



FI000123224B

(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT

(10) **FI 123224 B**

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

31.12.2012

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

D21H 17/68 (2006.01)

D21H 17/69 (2006.01)

D21H 21/54 (2006.01)

SUOMI – FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(21) Patentihakemus - Patentansökning

20106168

(22) Saapumispäivä - Ankomstdag

05.11.2010

(24) Tekemispäivä - Ingivningsdag

05.11.2010

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

06.05.2012

(73) Haltija - Innehavare

1 •Nordkalk Oy Ab, Skräbbölevägen 18, 21600 PARGAS, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Virtanen, Pentti, Valkeakoski, SUOMI - FINLAND, (FI)

2 •SAASTAMOINEN, Sakari, HÄMEENLINNA, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud

Seppo Laine Oy, Itämerenkatu 3 B, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Kuitutuote ja menetelmä sen valmistamiseksi
Fiberprodukt och förfarande för dess framställning

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US 5082887 A, US 4851048 A, FI 20085227 A

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Esillä oleva keksintö koskee kuitutuotetta, joka sisältää sellu- tai puukuitua, jossa kuitujen väleihin ja fibrilleihin on kiinnitetty täyteainepartikkeleita, joista osa koostuu kemiallisesti strukturoiduista kaoliiniagglomeraateista tai -granuleista, ja osa vastaavasta oksidista tai hydroksidista hiilidioksidin avulla muodostetusta karbonaatista. Keksintö koskee myös tällaisen kuitutuotteen valmistusmenetelmää.

Föreliggande uppfinning avser en fiberprodukt, som innehåller sellulosa- eller träfibrer, där fyllnadsämnespartiklar har fästs i fibrenas mellanrum och i fibrillerna, varav en del består av kemiskt strukturerade kaolinagglomerat eller -granuler, och en del av karbonat, som bildats ur motsvarande oxid eller hydroxid med hjälp av koldioxid. Uppfinningen avser även ett framställningsförfarande för en sådan produkt.

KUITUTUOTE JA MENETelmä SEN VALMISTAMISEKSI

Keksinnön ala

- 5 Esillä oleva keksintö koskee kuitutuotetta, joka sisältää sellu- tai puukuitua, sekä tämän tuotteen valmistusmenetelmää, jossa täyteainepartikkeleita on kiinnitetty sellu- tai puukuitujen väliin sekä fibrilleihin, minkä jälkeen kuitumassasta on tuotettu paperia tai kartonkia.

Tunnetun tekniikan kuvaus

10

- Paperin ja kartonginvalmistuksessa käytettävät täyteaineet tai pigmentit ovat tyypillisesti pienempiä kuin 5 µm keskimääräiseltä partikkelikooltaan ja ne ovat vaaleita väriltään. Tyypillisimpiä täyteaineita ovat kaoliinit, talkit, jauhettu kalsiumkarbonaatti ja saostettu kalsiumkarbonaatti. Lisäksi on kalliimpia niin sanottuja erikoispigmenttejä, kuten saostetut
- 15 alumiinisilikaatit, satiinin valkoinen ja titaanidioksidi. Tarkka rajanveto täyteaineiden ja päällystyspigmenttien välillä on hankalaa, mