen jatkokäyttöä.

Maa-alkalimetallihydroksidin tehokasta dispergoitumista ja liukenemista voidaan myös edistää saattamalla seos liikkeeseen esimerkiksi sekoittamalla vesipitoista suspensiota, jotta hydroksidin käsittävä partikkelimuotoinen kiinteä materiaali saadaan jakautumaan tasaisesti. Tämä seoksen saattaminen liikkeeseen voidaan yhdistää siihen liikkeeseen saattamiseen, jota käytetään hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalin partikkeleihin ja kuituihin.

Maa-alkalimetalli-ionien lähtömateriaali, esimerkiksi kalsiumoksidi tai kalsiumhydroksidi (niissä tapauksissa, joissa muodostettavana oleva saostunut yhdiste on kalsiumkarbonaatti) voidaan lisätä vesipitoisen mediumin muodostamiseen käytettävään veteen ennen hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalin lisäämistä, tämän aikana tai tämän jälkeen. Silloin kun käytetään panosreaktoriastiaa, on tässä keksinnössä edullista lisätä hienojakoinen partikkelimuotoinen materiaali reaktoriastiaan ennen sammutetun kalkin suspension lisäämistä astiaan. Astia voi hienojakoista

partikkelimuotoista materiaalia lisättäessä sisältää selluloosakuitususpensiota. Vesi voidaan lisätä minkä tahansa yksittäisen lisäysvaiheen jälkeen.

Silloin kun maa-alkalimetallikarbonaatti on määrä saostaa lisäämällä CO_2 :ta vesipitoiseen suspensioon, joka sisältää maa-alkalimetalli-ionien lähtömateriaalia (ja vähintään osassa menetelmää myös hienojakoista partikkelimuotoista materiaalia ja kuituja), voidaan seoksen karbonointireaktio suorittaa tavanomaisessa astiassa saostetun karbonaatin valmistamisen alan ammattikokemuksen perusteella tunnetulla tavalla. Silloin kun vesipitoinen medium käsittää sammutettua kalkkia, niin sammutetun kalkin suspensio voidaan valmistaa siinä astiassa, jossa seoksen karbonointi suoritetaan, tai erillisessä astiassa ennen tämän lisäämistä astiaan, jossa karbonointi suoritetaan.

Hiilidioksidia sisältävän kaasun lisäämistä vesipitoiseen mediumiin, joka sisältää sammutettua kalkkia (ja vähintään osassa menetelmää myös hienojakoista partikkelimuotoista materiaalia ja kuituja), voidaan jatkaa siihen asti, että vesipitoisen mediumin pH on laskenut esimerkiksi pH-arvon 9,0 alapuolelle, edullisesti pH-arvon 7,5 alapuolelle, esimerkiksi seuraamalla pH:ta siihen asti, että se laskee ja pysyy tämän jälkeen stabiilina. Tämä osoittaa, että kaikki maa-alkalimetalli-ionit on kulutettu, esimerkiksi kaiken läsnä olevan kalsiumhydroksidin kulumisen johdosta.

Reaktoriastia, jossa esillä olevan keksinnön toisen kohteen mukaisen komposiittimateriaalin valmistamiseksi suoritetaan saostusreaktio, voi olla hyvin erimuotoinen sen mukaan, kuinka vaadittavia prosessiolosuhteita on määrä käyttää, kuten tässä keksinnössä on kuvattu. Saostetun kalsiumkarbonaatin valmistukseen sammutetusta kalkista ja hiilidioksidikaasusta voidaan käyttää tekniikan tason mukaisia reaktoriastioita. Reaktio voidaan suorittaa panosprosessina, jatkuvatoimisena prosessina tai puolijatkuvatoimisena prosessina sen mukaan, mikä kussakin tapauksessa on asiaan kuuluvaa.

Yksinkertaisimmassa muodossaan reaktioastia voi olla säiliö, johon ne useat erilaiset astiaan tulevat ainesosat, joiden on määrä olla reaktion aikana läsnä vesipitoisessa suspensiossa, voidaan lisätä ja yhdistää toisiinsa, ja jossa seokseen voidaan kuplittaa CO_2 -kaasua.

Reaktio voidaan suorittaa jatkuvatoimisena tai puolijatkuvatoimisena prosessina peräkkäisissä reaktoriastioissa. Tällaisessa kokoonpanossa vesipitoista suspensiota, joka sisältää kalkkia ja kuitua ja hienojakoista partikkelimuotoista materiaalia, kuten TiO_2 :ta, milloin näitä tarvitaan, voidaan johtaa useisiin eri astioihin peräkkäin ja

kuhunkin astiaan voidaan johtaa hiilidioksidia, minkä vaikutuksesta haluttu reaktio tapahtuu asteittain peräkkäisissä vaiheissa.

- 5 Toinen reaktorimuoto, jota voidaan käyttää jatkuvatoimiseen tai puolijatkuvatoimiseen reaktioon, on muoto, jossa vesipitoisen suspension ainesosat ja viimeinen lähtöaine, esimerkiksi hiilidioksidi, sekoitetaan toisiinsa käyttämällä yhtä tai useam-
 10 paa tunnettua tyyppiä olevaa staattista sekoitinta, esimerkiksi tunnetussa toimintalinjaan kytketyssä kokoonpanossa. Yksittäisten ainesosien, esimerkiksi kuitujen, kalkin, hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalin tai hiilidioksidin annoksia voidaan annostella sen mukaan, miten kutakin niistä tarvitaan, kahden tai useamman
 15 sekoittimen avulla sellaisen ainesosien lisäysjärjestyksen aikaansaamiseksi, jonka avulla tarvittava reaktio tapahtuu sarjassa vaiheittain.

Reaktion tai reaktion kunkin vaiheen aikana, varsinkin silloin, kun läsnä on hienojakoista partikkelimuotoista materiaalia, käytetään edullisesti sekoitusta. Käytettävä kaasua, kuten CO_2 , voi olla paineistettua.

- 15 Saostusreaktioon tai saostusreaktion vaiheissa voidaan käyttää hyväksi sellaisen paineistetun jauhimen käyttöä, jota tavanomaisesti käytetään paperinvalmistuksessa paperimassakuitujen sekoittamiseen suurella leikkausvoimalla, menetellen samoin kuin mitä on kuvattu julkaisussa US 00RE 35 460E (Klungness, et al.). Voidaan siten käyttää kaasutiiviin syöttösuppilon sisältävää jauhintaa. Kiinteitä ainesosia sisäl-
 20 tävä vesipitoinen suspensio voidaan syöttää paineen alaisena syöttösuppilon yhdessä hiilidioksidia sisältävän kaasun kanssa. Suspensio ja kaasua voidaan tämän jälkeen siirtää yhdessä sekoitusalueeseen, jossa leikkausvoimat ovat suuria ja jota käytetään tavanomaisesti paperimassakuitujen hienontamiseen. Jauhin voi esimerkiksi sisältää siirtoruuvin, joka siirtää ainesosat sekoitusalueeseen, jossa leikkausvoimat
 25 ovat suuria. Suurella leikkausvoimalla tapahtuva sekoitus voidaan saada aikaan johtamalla kuituja, hienojakoista partikkelimuotoista materiaalia ja lähtöaineita, esimerkiksi sammutettua kalkkia ja hiilidioksidia, sisältävä vesipitoinen suspensio jauhimen elimien väliin, jotka voivat käsittää liikkuvan elimen, esimerkiksi moottori-
 30 käyttöisen pyörivän kiekon, ja toisen elimen, esimerkiksi mahdollisesti liikkuvan tai paikallaan pysyvän toisen kiekon tai levyn. Kussakin kiekossa tai levyssä voidaan käyttää tunnettua jauhatuspintaa. Jauhin voi olla esimerkiksi paineistettu Sprout-Bauer-kiekkouuhin.

- Vesipitoinen medium, joka sisältää maa-alkalimetalli-ioneja ja joka saatetaan reagoimaan saostumaa muodostavan reagenssin, esimerkiksi hiilidioksidin, kanssa
 35 esillä olevan keksinnön ensimmäisen kohteen mukaisesti, voi (hienojakoisen partik-

kelimuotoisen materiaalin ja kuitujen lisäksi vähintään yhdessä osassa menetelmää) myös sisältää yhtä tai useampaa kemikaalia, jotka ovat sen tyyppisiä kemikaaleja, joita tiedetään käytettävän saostuman muodostamisessa, se voi esimerkiksi käsittää puskuriliuosta, josta tuote saa niin kutsuttua happotoleranssia, tai vaahdotusainetta

5 CO₂-kuplien ja kalkin välisen tehokkaan reaktion aikaansaamiseksi.

Vesipitoinen medium, jossa komposiittipigmenttimateriaalia on määrä tuottaa ensimmäisen kohteen mukaisessa menetelmässä, voi (vähintään osassa menetelmää siihen lisättyjen hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalin uusien partikkelien ja siihen lisättyjen kuitujen lisäksi) myös sisältää muuta hienojakoista suspendoitua

10 kiintoainemateriaalia, jota millaisten tahansa reaktiossa kuluviin partikkeleiden suspension lisäksi voidaan käyttää maa-alkalimetalli-ionien lähtömateriaaliksi. Esimerkiksi läsnä voi olla muita uusia tai vaihtoehtoisesti aikaisemmin käytettyjä pigmenttipartikkeleita ja/tai kuituja. Esimerkiksi ennen saostusvaihetta, jossa käytetään hienojakoista partikkelimuotoista materiaalia, voi olla myös läsnä nollakuitua, joka

15 on otettu talteen paperinvalmistusprosessista tai jätepaperin käsittelystä tai siistausprosessista peräisin olevasta jätevirrasta, sellaisena kuin tätä on kuvattu samanaikaisesti haettavana olevissa patenttihakemusjulkaisuissa EP 604 095 ja EP 737 774, tai joka on peräisin keräyspaperista, ja, kuten edellä mainittiin, voi tulla mukaan saostumalla ennen kuin hienojakoista partikkelimuotoista materiaalia on

20 läsnä seoksessa tai vaihtoehtoisesti partikkelimuotoisen materiaalin läsnä ollessa. Tällaiset hienojakoiset ainekset voivat käsittää jätevirrassa esiintyviä käytettyjä partikkeleita, kuten orgaanisia partikkeleita, kuten muste-, lateksi- tai polymeeripartikkeleita ja/tai epäorgaanisia partikkeleita, kuten paperin valmistuksessa tai paperin päällystyksessä käytettäviä mineraalitäyteaine- tai päällystyspartikkeleita, ja/tai

25 hienojakoisia kuituja. Vaihtoehtoisesti tai tämän lisäksi läsnä voi olla valikoima partikkeleita, jotka ovat peräisin mineraalien jalostus- tai erotusprosessista tai poltto- prosessin tuottamasta jäännöksestä, esimerkiksi paperin siistausjätteen poltosta, sellaisena kuin tätä on kuvattu julkaisussa PCT/GB96/00 884. Silloin kun tällaisia muita kiinteitä materiaaleja sisällytetään käsiteltävänä olevaan vesipitoiseen mediumiin, niin niitä voi olla läsnä määrä, joka on korkeintaan 50 paino-%, esimerkiksi 1 -

30 10 paino-%, valmistettavana olevan komposiittimateriaalituotteen kuivapainon perusteella ilmoitettuna. Silloin kun tällaisia muita kiintoaineita on läsnä käsiteltävänä olevassa suspensiossa, tulevat tällaiset kiintoaineet mukaan yhdessä uuden lisätyn hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalin ja lisättyjen läsnä olevien kuitujen

35 kanssa ja sitoutuvat muodostuneisiin saostuneisiin kiteisiin ja muodostavat tämän vaikutuksesta kiinteän monimateriaalisen seka-aggregaattijärjestelmän. Näin muo-

dostettu aggregaattituote on käyttökelpoinen jäljempänä kuvattavissa paperinvalmistus- ja paperinpäällystyssovellutuksissa.

- 5 Silloin kun ensimmäisen kohteen mukaisessa menetelmässä karbonointireaktion aikaansaamiseen käytetään hiilidioksidia sisältävää kaasua, voi hiilidioksidia sisältävä kaasu olla oleellisesti puhdasta hiilidioksidia, esimerkiksi sellaisena kuin tätä toimitetaan kaupallisesti painekaasupullossa, tai se voi olla läsnä muihin kaasuihin yhdistettynä. Toimitettu hiilidioksidikaasu voidaan laimentaa muilla reagoimattomilla kaasulla, esimerkiksi ilmalla, typellä ja muilla näitä vastaavilla kaasulla. Hiilidioksidi voi olla läsnä käytettyjä kaasuja, kuten palokaasuja, sisältävänä seoksena, 10 jota saadaan esimerkiksi kalkin pasutuslaitoksesta, jossa poltettua kalkkia valmistetaan tämän muuntamiseksi sammutetuksi kalkiksi (käytettäväksi ensimmäisen kohteen mukaisessa menetelmässä). Kaasu voidaan johtaa paineen alaisena, esimerkiksi edellä kuvatulla tavalla.

- 15 Kun saostumaa sisältävää komposiittimateriaalia valmistetaan vesipitoisessa mediumissa, esimerkiksi kun siihen lisätään hiilidioksidipitoista kaasua, niin sen lämpötila on edullisesti alueella 1 – 80 °C, erityisesti 20 – 60 °C, edullisemmin 30 – 55 °C. Tällainen vesipitoinen medium voi olla peräisin paperinvalmistuslaitoksesta saatavasta käytetystä vedestä, jonka lämpötila voi olla sopivan korkea, kun tätä tuodaan käytettäväksi esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä.

- 20 On tunnettua, esimerkiksi kuten US-patenttijulkaisussa nro 355 038 (tämä on esillä olevan hakemuksen kahden tekijän nimissä) on kuvattu, että saostetun kalsiumkarbonaattituotteen aikaansaamiseen käytettävät reaktio-olosuhteet voidaan valita siten, että niillä pyritään tuottamaan saostumaan vallitseva kidemuoto, esimerkiksi skalenoedraalinen, aragoniittinen tai rombohedraalinen muoto, joka paperissa käytettynä saa aikaan kiteistä johtuvaa vaaleuden lisääntymistä. Tällaiset reaktio-olosuhteet voidaan valita ja niitä voidaan soveltaa esillä olevan keksinnön ensimmäisen 25 kohteen mukaista menetelmää käytettäessä. Koska tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä reaktiomedium, jossa kiteet saostuvat, ei ole kuitenkaan homogeeninen, niin komposiittipigmenttimateriaalia valmistettaessa saatu kalsiumkarbonaatin kidemuoto ei todennäköisesti ole käytännössä läheskään 100-prosenttisesti valittua 30 muotoa. On melko tavallista, että yksi kidemuoto on vallitsevanakin yhdistyneenä muihin muotoihin. Tällaiset yhdistetyt muodot tuottavat tavallisesti tuotteelle sopivia ominaisuuksia, koska tuotteen optiset ominaisuudet eivät johdu pelkästään saostuman kiteistä.

Hiilidioksidia sisältävän kaasun lisäämistä vesipitoiseen kalkkia sisältävään suspensioon (tämä voi mahdollisesti sisältää kuitua ja hienojakoista partikkelimuotoista materiaalia sen mukaan mitä niistä kulloinkin tarvitaan) voidaan jatkaa siihen asti, että vesipitoisen mediumin pH on laskenut, esimerkiksi pH-arvon 9,0 alapuolelle, edullisesti pH-arvon 7,5 alapuolelle tai tätä alemmaksi, esimerkiksi seuraamalla pH:ta tämän stabiloitumiseen asti. Tämä osoittaa, että kaikki maa-alkalimetalli-ionit ovat kuluneet, esimerkiksi kaiken läsnä olevan kalsiumhydroksidin kulumisen vaikutuksesta.

Esillä olevan keksinnön toisen kohteen mukaista komposiittipigmenttimateriaalia saadaan tuotettuna edullisesti vesipitoisen suspension muodossa, jonka viskositeetti ei ole edullisesti suurempi kuin 500 mPa.s (määritettynä Brookfield Viscometer -laitteella käyttäen mittapään nopeutena 100 kierrosta minuutissa) ja se on edullisesti pumpattavaa ja juoksevaa lietettä.

Vesipitoista suspensiota, joka käsittää esillä olevan keksinnön ensimmäisen kohteen mukaisessa menetelmässä tuotteena muodostunutta komposiittipigmenttimateriaalia, voidaan jatkokäsitellä esimerkiksi poistamalla siitä vettä ja/tai suorittamalla komposiittia sisältävälle suspensiolle hienonnus esimerkiksi sekoittamalla nopeasti, jauhattamalla tai hienontamalla jollakin useista tunnetuista menettelytavoista.

Kuten julkaisussa EP 768 344A on kuvattu, tällainen hienonnusvaihe voidaan suorittaa käyttämällä hiontajauhatusta. Tällaisessa jauhatuksessa hienonnusvaiheessa käytettävä hiontamedium voi käsittää jotakin kovista epäorgaanisista materiaaleista, jotka ovat tunnettuja partikkelimuotoisten materiaalin jauhatuksessa. Edullinen jauhatusmedium on esimerkiksi silikahiekka, jonka partikkelien mediaanihalkaisija on alueella noin 0,1 - 4 mm, esimerkiksi 0,2 - 2 mm. Jauhatusmedium voi olla vaihtoehtoisesti alumiinioksidia, zirkoniumoksidia, kovaterästä tai minkä tahansa näiden materiaalien seosta.

Komposiittipigmenttimateriaalin hienonnus voitaisiin vaihtoehtoisesti suorittaa käyttäen paperiteollisuudessa saatavilla olevaa välineistöä, esimerkiksi jauhimia tai hienonnuslaitteita tai käyttäen tunnettua jauhatusmenetelmää.

Kun komposiittipigmenttimateriaalia käsittävälle tuotteelle suoritetaan hienonnusvaihe, niin käsiteltävänä olevaa tuotetta sisältävän vesipitoisen suspension pH voi nousta julkaisussa EP 768 344A kuvatulla tavalla esimerkiksi arvoon 11 tai tätä suuremmaksi, koska hienonnuksen vaikutuksesta vapautuu vapaata emäksistä materiaalia, esimerkiksi muuntumatonta kalkkia (silloin kun maa-alkalimetalli-ionien lähtö-

materiaalina käytetään kalkkia), joka on jäänyt komposiittimateriaalia käsittävän kiderakenteen sisään. Tällainen pH-taso voi olla haitallista sovellutuksissa, joissa materiaalia voidaan käyttää, kuten tuonnempana kuvataan, koska se on mahdollisesti haitallista koneille ja koneen käyttäjille, joiden on käsiteltävä suspensiota.

- 5 Hienonnusvaiheen jälkeen voidaan käyttää lisävaihetta komposiittipigmenttimateriaalia sisältävän vesipitoisen suspension pH:n alentamiseksi. Lisävaihetta voidaan käyttää siihen asti, että pH laskee sopivalle tasolle, esimerkiksi pH-arvoon 10 tai tämän alapuolelle, esimerkiksi pH-arvoon 9 tai tämän alapuolelle, edullisesti pH-arvoon 7,5 tai tämän alapuolelle. Lisävaihe voi käsittää jatkokäsittelyn, jossa saostu-
- 10 maa sisältävää suspensiota käsitellään karbonoimalla. Vaihtoehtoisesti tai tämän lisäksi voidaan lisätä materiaalia, jota tiedetään käytettävän mineraalisuspension pH:n alentamiseen. Tällainen materiaali voi esimerkiksi käsittää heikkoa mineraalihappoa, kuten fosforihappoa.

- Esillä olevan keksinnön ensimmäisen kohteen mukaisessa menetelmässä muodostettua komposiittipigmenttimateriaalituotetta sisältävää vesipitoista suspensiota voidaan käsitellä siten, että vesipitoinen perusmedium erotetaan osittain tai kokonaan komposiittimateriaalin kiintoaineista käyttäen yhtä tai useampaa erotusmenetelmää, jotka voivat olla tunnettuja menetelmiä. Voidaan esimerkiksi käyttää menetelmiä kuten suodatus, sedimentointi, sentrifugointi tai haihdutus. Suodatus suodatuspuris-
- 20 tinta käyttäen on tavallisesti edullista. Erotettu vesipitoinen medium, esimerkiksi vesi, voidaan mahdollisesti jatkopuhdistamalla tai selkeyttämällä yhden tai useamman kemiallisen, biokemiallisen tai mekaanisen menetelmän avulla, joka voi olla sinänsä tunnettu, voidaan kierrättää uudelleenkäytettäväksi esimerkiksi paperitehtaassa esimerkiksi käytettäväksi paperinvalmistusraaka-aineen laimentamisessa tai pesulait-
- 25 teiston suihkuina. Erotetuista kiintoaineista voidaan tehdä laadunvalvontamääritykset näytteistä suoritettavilla määrityksillä ja toimittaa tämän jälkeen varastosäiliöön ja toimittaa sen jälkeen tarpeen mukaan käytettäväksi käyttäjän sovellutuksessa, esimerkiksi edellä kuvatulla tavalla. Kiintoainetta sisältävä suspensio voidaan laimentaa uudelleen käyttäjän tuotantoyksikössä käytettäväksi.

- 30 Esillä olevan keksinnön toisen kohteen mukaista komposiittipigmenttimateriaalia sisältävästä vesipitoisesta suspensiosta ei ole tarpeellista poistaa vettä ennen sen toimittamista käyttöön käyttäjän sovellutuksessa, esimerkiksi käytettäväksi paperinvalmistuksessa paperitehtaassa. Vesipitoinen suspensio tai liete voidaan toimittaa varastosäiliöön tai suoraan käyttäjän tuotantoyksikköön ilman että siitä poistetaan huomattavasti vettä.
- 35

- Silloin kun komposiittipigmenttimateriaalia on määrä käyttää täyteaineena paperinvalmistuskoostumuksessa, niin komposiittimateriaali voidaan toimittaa paperitehtaan jossakin useista eri konsentraatioista veteen valmistettuna. Konsentraatio voi olla alueella, joka ulottuu laimeasta suspensiomuodosta kuivaan partikkelimuotoiseen kiintoainemateriaaliin. Komposiittipigmenttimateriaalia voidaan esillä olevan keksinnön ensimmäisen kohteen mukaisessa menetelmässä tapahtuneen valmistuksen jälkeen mahdollisesti käsitellä asiaankuuluvalla tavalla esimerkiksi poistamalla siitä mahdollisesti vettä, jotta se voidaan toimittaa vaaditussa konsentraatiossa käyttäjän tuotantoyksikköön, esimerkiksi paperitehtaan.
- 5
- 10 Sen muodon laimentamis- tai konsentroidintaste, jossa komposiittipigmenttimateriaalituote on määrä lisätä käyttäjän koostumukseen, esimerkiksi paperinvalmistusmassalietekoostumukseen, ei vaikuta ratkaisevalla tavalla tuloksena olevan tuotteen, esimerkiksi paperiarkin, ominaisuuksiin. Voi kuitenkin taloudellisista tai käytännön syistä olla sopivampaa toimittaa komposiittipigmenttimateriaalituote konsentroidun
- 15 pumpattavissa olevan vesipitoisen lietteen muodossa. Silloin kun tuote toimitetaan käytettäväksi menetelmässä jossakin toisessa sijaintipaikassa, voi olla edullista tai haluttua kuivattaa tuote ennen kuljetusta. Silloin kun tuote toimitetaan lähistöllä sijaitsevaan tuotantoyksikköön, niin on todennäköistä, että se toimitetaan lietteen muodossa. Silloin kun tämä tuote on konsentroidu tai kuivattu ennen toimitusta ja
- 20 dispergoitu myöhemmin uudelleen puhtaaseen veteen tai laimennettu tällaisella ennen sen käyttöä uudelleen, eivät konsentroidin- ja laimennusvaiheet vaikuta olennaisesti tuotteen käyttökelpoisuuteen.

- Silloin kun komposiittipigmenttimateriaalia on määrä käyttää pigmenttitäyteaineena paperinvalmistuksessa, niin tätä tuotetta voidaan joka tapauksessa, kuten paperinvalmistuksen tuntemuksen perusteella on selvästi ilmeistä, käyttää tunnetulla tavalla. Se voidaan sekoittaa useissa eri määrasuhteissa tavanomaisiin täyteainemateriaaleihin, esimerkiksi saostettuun tai luonnosta peräisin olevaan, esimerkiksi jauhatettuun, kalsiumkarbonaattiin, kaoliiniin tai johonkin muuhun savimineraaliin, hehkutettuun kaoliiniin, talkkiin, kalsiumsulfaattiin ja muihin näitä vastaaviin materiaaleihin, ja
- 25
- 30 ainesosat ja koostumus sekä perusselluloosakuidut valitaan tarvittavan tuotettavana olevan paperin laadun mukaisesti. Nämä materiaalit ovat todennäköisesti sekoitettaessa yleensä lietteen muodossa. Perusselluloosakuidut voivat olla samaa tyyppiä kuin mitä on käytetty tämän keksinnön mukaisen menetelmän vaiheessa (a) (vaikkakin jauhausasteen ei tarvitse olla sama kuin vaiheessa (a) olevien kuitujen kyseessä ollessa). Kuten aikaisemmin on pantu merkille, voi osa kuiduista tai kaikki
- 35

kuidut olla suuria kuituja, joista nollakuitujae on erotettu aikaisemmin käytettäväksi komposiittipigmenttimateriaalin valmistamisessa.

- Paperinvalmistaja valitsee normaalisti vesipitoisen suspension muodossa käytettävän komposiittipigmenttimateriaalin (tämä on valmistettu esillä olevan keksinnön mukaisesti) konsentraation ja suspension syöttönopeuden kohdassa, jossa tämä lisätään paperin valmistuskoostumukseen, esimerkiksi paperimassalietteeseen. Kuten edellä pantiin merkille, tämä voi vaatia konsentroidussa muodossa paperitehtaaseen toimitetun suspension laimentamista uudelleen. Komposiittipigmenttimateriaali voi tavallisesti muodostaa kuivapainon perusteella ilmoitettuna korkeintaan noin 40 paino-%, tavallisesti korkeintaan noin 30 paino-%, paperinvalmistuskoostumuksen kiintoainepitoisuudesta. Silloin kun muut täyteaineet muodostavat myös osan paperinvalmistuskoostumuksen täyteainepitoisuudesta, voidaan käyttää täyteaineen kokonaiskoostumusta, joka muodostaa korkeintaan 40 paino-% paperikoostumuksen kiintoainepitoisuudesta. Toisen kohteen mukainen komposiittipigmenttimateriaali voi muodostaa kuivapainon perusteella ilmoitettuna 1 - 100 paino-% lisätystä täyteaineesta. Paperiarkin valmistus paperinvalmistusmassalietettä käyttäen suoritetaan luonnollisesti tunnetulla tavalla.

- Milloin esillä olevan keksinnön toisen kohteen mukaista komposiittipigmenttimateriaalia on määrä käyttää pigmenttimateriaalina paperinpäällystyskoostumuksessa, niin koostumus käsittää tavallisesti pigmentin vesipitoista suspensiota, mukaan lukien toisen kohteen mukaisen komposiittipigmenttimateriaalin ja mahdollisesti muita tunnettuja ainesosia yhdistettynä toisiinsa hydrofiilisen liiman ja mahdollisten muiden tunnettujen ainesosien kanssa. Koostumuksessa käytetty komposiittipigmenttimateriaali voidaan yhdistää yhteen tai useampaan tavanomaiseen pigmenttiin menetellen esimerkiksi edellä kuvatulla tavalla. Liima voi muodostaa 4 - 30 paino-%, erityisesti 4 - 15 paino-% läsnä olevan pigmentin tai pigmenttien kokonaiskuivapainon perusteella ilmoitettuna. Liima voi olla jokin tällä alalla käytetyistä tunnetuista paperinpäällystysliimoista ja valittu esimerkiksi ryhmästä, joka koostuu tärkkelyksistä, proteiinipitoisista liimoista, kuten kaseiinista, ja latekseista, jotka on valmistettu esimerkiksi styreenibutadieenikumeista ja akryylipolymeereista.

- Paperinpäällystyskoostumus voi myös sisältää yhtä tai useampaa useista erilaisista tunnetuista mahdollisista lisäaineista, joita käytetään tavanomaisesti paperinpäällystyskoostumuksissa, esimerkiksi sakeutteista, esimerkiksi määrän, joka on korkeintaan 2 paino-% läsnä olevan pigmentin tai läsnä olevien pigmenttien kokonaiskuivapainon perusteella ilmoitettuna, korkeintaan 1 paino-% liukoista sideainetta, voiteluainetta, esimerkiksi natriumstearaattia, joka muodostaa 0,5 % läsnä olevan pigmen-

tin painosta, ja/tai liukoista sideainetta ja/tai kovetinta, joka muodostaa korkeintaan 1 paino-% läsnä olevasta sideaineesta.

Paperin päällystyskoostumus voidaan valmistaa yhdistämällä toisiinsa komposiittipigmenttimateriaalin vesipitoista dispergoitua suspensiota mahdollisesti yhteen tai useampaan muuhun muita pigmenttejä sisältävään vesipitoiseen dispergoituun suspensioon yhdistettynä sekä liimaa ja muita mahdollisia ainesosia, esimerkiksi sakeutinta ja/tai voiteluainetta ja/tai liukoista sideainetta ja/tai kovetinta alan ammattikokemuksen perusteella tunnetulla tavalla. Kun muodostettua päällystyskoostumusta käytetään paperin tai jonkin muun arkkimateriaalin päällystämiseen, niin tämä tapahtuu luonnollisesti tunnetulla tavalla, esimerkiksi käyttäen jotakin monista teknii-

kalsiumkarbonaatin saostamista nollakuitua sisältävässä vesipitoisessa jätesuspensiossa, joka on saatu esimerkiksi paperinvalmistuksen jätevirrasta, kuvataan julkaisussa EP 658 606B. Tässä kuvatussa menetelmässä voi vesipitoinen suspensio sisältää jätenollakuitua, joka sisältää hienojakoisia kuituja ja hienojakoisia epäorgaanisia materiaaleja, jotka voivat sisältää satunnaisesti hyvin pienen konsentraation TiO_2 -partikkeleita, tai muita hienojakoisia partikkelimuotoisia materiaaleja. Koska nämä hienojakoiset ainekset ovat käytettyjä materiaaleja, niin ne voivat kuitenkin olla tavallisesti valmistettuja useista erilaisista jätevirroista, mistä syystä niiden koostumus ja konsentraatio voi olla vaihtelevaa ja eivätkä ne (sinällään) sovellu hienojakoiseksi partikkelimuotoiseksi materiaaliksi ja kuitujen lähtömateriaaliksi, jotka olisivat laadultaan esillä olevassa keksinnössä käytetyiltä uusilta partikkeleilta ja kuiduilta vaadittavaa luokkaa. Tällaisista jätevirroista peräisin oleva hienojakoinen partikkelimuotoinen materiaali, kuten TiO_2 , on tavallisesti agglomeroitunutta ja koaguloitunutta jätevirrassa esiintyvien useiden erilaisten kemiallisten polymeeristen lisäaineiden johdosta, mistä syystä tältä puuttuvat ne edut, joita saadaan muodostamalla uutta komposiittipigmenttimateriaalia (esillä olevan keksinnön toisen kohteen mukaisesti) uusista hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalin partikkeleista ja kuiduista (josta vähintään osa on halutulla tavalla peräisin neitseellisestä paperimassasta) sekä sidotusta saostetusta valkoisesta pigmenttiyhdisteestä, kuten CaCO_3 :sta, kuten edellä on kuvattu. Kuten edellä on pantu merkille, on kuitenkin mahdollista, että esillä olevan keksinnön ensimmäisen kohteen mukaisessa menetelmässä käytetty vesipitoinen medium voi sisältää mahdollisesti tällaisia hienojakoisia ainesosia, jotka sitten muodostavat osan valmistetusta komposiittipigmenttimateriaalista.

Esillä olevan keksinnön suoritusmuotoja kuvataan seuraavaksi pelkän esimerkin avulla käyttäen hyväksi seuraavia kuvaavia esimerkkejä ja käyttäen hyväksi seuraavia piirroksia, joissa:

Piirrosten lyhyt selitys

- 5 Kuvio 1 on kaavio, joka esittää ISO-vaaleuden kuvaajaa käsin valmistetuilla paperikoeearkeilla täyteainelisäaineen konsentraation (määritettynä tuhkana 500 °C:ssa) funktiona useiden erilaisten täyteainelisäaineiden kyseessä ollessa.

- 10 Kuvio 2 on kaavio, joka esittää TAPPI-opasiteetin kuvaajaa käsin valmistetuilla paperikoeearkeilla täyteainelisäaineen konsentraation (määritettynä tuhkana 500 °C:ssa) funktiona useiden erilaisten täyteainelisäaineiden kyseessä ollessa (nämä olivat samat kuin kuviossa 1).

- 15 Kuvio 3 on kaavio, joka esittää valonsirontakertoimen kuvaajaa käsin valmistetuilla paperikoeearkeilla täyteainelisäaineen konsentraation (määritettynä tuhkana 500 °C:ssa) funktiona useiden erilaisten täyteainelisäaineiden kyseessä ollessa (nämä olivat samat kuin kuvioissa 1 ja 2).

Kuvio 4 on kaavio, joka esittää valonsirontakertoimen kuvaajaa lisäainekonsentraation (määritettynä tuhkana 500 °C:ssa) funktiona kahden eri aggregaattimateriaalin kyseessä ollessa, joissa on käytetty tätä keksintöä.

- 20 Kuviot 5a, 5b ja 5c ovat vertailevia kaavioita, jotka esittävät yhdellä läpiviedyllä kerralla saadun retention kuvaajaa täyteainemäärän funktiona paperiarkkeissa tekniikan tason mukaisten pigmenttien (5a ja 5b) ja tätä keksintöä käyttäen valmistetun pigmenttimateriaalin (5c) kyseessä ollessa.

- 25 Kuviot 6a, 6b ja 6c ovat vertailevia kaavioita, jotka esittävät arkin formaation kuvaajaa täyteainemäärän funktiona sellaisten paperiarkkien kyseessä ollessa, jotka sisältävät pigmenttejä, joiden retentio-ominaisuudet esitetään kuvioissa 5a - 5c.

Kuviot 7a, 7b ja 7c ovat vertailevia kaavioita, jotka esittävät arkin lävistyskertoimen kuvaajaa täyteainemäärän funktiona sellaisten paperiarkkien kyseessä ollessa, jotka sisältävät pigmenttejä, joiden retentio-ominaisuudet esitetään kuvioissa 5a - 5c.

Keksintöä kuvaavia suoritusmuotoja

Esimerkki 1

Osa 1a. Täyteaineen valmistus

Paperimassasta (Kanadasta peräisin olevaa jauhatettua kuitua) valmistettiin kiinto-
 5 aineskonsentraatioltaan 1,65-painoprosenttinen liete. Lisäsimme sekoittimella varus-
 tettuun 10 000 ml:n vetoiseen reaktoriastiaan 8333 ml paperimassalietettä. Tämän
 jälkeen reaktoriin lisättiin 15 grammaa anataasi-titaanidioksidia (Tiona TiO₂, RGM
 SCM Chemicals). Reaktorin sekoitin kytkettiin toimimaan 2 minuutin ajaksi ja sitä
 käytettiin nopeudella 700 kierrosta minuutissa. Kun titaanidioksidi oli dispergoitu
 10 sekoittamalla, lisäsimme reaktoriastiaan 637 ml lietettä, joka sisälsi sammutettua
 kalkkia ja jonka kiintoainepitoisuus oli 14,7 paino-%, ja myös 1005 ml vettä. Reak-
 toriastian lämpötila kohotettiin 45 °C:een ja sekoitusta jatkettiin uudelleen no-
 peudella 700 kierrosta minuutissa. Karbonointi aloitettiin tässä lämpötilassa ja tällä
 sekoitusnopeudella johtamalla hiilidioksidikaasua reaktorin sisältämän suspension
 15 läpi nopeudella 2,05 l CO₂.min⁻¹. Karbonointia jatkettiin niin pitkään, että pH:n, jo-
 ka tarkastettiin ajoittain fenoliftaleiini-indikaattorilla, ei havaittu muuttavan indi-
 kaattorin väriä. Kun pH:n havaittiin tällä tavoin stabiloituneen, jatkoimme karbo-
 nointia vielä 5 minuuttia. Tutkimme tämän reaktion vaikutuksesta kiinteänä tuottee-
 na muodostuneen komposiittipigmenttimateriaalin pyyhkäisyelektronimikroskopiaa
 20 ja röntgensädemikroanalyysejä käyttäen. Saadut mikroskooppikuvat osoittavat TiO₂-
 partikkelien dispergoituneen ja sitoutuneen komposiitin sitomaan kuitu/kalsiumkar-
 bonaattimatriksiin.

Osa 1b. Paperiarkkien valmistus

Raaka-ainemassalietteenä käytettiin selluloosakuitumassalietettä, jonka kiintoaines-
 25 pitoisuus oli 0,3 paino-%. Tämän raaka-aineen pH pidettiin arvossa 7,0. (pH:ta ei
 säädetty myöhemmin suoritettun täyteainelisyksen jälkeen). Paperimassan valmis-
 tamiseen käytetty kuituraaka-aine oli samanlaista kuin mitä osassa 1a oli käytetty
 komposiittipigmenttimateriaalin valmistamiseen. Valmistettiin anataasi-titaanidiok-
 sidia (Tiona TiO₂, RGM SCM Chemicals) sisältävä vesipitoinen liete, joka sisälsi
 30 10 paino-% kiintoaineita. Valmistettiin myös vesipitoinen liete, joka sisälsi
 2,75 kuivapaino-% uutta komposiittipigmenttimateriaalia, joka oli valmistettu tuot-
 teena osassa 1a. Valmistettiin myös kationisen emulsiokopolymeerin (Calgon Cor-
 poration -yhtiön valmistama Hydraid 954) 1-prosenttinen liuos käytettäväksi täyte-
 aineen retentioapuvälineenä paperiarkkien valmistamisessa. Valmistettiin käsin teh-

tyjä koearkkeja käyttäen paperimassalietettä yhdistettynä TiO_2 -lietteeseen (vertailuarkeiksi) sekä yhdistettynä lietteeseen, joka sisälsi tuotteena osassa 1a tuotettua komposiittipigmenttimateriaalia, jota oli vaihtoehtoisesti lisätty paperin täyteainelietteenä yhdessä retentioapuaineen kanssa. Kummassakin tapauksessa lisätyn täyte-

5 aineen mineraalipitoisuus paperikoostumuksessa oli riittävän suuruinen tuottamaan 8,1-painoprosenttisen tuhkapitoisuuden $500\text{ }^\circ\text{C}$:ssa.

Käsin tehdyt koearkit A1, jotka oli tehty käyttäen lisäaineena osan 1a mukaisesti valmistettua komposiittipigmenttimateriaalia, ja käsin tehdyt koearkit A2, jotka oli tehty käyttäen lisäaineena TiO_2 :ta, valmistettiin käyttäen brittiläisen standardin mu-

10 kaista käsin tehdyjen koearkkien valmistuslaitetta TAPPI:n standardin T205 cm-88 mukaisesti. Käsin tehdyt koearkit puristettiin kumpikin kaksi kertaa mahdollisimman suuren vesimäärän pois puristamiseksi ja kuivattiin rumpukuivaajassa. Neliömassa pidettiin arvossa, joka oli noin 80 grammaa neliömetrille, ja paperiarkin formaatio pidettiin arvossa noin 100, sellaisena kuin tämä oli määritetty OpTest-

15 laitteella, joka on OpTest Instrument Inc. -yhtiön valmistama laite.

Osa 1c. Määritykset ja tulokset käsin tehdyistä koearkeista

Käsin tehdyjen koearkkien optiset ja fysikaaliset ominaisuudet määritettiin paperintutkimuslaboratoriossa käyttäen normaaleja TAPPI:n tutkimusmenetelmiä.

Vaaleus, joka saatiin käsin tehdyille koearkeille A1, jotka oli tehty osan 1a mukaisesti valmistettua uutta komposiittipigmenttimateriaalia käyttäen (arvo 84,75 ISO-yksikköä), ylitti vaaleuden, joka saatiin käsin tehdyille koearkeille A2, jotka oli tehty titaanidioksidia käyttäen (arvo 83,6 ISO-yksikköä).

20

Käsin tehdyjen koearkkien A1 opasiteetin (arvo 89,52) havaittiin olevan suurempi kuin käsin tehdyjen vertailukoearkkien A2 opasiteetti (arvo 88,6).

25 Käsin tehdyjen koearkkien A1 lävistyskerroin (arvo 35,5) havaittiin olevan suurempi kuin käsin tehdyjen vertailukoearkkien A2 lävistyskerroin (arvo 28,1).

Käsin tehdyjen koearkkien A1 Gurley-huokoisuuden (arvo 82,2) havaittiin olevan suurempi kuin käsin tehdyjen vertailukoearkkien A2 Gurley-huokoisuus (arvo 13,4).

30 Käsin tehdyjen koearkkien A1, jotka sisältävät osan 1a mukaisesti valmistettua komposiittipigmenttimateriaalia, pigmenttivalonsironta oli suurempi kuin titaanidioksidin valonsironta käsin tehdyissä vertailukoearkeissa A2. Laskennallinen teoreettinen valonsironta S_{TiO_2} titaanidioksidille, joka sisältyy uuden komposiittipigmenttimateria-

riaaliin sisään sulkeutuneena ainesosana, voidaan määrittää likimääräisesti käyttäen yhtälöä, joka on:

$$S_{\text{TiO}_2} = (S - 0,9 S_{\text{CaCO}_3})/0,1 \quad \text{Yhtälö (1)}$$

- 5 jossa S on komposiittipigmentille määritetty valonsirontakerroin ja S_{CaCO_3} on saostetun kalsiumkarbonaatin teoreettinen valonsirontakerroin. Kun kalsiumkarbonaatin valonsirontakertoimen S_{CaCO_3} oletetaan olevan noin $2300 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$), (tyypillinen arvo, joka on saatavilla julkaisusta ammattikirjallisuudesta), voimme laskea, että titaanidioksidin osalle tuleva valonsironta on noin $13\,120 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (määritettynä TiO_2 :lle, joka on jakautunut hyvin paperin täyteaineena alle 1-prosenttisilla täyte-
- 10 ainepitoisuuksilla). Tämä lähestyy erittäin hienojakoisessa ja agglomeroitumattomassa tilassa olevan titaanidioksidin maksimaalista valonsirontaa tyypillisessä paperimassalietteessä, joka käsittää suurimmaksi osaksi jauhatettuja puuhiokkeettomia kuituja. Tästä syystä uusi komposiittipigmenttimateriaali paransi ainesosanaan olevan titaanidioksidin optisia ja fysikaalisia ominaisuuksia.

15 Esimerkki 2

Osa 2a. Täyteaineen valmistus

- Paperimassalietteen sisältämää massaa jauhatettiin niin, että sen CSF (kanadalainen standardi-freeness) -arvoksi saatiin noin 300. Tulokseksi saadut kuidut koostuivat noin 20 painoprosentista nollakuitua ja 80 painoprosentista pidempiä kuituja. Liete
- 20 laimennettiin 5-painoprosenttiseen kiintoainespitoisuuteen. Reaktoriastiaan, joka oli samanlainen kuin mitä oli käytetty esimerkin 1 osassa 1a, lisäsimme 8000 ml tulokseksi saatua paperimassalietettä. Lisättiin 40 g TiO_2 :ta (DuPont, rutiilia) ja 76 ml vettä. Tulokseksi saatua suspensiota sekoitettiin 2 minuuttia sekoitusnopeudella 700 kierrosta minuutissa. Lisättiin 1852 ml samaa kalkkilietettä kuin mitä oli käytetty osassa 1a. Reaktoriastian sisällön lämpötila nostettiin 45°C :een jatkaen samalla sisällön sekoitusta nopeudella 700 kierrosta minuutissa. Komposiittipigmenttimateriaali muodostettiin saostamalla kalsiumkarbonaattikiteitä reaktoriastian sisältämään suspensioon tätä samalla sekoittaen menetellen samalla tavalla kuin esimerkin 1 osassa 1a (lukuunottamatta sitä, että tässä tapauksessa hiilidioksidin johtamisnopeus
- 25 oli 6 litraa minuutissa).
- 30

Valmistetun komposiittipigmenttimateriaalin näytteistä tehdyt mikroskooppikuvat osoittivat, samoin kuin esimerkissä 1, että TiO_2 -partikkelit olivat dispergoituneet ja sulkeutuneet kuitujen ja kalsiumkarbonaattikiteiden muodostamaan sitoutuneeseen matriksiin, joka muodostaa uuden komposiittipigmenttimateriaalin.

Osa 2b. Käsien tehtyjen koearkkien valmistus

- Kolmen tyyppisiä käsin tehtyjä koearkkeja valmistettiin samalla tavoin kuin esimerkin 1 osassa 1b. Tässä tapauksessa lisättiin useita eri konsentraatioita lisäainetta, jonka oli määrä toimia täyteaineena paperimassalietekoostumuksessa, ja määritettiin
- 5 tuhkapainoprosentteina 500 °C:ssa. Nämä kolme lisäainetyyppiä, joita käytettiin erikseen käsin tehtyjen koearkkien valmistamiseen tarkoitettujen koostumusten muodostamiseen, olivat (i) komposiittipigmenttimateriaali, sellaisena kuin tämä oli valmistettu osassa 2a, käsin tehtyjen koearkkien "B1" muodostamiseksi; (ii) rutiili- TiO_2 (sitä tyyppiä, jota käytettiin osassa 2a) käsin tehtyjen vertailukoearkkien "B2"
- 10 muodostamiseksi; ja (iii) skalenohedraalinen saostettu kalsiumkarbonaatti käsin tehtyjen vertailukoearkkien "B3" muodostamiseksi.

Osa 2c. Määritykset ja tulokset

- Osan 2b mukaisella tavalla valmistettujen käsin tehtyjen koearkkien ISO-vaaleus ja opasiteetti määritettiin TAPPI:n standardimenetelmien mukaisesti. Näistä tuloksista
- 15 laadittiin kuvaaja, joka esittää valonsirontakertoimia lisäaineen mineraalikonsentraation (määritettynä tuhkana 500 °C:ssa) funktiona. Tulokset esitetään kuviossa 1 (ISO-vaaleus), kuviossa 2 (opasiteetti) ja kuviossa 3 (valonsirontakerroin). Käyrät, jotka on varustettu tunnuksilla B1, B2 ja B3 kussakin kuvioista 1 - 3, mainitussa järjestyksessä ilmoitettuna, edustavat tuloksia käsin tehdyille koearkeille B1, B2 ja B3.
- 20 Käyttämällä edellä olevaa yhtälöä 1 olemme laskeneet TiO_2 :n näennäisen myötävaikutuksen valonsirontakertoimeen uudessa komposiittipigmenttimateriaalissa (käsin tehdyssä koearkissa B1) olevan noin $10\,435\text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

- Seuraavaksi määritimme kunkin lisäaineen retention yhdellä suorituskerralla käsin tehtyjä koearkkeja B1 ja B2 valmistettaessa. TAPPI:n menetelmien mukaisesti voi-
- 25 daan retentio kummassakin tapauksessa saada polttamalla käsin tehty koearkkinäyte (HS) ja myös paperimassalietekoostumusnäyte (FC), joka edustaa käsin tehdyn koearkin valmistukseen käytettyä materiaalia, 500 °C:ssa, ja määrittämällä HS:n sisältämästä mineraalista peräisin olevan tuhkan osuus FC:n sisältämästä mineraalista peräisin olevan tuhkan osuudella jaettuna ($\times 100$ prosenttimäärän laskemiseksi). Kä-
- 30 sin tehtyjen koearkkien B1 ja B2 tulokset esitetään seuraavassa taulukossa 1.

Taulukko 1. Retentio 10-prosenttisessa lisäaine- tai täyteainepitoisuudessa

Lisäaine	Käsin tehty koearkki	Retentio (%)
Komposiittipigmentti-materiaali (osan 2a tuote)	B1	80
Titaanidioksidi (rutiili)	B2	33

Kuten taulukosta 1 voidaan nähdä, voidaan TiO_2 :n yhden käsittelykerran retentiota paperiarkkien valmistuksessa parantaa huomattavasti sisällyttämällä TiO_2 :ta komposiittimateriaaliin, joka on esillä olevan keksinnön suoritusmuoto.

Lopuksi sen tarkistamiseksi, että osan 2a tuote koostuu odotetulla tavalla TiO_2 :sta ja kalsiumkarbonaatista (mineraalipitoisuutena tai epäorgaanisen aineiden pitoisuutena - jotka esiintyvät yhdessä orgaanisten kuitujen kanssa), poltettiin useita käsin tehtyjä koearkkeja B1 tuhkakki $900\text{ }^\circ\text{C}$:ssa. Läsä oleva CaCO_3 muuttuu tämän jatkopolton vaikutuksesta CaO :ksi ja painohäviö osoittaa läsä olevan CaCO_3 :n määrän. Suoritimme täyteaineettomien kuitujen mineraalipitoisuuden tutkimiseksi samat toimenpiteet myös käsin tehdyillä koearkkeilla, jotka oli valmistettu kuiduista, jotka eivät sisältäneet lainkaan mineraalilisäainetta. Röntgensädefluoresenssianalyysiä käyttäen osoitimme, että lisätty komposiittipigmenttimateriaali, joka on käsin tehtyjen koearkkien B1 valmistamiseen käytetty osan 2a mukainen tuote, sisälsi mineraalainesosina 9 paino-% TiO_2 :ta ja 91 paino-% CaCO_3 :a, mikä on koevirheiden rajoissa odotettua.

Esimerkki 3

Komposiittipigmenttimateriaali M1, joka on tämän keksinnön suoritusmuotona, valmistettiin samalla tavalla kuin mitä osassa 1a on kuvattu lukuunottamatta sitä, että hiilidioksidin syöttönopeus oli esimerkissä 1 käytettyyn syöttönopeuteen verrattuna kaksinkertainen. Valmistettiin myös toinen komposiittipigmenttimateriaali M2, joka on tämän keksinnön suoritusmuotona, samalla tavoin kuin M1 lukuun ottamatta sitä, että M1:n aikaansaamiseksi käytettyä paperimassaa (tätä oli käsitelty kuten osassa 2a 20-prosenttisen nollakuitupitoisuuden aikaansaamiseksi) jauhatettiin edelleen siihen asti, että nollakuitupitoisuudeksi saatiin 53 paino-%. M1:tä ja M2:ta käyttäen valmistettiin käsin tehtyjä koearkkeja ja optiset ominaisuudet (vaaleus ja opasiteetti) määritettiin kuten osassa 2a.

Laskettiin valonsirontakerroin lisäainekonsentraation (määritetty tuhkan paino-prosentina 500 °C:ssa) funktiona ja laadittiin kuvaajat M1:stä ja M2:sta valmistetuille käsin tehdyille koearkeille, mainitussa järjestyksessä ilmoitettuna. Saadut käyrät esitetään kuviossa 4, jossa symbolit M1 ja M2 merkitsevät komposiittipigmenttimateriaaleista M1 ja M2 valmistettuja käsin tehtyjä koearkkeja, mainitussa järjestyksessä ilmoitettuna.

Kuten kuviosta 4 havaitaan, on saatu valonsirontakerroin suurempi käytettäessä komposiittipigmenttimateriaalissa (M2) suurempaa osuutta nollakuitua olevia kuituja.

10 Esimerkki 4

Komposiittipigmenttimateriaalia valmistettiin lehtipuukuiduista, TiO_2 :sta ja saostetusta kalsiumkarbonaatista menetellen yleisesti samalla tavalla kuin mitä on kuvattu esimerkissä 1 käyttäen seuraavia prosessiolosuhteita:

(a) karbonointireaktion lämpötila 45 °C

15 (b) sekoittimen nopeus ennen karbonointireaktiota ja tämän aikana 700 kierrosta minuutissa

(c) tavoitteeksi asetettu tuotesuspension tilavuus 10 litraa

(d) tavoitteeksi asetettu tuotesuspension kiintoainekonsentraatio (kuivapaino) 8,0 %

20 (e) syötteen kiintoainekonsentraatio (kuivapaino) 5,0 %

(f) käytettyjen kuitujen jauhatusaste 300 CSF

(g) TiO_2 :n paino 40 grammaa

(h) kalkkilietteen tilavuus 1852 ml

(i) tavoitteeksi asetettu tuotteen kalsiumkarbonaattipitoisuus 50 paino-%

25 (j) CO_2 :n syöttönopeus $6,0 \text{ lmin}^{-1}$.

Otettiin mikroskooppikuvia uudesta komposiittipigmenttimateriaalista, joka on tämän keksinnön suoritusmuotona. Nämä osoittivat, että kuitupinnoille muodostui

tydyttävää karkearakenteista saostumaa ja että TiO_2 -partikkelit olivat dispergoituneina kuitu/ CaCO_3 -matriksiin.

- 5 Valmistettiin käsin tehtyjä paperikoearkkeja ja ne tutkittiin menetellen esimerkin 1 osien 1b ja 1c mukaisella tavalla. Seuraavassa taulukossa 2 olevat tulokset saatiin komposiittipigmentin valonsironnalle arkeissa arkkien komposiittipigmenttimateriaalitäyttöasteen funktiona.

Taulukko 2

Valonsirontakerroin ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Mineraalituhkapitoisuus (500 °C) (paino-%)
3000	6
2920	11

Esimerkki 5

- 10 Valmistettiin komposiittipigmenttimateriaali ja se tutkittiin kuten esimerkissä 4 lukuunottamatta sitä, että tässä tapauksessa reaktiolämpötila oli alemmassa 27 °C:n arvossa.

- 15 Otetut mikroskooppikuvat osoittivat, että komposiittipigmenttimateriaaliin muodostunut saostuma oli hienojakoisempaa ja vähemmän tyydyttävää kuin mitä saatiin esimerkissä 4. Komposiittipigmentin valonsirontakerroin käsin tehdyissä koearkeissa oli seuraavassa taulukossa 3 esitetyn mukainen.

Taulukko 3

Valonsirontakerroin ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Mineraalituhkapitoisuus (500 °C) (paino-%)
2040	6,8
2020	11,5

- 20 Saadut valonsirontakertoimen arvot, jotka esitetään taulukossa 3, ovat yleensä heikompiä kuin korkeampaa lämpötilaa käyttäen aikaansaadun tuotteen vastaavat arvot, sellaisena kuin ne on esitetty taulukossa 2 (esimerkki 4).

Esimerkki 6

- Esimerkissä 4 kuvatut toimenpidesarjat toistettiin lukuunottamatta sitä, että tässä tapauksessa TiO_2 :ta ei dispergoitu paperimassalietteeseen sekoittamalla ennen kalkin lisäämistä. Saadussa tuotteessa esiintyy merkkejä TiO_2 -partikkelien flokkulaatiosta ja paperiarkkeille saadut valonsironta-arvot olivat huonompia esimerkissä 4 saatuihin arvoihin verrattuna.

Esimerkki 7

- Esimerkissä 4 kuvatut toimenpidesarjat toistettiin lukuunottamatta sitä, että tässä tapauksessa syötteen kiintoainekonsentraatio pienennettiin 2,5 kuivapainoprosentiksi. Myös hiilidioksidin lisäysnopeutta pienennettiin kompensaation aikaansaamiseksi läsnä olevan pienennetyn kalkkimäärän suhteen. Saadut tulokset olivat samanlaiset kuin mitä saatiin esimerkissä 4.

Esimerkki 8

- Komposiittipigmenttimateriaalia valmistettiin lehtipuumassakuiduista, TiO_2 :sta ja saostetusta kalsiumkarbonaatista menetellen yleisesti samalla tavalla kuin mitä on kuvattu esimerkissä 1 käyttäen seuraavia prosessiolosuhteita:

(a) tavoitteeksi asetettu kuitujen ja kalsiumkarbonaatin painosuhte tuotteessa 75 : 25

(b) karbonointireaktion lämpötila 45 °C

- 20 (c) sekoittimen nopeus reaktion aikana 700 kierrosta minuutissa

(d) tavoitteeksi asetettu tuotesuspension tilavuus 1 litra

(e) tavoitteeksi asetettu tuotteen kiintoainekonsentraatio (kuivapaino) 3,2 %

(f) käytettyjen kuitujen jauhatusaste 300 CSF

(g) kalkkilietteen tilavuus 370 ml

- 25 (h) TiO_2 :n paino 8 grammaa

(i) syötteen kiintoainekonsentraatio (kuivapaino) 2,5 %.

Valmistettiin paperiarkkeja ja ne tutkittiin menetellen osien 1b ja 1c mukaisesti. Arkkien sisältämän komposiittipigmenttimateriaalin valonsirontakerroin lisätyn pig-

menttimateriaalin funktiona oli seuraavassa taulukossa 4 esitettyjen tulosten mukainen.

Taulukko 4

Valonsirontakerroin ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Mineraalituhkapitoisuus (500 °C) (paino-%)
2400	3,5
2350	7,0
2350	9,0

5 Esimerkki 9

- 10 Toistettiin esimerkin 8 mukaiset toimenpidesarjat lukuunottamatta sitä, että tässä tapauksessa tavoitteeksi asetettu tuotteen kuitujen ja kalsiumkarbonaatin suhde oli 25:75 ja TiO_2 :n paino oli 30 grammaa (saman TiO_2 :n ja CaCO_3 :n suhteen aikaansaamiseksi kuin mitä esimerkissä 8). Kalkkilietteen tilavuus oli 1389 ml. Valmistettiin paperiarkkeja ja ne tutkittiin menetellen osien 1b ja 1c mukaisesti ja arkien sisältämän pigmenttimateriaalin valonsirontakertoimen havaittiin olevan seuraavassa taulukossa 5 esitettyjen tulosten mukainen.

Taulukko 5

Valonsirontakerroin ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Mineraalituhkapitoisuus (500 °C) (paino-%)
3350	4,5
3280	7,6
3240	10,5
3010	22,5

- 15 Taulukossa 5 esitetyt tulokset, jotka koskevat suuren CaCO_3 -pitoisuuden käyttöä komposiittipigmenttimateriaalissa, ovat ylivoimaisia verrattuna taulukossa 4 esitettyihin tuloksiin, jotka on saatu käyttämällä pientä CaCO_3 -pitoisuutta.

Esimerkit 10 - 19

Esimerkeissä 10 - 19 käytettiin seuraavaa yleistä menettelyä tämän keksinnön suositusmuotona olevien komposiittipigmenttimateriaalinäytteiden valmistamiseen.

- 5 Punnittu määrä paperimassakuitua, joka oli hienonnettu arvoon 50 CSF, lisättiin 10 l vetoiseen reaktoriin ja laimennettiin noin 8 l:lla vettä 0,5-painoprosenttisen kuitukonsistenssin (kuivien kiintoaineiden konsentraatio) aikaansaamiseksi. Paperimassasuspensiota sekoitettiin jatkuvasti sekoitusenergialla, jonka suuruus oli noin 5 kWm^{-3} , ja tarvittava TiO_2 :n painomäärä lisättiin lietteenä; sekoitusta TiO_2 :n dispergoimiseksi kuitususpensioon jatkettiin. Tämän jälkeen reaktoriin annosteltiin
- 10 sammutetun kalkin lietettä vaadittavan kalsiumkarbonaatti: TiO_2 -suhteen aikaansaamiseksi karbonoinnin jälkeen. Reaktorin lämpötila nostettiin karbonointireaktiossa vaadittavaan lämpötilaan ja stabiloitiin tämän jälkeen. Tämän jälkeen lisättiin hiilidioksidikaasua virtausnopeudella, jonka oli laskettu muuttavan kaiken sammutetun kalkin kalsiumkarbonaatiksi 15 minuutissa. Saostusreaktion lämpötilaa säädet-
- 15 tiin termostaattisesti ja pH:ta seurattiin. Seuraavassa taulukossa 6 esitetään yhteenvetona muut näissä esimerkeissä käytetyt valitut olosuhteet.

Taulukko 6

Esi- merkki nro	Kuitujen kiinto- ainekonsentraatio (paino-%)	TiO_2 -kiinto- ainekonsentraatio (paino-%)	Tavoitteena oleva tuo- tekoostumus kuitu/ TiO_2 / CaCO_3	Reaktio- lämpötila (°C)
10	0,5	0,05	50/5/45	20
11	0,5	0,05	50/5/45	35
12	0,5	0,05	50/5/45	50
13	0,5	0,05	50/5/45	35
14	0,1	0,5	10/50/40	35
15	0,25	0,825	50/16,5/33,5	35
16	0,25	0,05	50/10/40	35
17	0,25	0,025	50/5/45	35
18	0,2	0,025	45/5/50	35
19	0,3	0,5	55/5/40	35

- Saadun komposiittipigmenttimateriaalin koostumukset tuotteessa varmistettiin käyttämällä (a) EDTA-titrausta kalsiumkarbonaatin toteamiseksi; ja (b) tuhkakki polttoa 500 °C - 600 °C:ssa ja tämän jälkeen >900 °C:ssa, minkä avulla kyettiin määrittämään (a) mineraalipitoisuus ja tämän jälkeen (b) CaCO₃-pitoisuus (CaO:ksi muuntunut määrä). Kussakin esimerkeistä 10 - 19 saatuja komposiittipigmenttituotteita käytettiin ja niitä tutkittiin paperiarkeiksi valmistettuina menetellen esimerkin 1 osien 1a ja 1b mukaisesti. Samalla tavalla valmistettiin myös vertailuarkit käyttäen pigmenttinä TiO₂:ta (sellaisena kuin sitä on käytetty komposiittipigmenttimateriaalin tuotannossa) ja saostettua kalsiumkarbonaattia (pcc), vastaavassa järjestyksessä ilmoitettuna. Käytettiin vaihtelevia määriä kaupallisesti saatavilla olevaa retentioapukemikaalia TRP954 (Calgon Corporation). TRP954 on yleiskäyttöinen kationiseen kopolymeeriin perustuva retentioapuaine. Tätä käytettiin joko pienenä annoksena (0,005 paino-%) tai suurena annoksena (0,05 paino-%).

- Tulokset esitetään graafisesti kuvioissa 5, 6 ja 7. Kunkin käyrän yksittäiset pisteet kuvioissa 5, 6 ja 7 edustavat yksittäisiä näytteitä kussakin arkissa käytetyillä tietyillä täyteainemäärillä. Kuviossa 5c (ja kuviossa 6c ja 7c) ovat pisteiden edustamat yksittäiset näytteet esimerkeistä 10 - 19 peräisin olevia tuotteita, joita oli lisätty käyttäen useita erilaisia täyteainetasoja.

Näiden kolmen pigmentin, siis:

- 20 (a) pelkän TiO₂:n (tekniikan tason mukainen materiaali);
- (b) pelkän pcc:n (tekniikan tason mukainen materiaali); ja
- (c) komposiitti-TiO₂/kuitu/pcc-pigmentin (tämän keksinnön suoritusmuoto);
- retentio yhdellä käsittelykerralla samalla tavalla valmistetuissa TAPPI-standardipaperiarkeissa määritettiin osassa 2c kuvatulla tavalla ja tulokset esitetään kuvioissa 25 5a - 5c (TiO₂:ta, pcc:tä ja komposiittipigmenttiä vastaavat tulokset, mainitussa järjestyksessä ilmoitettuna). Kuvioden 5a ja 5b käyrät A ja B edustavat, mainitussa järjestyksessä ilmoitettuna, suuren ja pienen TRP954-annoksen käyttöä pigmentin kanssa. TRP954:n annos, jota käytettiin uuden komposiittipigmenttimateriaalin kanssa (kuvio 5c), oli pelkästään pieni (0,005 paino-%).
- 30 Kuten kuvioista 5a - 5c nähdään, on uuden komposiittipigmenttimateriaalin (kuvio 5c) retentio ylivoimaista verrattuna retentioon, joka on saatu käyttäen samaa pientä TRP954-annosta (0,005 %) TiO₂:n kanssa (käyrä A, kuvio 5a) sekä pcc:n kanssa (käyrä A, kuvio 5b), vastaavassa järjestyksessä ilmoitettuna. TiO₂:n ja pcc:n reten-

- tiota voidaan nostaa lisäämällä TRP954-retentioapuaineen pitoisuutta kuvioiden 5a ja 5b käyrien B kuvaamalla tavalla. Tällä on kuitenkin haitallisia vaikutuksia arkin formaatioon, sellaisena kuin tätä on kuvattu kuvioissa 6a ja 6b, ja lävistyslujuuteen, sellaisena kuin tätä on kuvattu kuvioissa 7a ja 7b. Retentioapuaineen annoksen suurentaminen saa siten aikaan formaation ja lävistyskertoimen laskun tasoltaan niin pieniksi, ettei tätä voida hyväksyä, kuten kuvioiden 6a, 6b, 7a ja 7b käyrien B perusteella havaitaan (verrattuna kussakin tapauksessa käyrään A pienen TRP954-pitoisuuden kyseessä ollessa). Jyrkkänä vastakohtana, kuten kuvioissa 6c ja 7c on kuvattu, pysyvät uudella komposiittipigmenttimateriaalilla saatu formaatio ja lävistyskerroin (pienä TRP954-annosta käyttäen) korkeana verrattuna TiO_2 :ta ja pcc:tä vastaaviin tasoihin kuvioiden 6a, 6b, 7a ja 7b käyrissä B. Tämä osoittaa yllättäen, että hyvän retention, formaation ja lävistyslujuuden hyödyllinen yhdistelmä saadaan aikaan käyttämällä paperiarkkien valmistuksessa komposiittipigmenttejä, jotka ovat tämän keksinnön suoritusmuoto.
- 15 Määritettiin esimerkkien 10 - 19 mukaisia tuotteita käyttäen valmistettujen paperiarkkien optiset ominaisuudet (menetellen osassa 1c kuvatulla tavalla), mukaan lukien arkista määritetty uuden komposiittipigmentin valonsirontakerroin ja myös komposiittipigmentin sisältämän TiO_2 :n efektiivinen valonsironta arkin eri täyteainetasoilla. Seuraavassa taulukossa 7 esitetään useita erilaisia kuvaavia tuloksia.
- 20 Vertailutarkoituksia varten valmistettiin samalla tavalla arkkeja käyttäen sekä rutiili-että anataasimuotoisen TiO_2 :n kaupallisesti saatavilla olevia näytteitä ja myös nämä esitetään taulukossa 7.



Taulukko 7

Esimerkki nro	Arkin sisältämän komposiittipigmentin valonsiirontakerroin ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) alla olevalla täyteainetasolla			Läsnä olevan TiO_2 -komponentin valonsiirontakerroin ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) alla olevalla täyteainetasolla		
	0,5 paino-%	1,0 paino-%	1,5 paino-%	0,5 paino-%	1,0 paino-%	1,5 paino-%
10	1903	1785	1679	13750	11410	9297
12	1909	1832	1883	12723	11383	12270
14	4112	4192	4051	6195	6355	6075
15	2367	2305	2225	8222	7882	7435
Rutiili- TiO_2 (vertailu-esimerkki)				8900	8600	8500
Anataasi- TiO_2 (vertailu-esimerkki)				5900	5600	5500

- Kuten taulukosta 7 käy ilmi, voidaan paperiarkissa läsnä olevan TiO_2 :n myötävaikutusta valonsiirontakertoimeen parantaa lisäämällä TiO_2 :ta esillä olevan keksinnön suoritusmuotona olevaan komposiittipigmenttimateriaaliin. Esimerkeissä 14 ja 15, joissa TiO_2 -pitoisuus on suhteellisen suuri (varsinkin esimerkissä 14), on TiO_2 :n osuus valonsiironnassa pienempi kuin esimerkkien 10 ja 12 kyseessä ollessa. TiO_2 :n osuus valonsiironnassa on kuitenkin sekä esimerkissä 14 että 15 parempaa luokkaa kuin se osuus, joka pelkällä anataasilla on pigmenttinä käytettynä ja, joka tapauksessa jopa niissäkin tapauksissa, joissa valonsiironta laskee rutiilia vastaavan valonsiirannon alapuolelle, esimerkissä 14 ja pienessä määrin esimerkissä 15, on retention, formaation ja lävistyslujuuden yhdistelmä ylivoimainen rutiili- TiO_2 :een verrattuna, kuten aikaisemmin osoitettiin kuvioden 5 - 7 suhteen olevan asianlaita.

Esimerkki 20

- 15 Menetellen osassa 1a kuvatulla tavalla voidaan valmistaa komposiittipigmenttimateriaalia, jossa hienojakoisena partikkelimuotoisena materiaalina käytetään hehkutettua savimineraalia, käyttämällä TiO_2 :n tilalla hehkutettua savimineraalia. Saa daan komposiittipigmenttituotetta, joka sisältää dispergoitunutta hehkutettua savi-mineraalia, jonka retentio paperiarkin valmistuksessa on aikaisempaa parempi.

Esimerkki 21

- Menetellen osassa 1a kuvatulla tavalla voidaan valmistaa komposiittipigmenttimateriaalia, jossa hienojakoisena partikkelimuotoisena materiaalina käytetään hienojakoista silikaa, käyttämällä TiO_2 :n tilalla hienojakoista silikaa. Saadaan komposiittipigmenttituotetta, joka sisältää dispergoitunutta hienojakoista silikaa, jonka retentio paperiarkin valmistuksessa on aikaisempaa parempi.

Esimerkki 22

- Menetellen osassa 1a kuvatulla tavalla voidaan valmistaa komposiittipigmenttimateriaalia, jossa hienojakoisena partikkelimuotoisena materiaalina käytetään hienojakoista natriumalumiinisilikaattia, käyttämällä TiO_2 :n tilalla hienojakoista natriumalumiinisilikaattia. Saadaan komposiittipigmenttituotetta, joka sisältää dispergoitunutta hienojakoista natriumalumiinisilikaattia, jonka retentio paperiarkin valmistuksessa on aikaisempaa parempi.



Patenttivaatimukset

1. Menetelmä hienojakoista partikkelimuotoista materiaalia sisältävän komposiittipigmenttimateriaalin valmistamiseksi ja käyttämiseksi, joka menetelmä käsittää vaiheet, jotka ovat:

5 (a) valmistetaan vesipitoiseen mediumiin kuituja käsittävä vesipitoinen suspensio;

(b) käsitellään vesipitoista suspensiota hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalin dispergoiduilla partikkeleilla, jotka on myös valmistettu vesipitoiseen suspensioon, saostamalla kemiallisesti vesipitoisessa mediumissa suoritettavalla saostusreaktiolla liukenemattoman valkoisen pigmenttiyhdisteen kiteitä, minkä avulla saadaan aikaan komposiittimateriaalia, joka käsittää komposiittimatriksin, joka sisältää kuituja ja valkoisen pigmenttiyhdisteen saostuneita kiteitä sekä hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalin partikkeleita matriksiin dispergoituneina ja sitoutuneina; ja (c) lisätään komposiittipigmenttimateriaali koostumukseen, joka on tarkoitettu kuitupitoisen arkkimateriaalin valmistukseen tai päällystykseen, **tunnettu siitä, että**

10 hienojakoinen partikkelimuotoinen materiaali ja kuidut saadaan erillisistä raaka-aineista ja ne yhdistetään toisiinsa komposiittipigmenttimateriaalin valmistamistarkoituksessa.

15

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu siitä, että** se ennen vaihetta (b) sisältää esisaostusvaiheen, jossa liukenematon valkoinen pigmenttiyhdiste valmistetaan vesipitoisessa mediumissa mutta läsnä ei ole hienojakoista partikkelimuotoista materiaalia.

20

3. Patenttivaatimuksen 1 tai patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, **tunnettu siitä, että** vähintään osa hienojakoisesta partikkelimuotoisesta materiaalista on uutta materiaalia, jota ei ole aikaisemmin käytetty teollisessa toiminnossa.

25 4. Patenttivaatimuksen 1, patenttivaatimuksen 2 tai patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, **tunnettu siitä, että** tämä sisältää vaiheen (c), jossa kuitupitoinen arkkimateriaali valmistetaan tai päällystetään käyttäen vaiheessa (b) valmistettua koostumusta.

5. Minkä tahansa edellisistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, **tunnettu**

30 siitä, että hienojakoinen partikkelimuotoinen materiaali on valittu TiO_2 :sta, hehkutetusta kaoliinia sisältävästä materiaalista, silikasta, natriumsilikaatista, alumiinisilikaatista, natriumalumiinisilikaatista, talkista ja muovipigmenttimateriaalista.

6. Minkä tahansa edellisistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että valkoinen pigmenttiyhdiste käsittää kalsiumkarbonaatin.
7. Minkä tahansa edellisistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaiheeseen (a) sisältyvät kuidut käsittävät neitseellisestä selluloosamassasta peräisin olevia uusia kuituja ja/tai hylystä tai keräyspaperista peräisin olevia kuituja.
8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaiheeseen (a) sisältyvät kuidut käsittävät kuituja, joita on jauhatettu huomattavan fibrilloitumisen tuottamiseksi, ja kuitujen freeness-arvo on 300 CSF tai tätä pienempi.
9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaiheeseen (a) sisältyvät kuidut käsittävät kuituja, joille on suoritettu kokoluokituskäsittely nollakuitujakeen erottamiseksi tämän käyttämiseksi menetelmän vaiheessa (a).
10. Minkä tahansa edellisistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaiheeseen (a) sisältyvistä kuiduista vähintään yksi painoprosentti on nollakuitua, joka TAPPI:n standardissa T261 cm-90 määritellyllä tavalla läpäisee pyöreän reiän, jonka halkaisija on 76 μm .
11. Minkä tahansa edellisistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että saostusreaktio suoritetaan panosreaktorissa, ja siitä, että sen vesipitoisen suspension, jossa saostusreaktio suoritetaan, sisältämät kiintoaineet, jotka ovat muita kuin niitä kiintoaineita, joiden on määrä kulua reagenssina valkoisen pigmenttiyhdisteen muodostamiseksi saostusreaktion avulla, muodostavat 0,1 - 20 paino-% suspensiosta.
12. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 10 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että menetelmää käytetään jatkuvatoimisena tai puolijatkuvatoimisena menetelmänä, ja siitä, että vaiheeseen (a) sisältyvän vesipitoisen suspension kiintoainepitoisuus, jotka kiintoaineet ovat muita kuin menetelmässä kuluvia kiintoaineita, on alueella 20 - 50 paino-%.
13. Minkä tahansa edellisistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vesipitoista suspensiota sekoitetaan mekaanisesti ennen saostusreaktiota ja tämän aikana.
14. Minkä tahansa edellisistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että siinä vesipitoisessa mediumissa, josta vaiheessa (a) käytettävä vesipitoinen

medium valmistetaan, suoritetaan vähintään yksi esisaostusreaktio ennen kuin tässä on läsnä hienojakoista partikkelimuotoista materiaalia.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hienojakoinen partikkelimuotoinen materiaali lisätään vesipitoiseen suspensioon useina annoksina ja kunkin tällaisen lisäyksen jälkeen seuraa saostusreaktiovaihe.
16. Komposiittimateriaali, joka on tarkoitettu käytettäväksi pigmenttimateriaalina paperin valmistuksessa tai paperin päällystyksessä, joka komposiittimateriaali käsittää komposiittimatriksin, joka sisältää kuituja ja liukenemattoman valkoisen pigmenttiyhdisteen saostettuja kiteitä sekä hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalin partikkeleita, jotka ovat jotakin muuta kuin kyseisiä saostettuja kiteitä, matriksiin dispergoituneina ja sitoutuneina, ja komposiittimateriaali on tuote, joka on saatu käsittelemällä vesipitoista suspensiota, joka sisältää hienojakoisen partikkelimuotoisen materiaalin dispergoituja partikkeleita sekä myös kuituja, saostamalla suspensiossa kemiallisesti valkoista pigmenttiyhdistettä.
17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen komposiittimateriaali, **tunnettu** siitä, että kuidut käsittävät vähintään osaksi paperimassasta saatuja uusia selluloosakuituja, ja kuidut muodostavat kuivapainon perusteella vähintään 10 painoprosenttia komposiittimateriaalista, ja siitä, että hienojakoinen partikkelimuotoinen materiaali käsittää TiO_2 :ta.



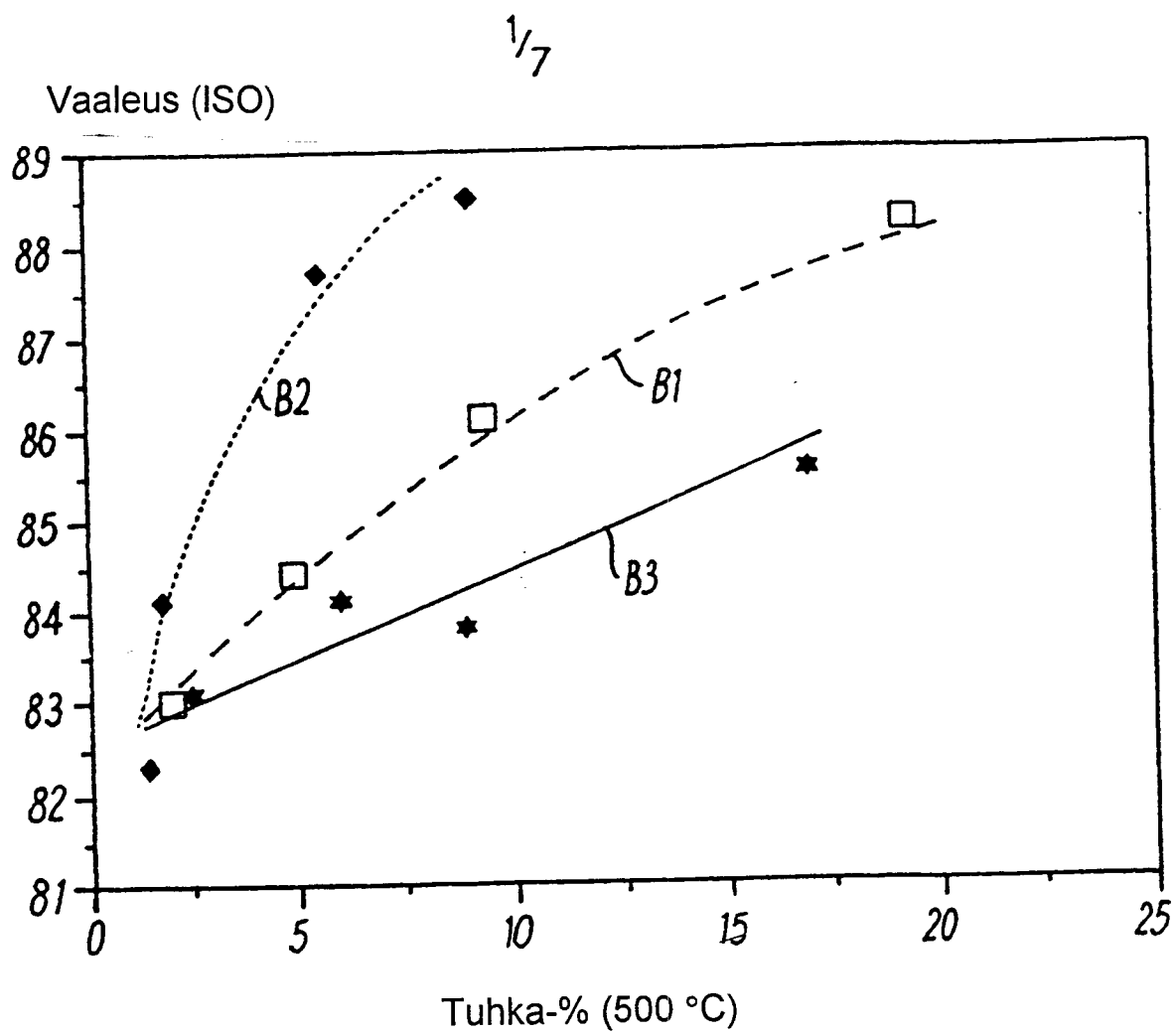


Fig. 1

24.11.00 0000004

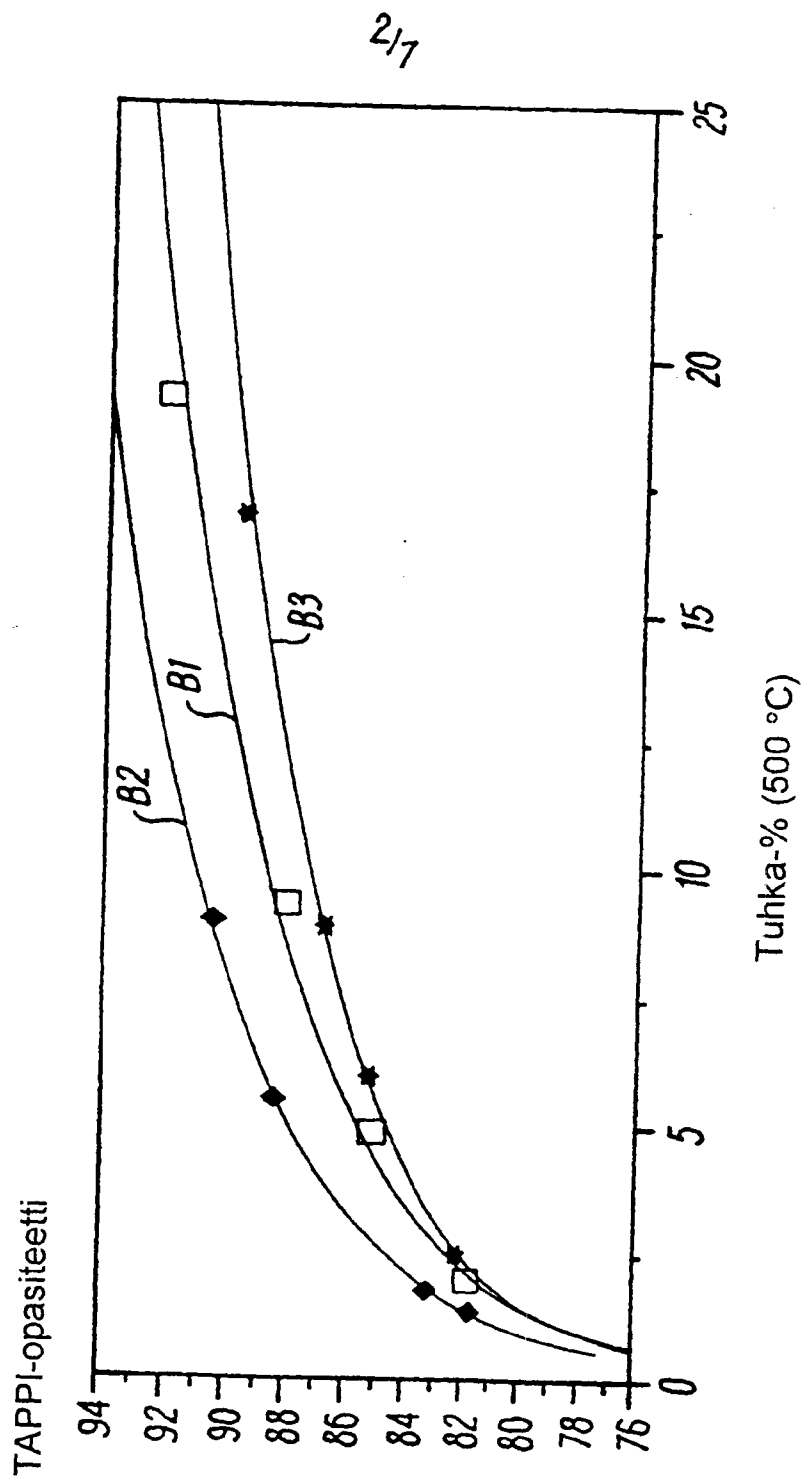


Fig. 2

34.11.00 00000000

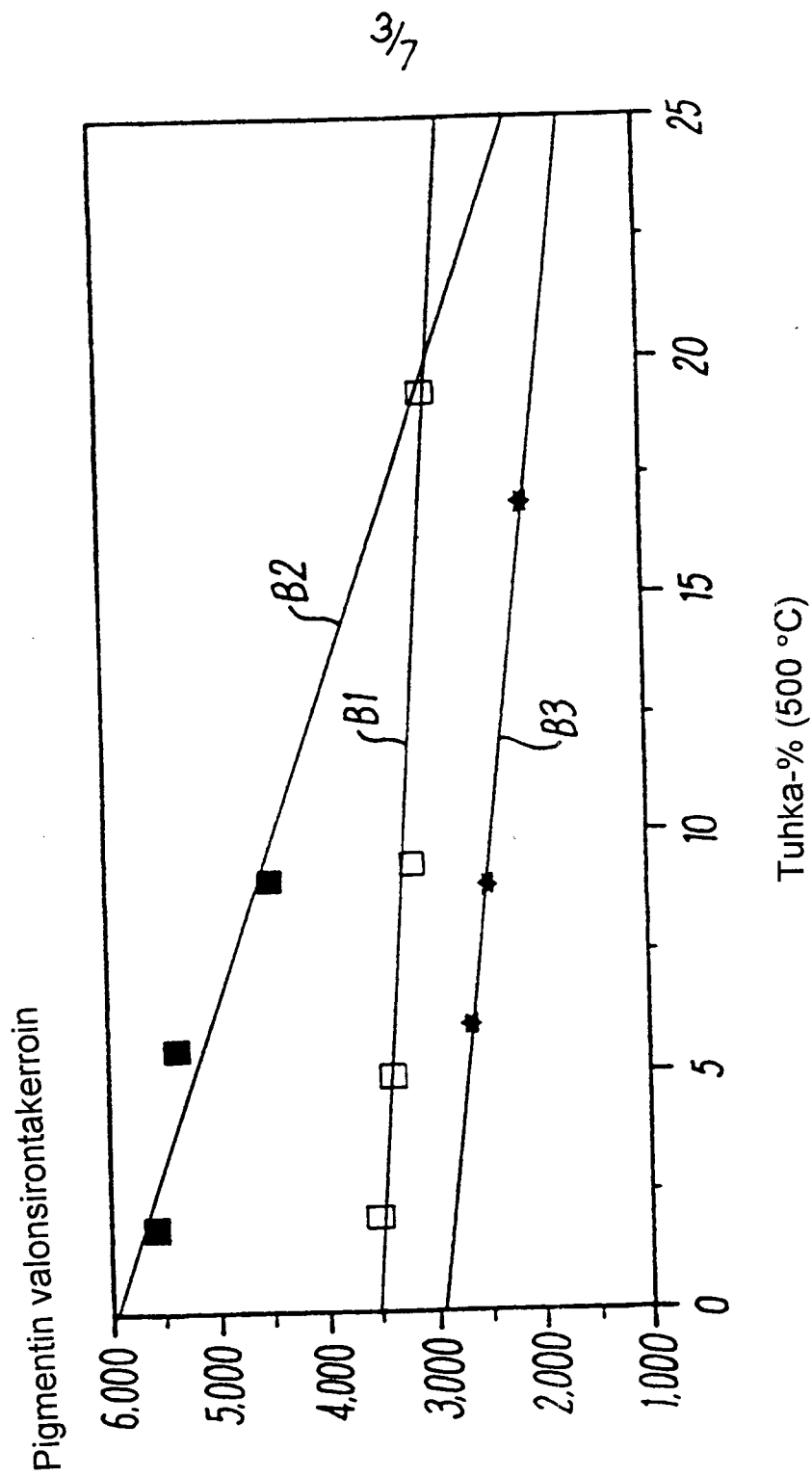
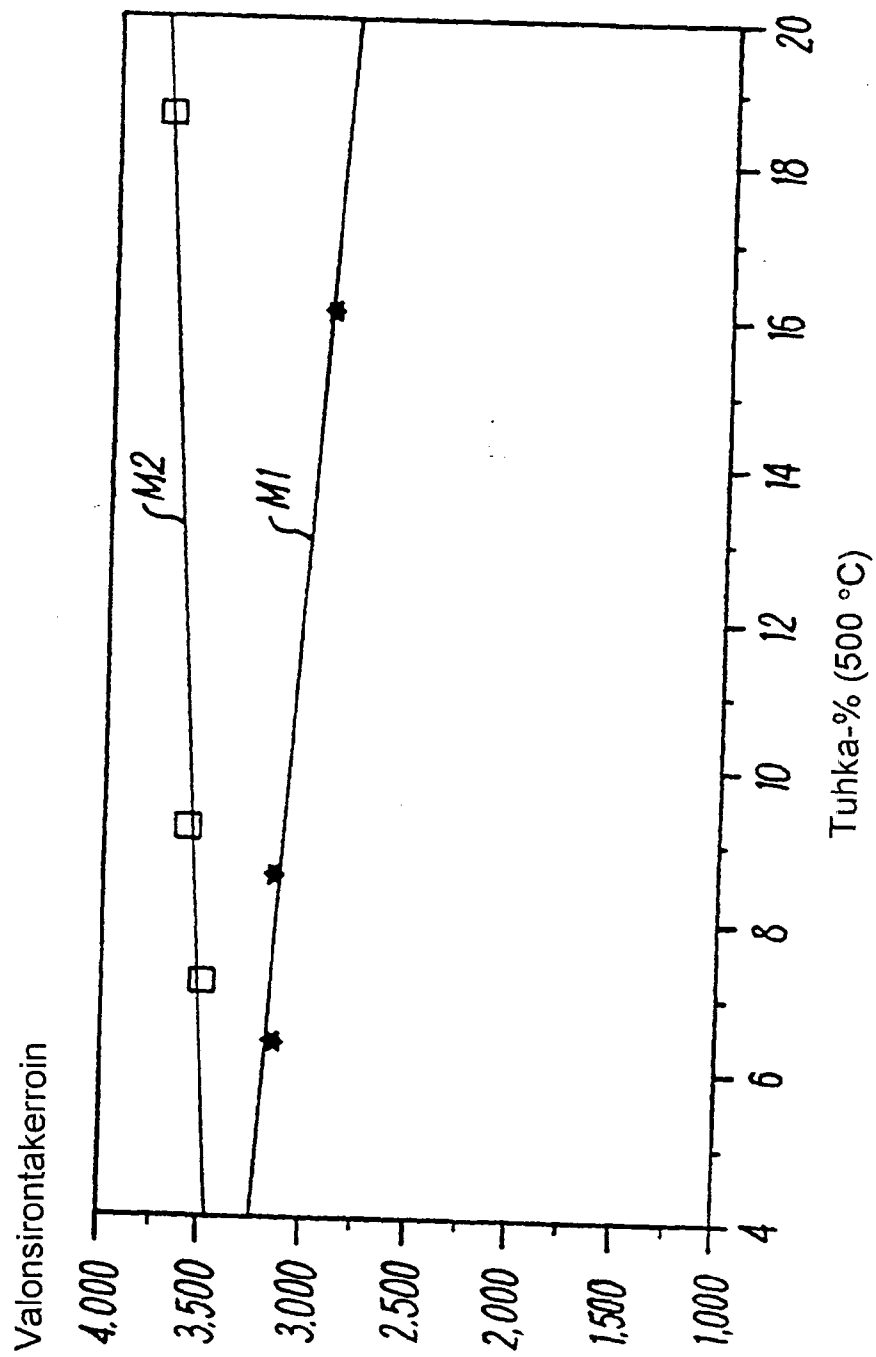


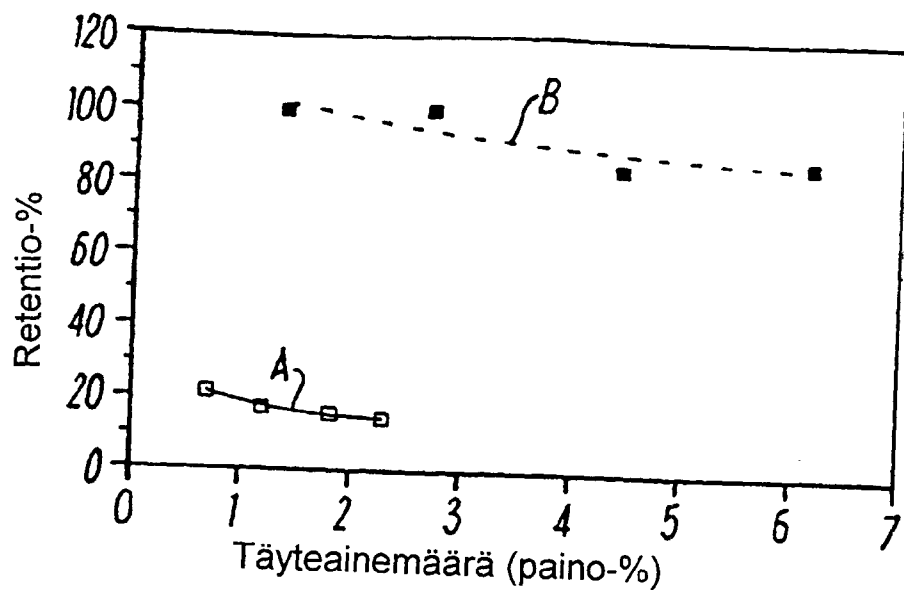
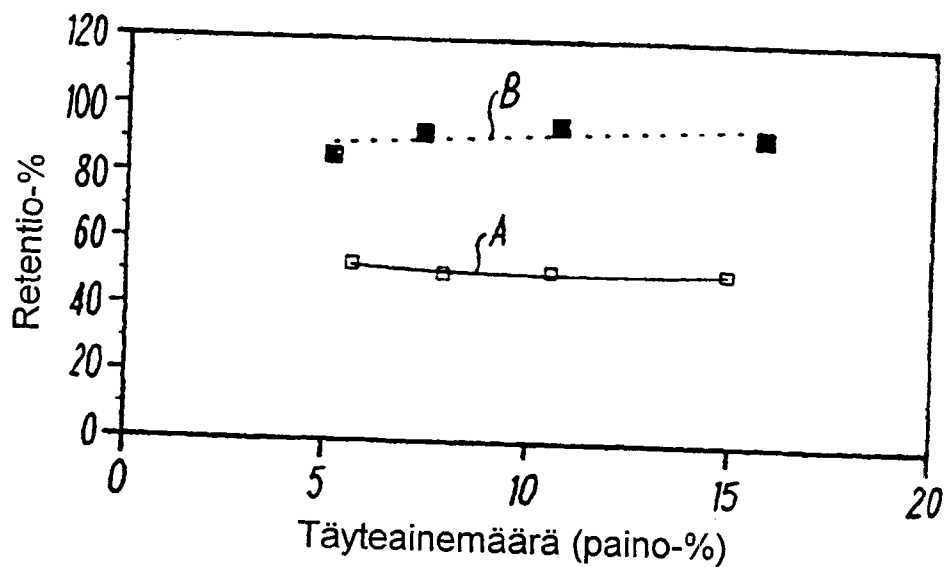
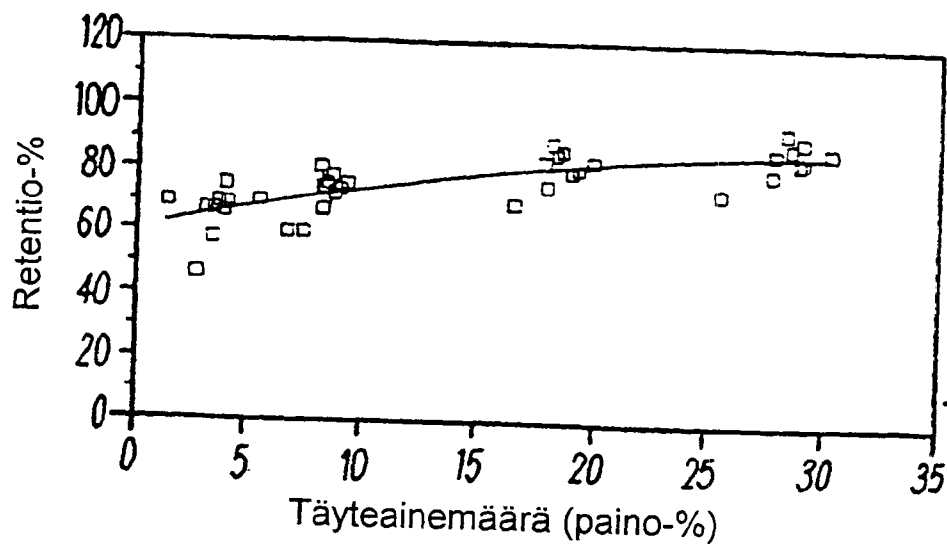
Fig. 3

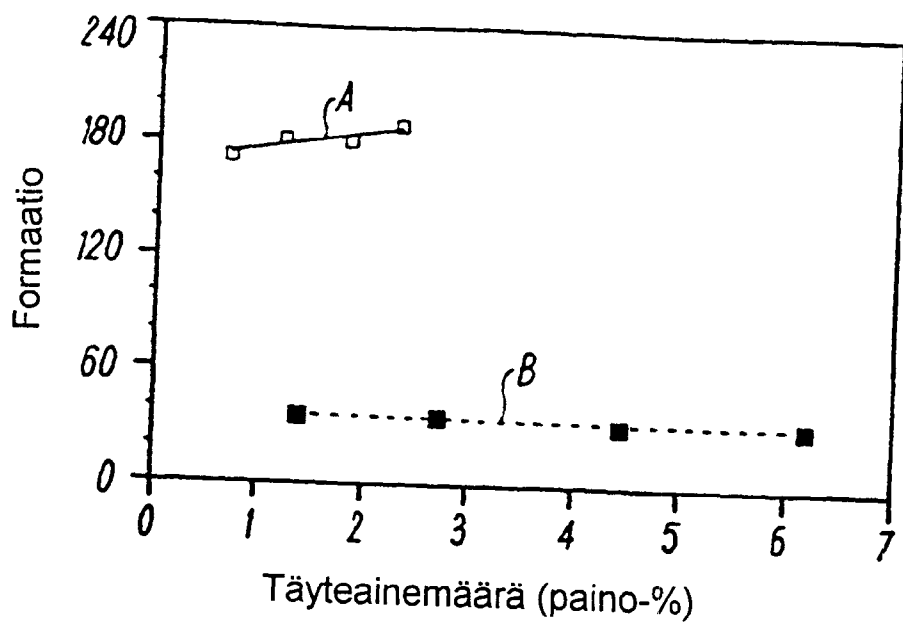
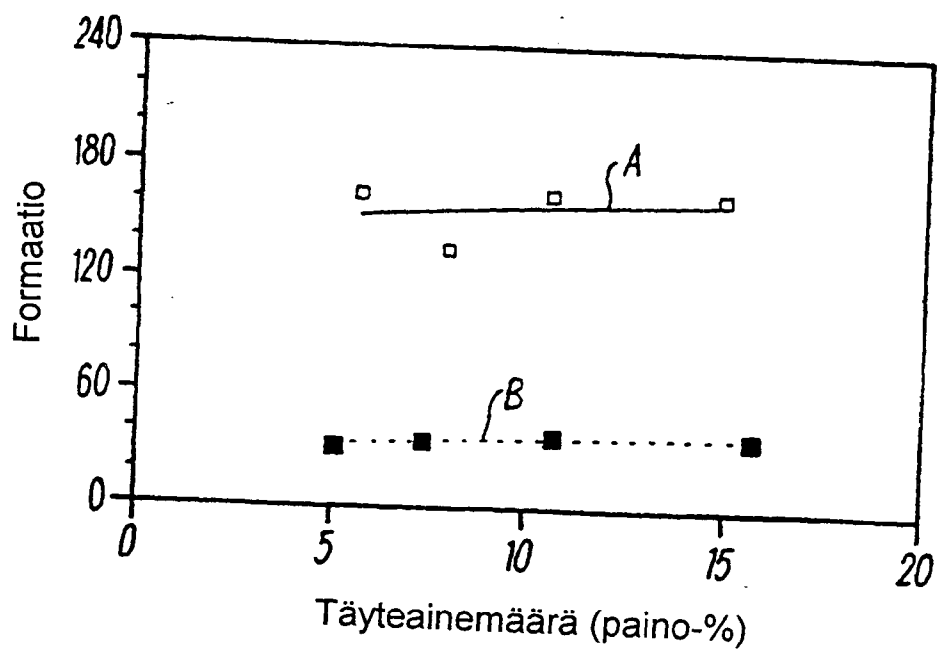
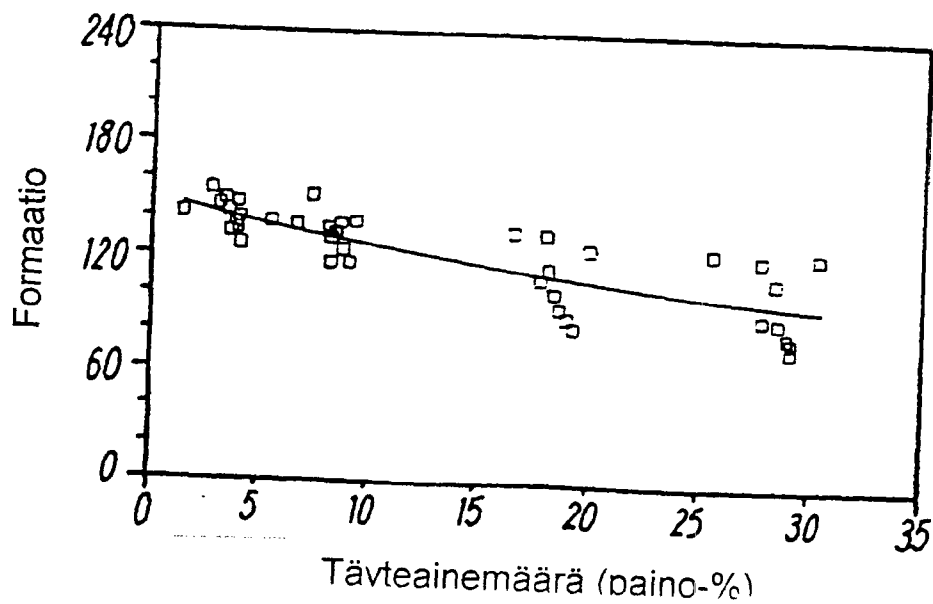
24.11.00 00:08:04



4/7

Fig 4

Fie.5(a)Fie.5(b)Fie.5(c)

**FIE 6(a)****FIE 6(b)****FIE 6(c)**

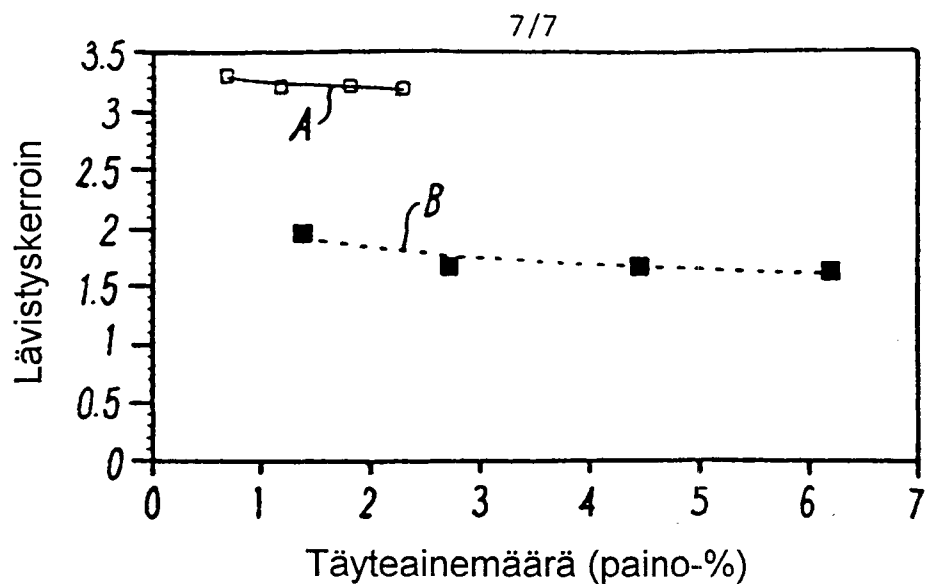


Fig. 7(a)

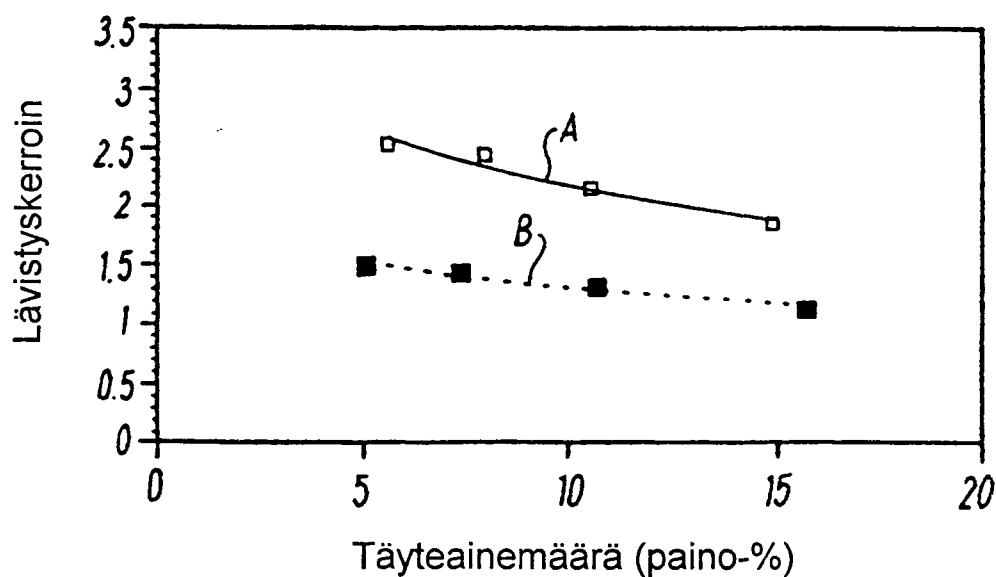


Fig. 7(b)

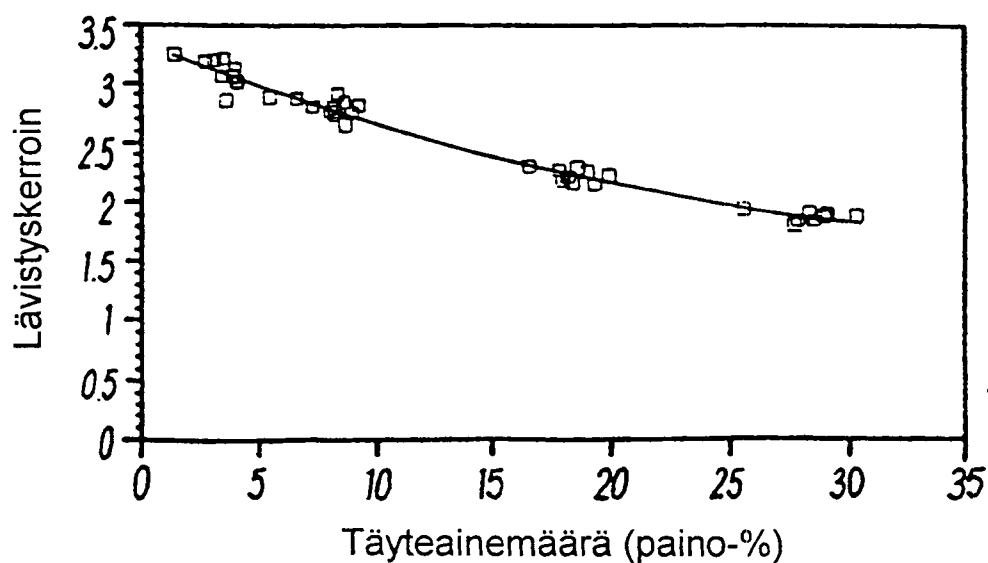


Fig. 7(c)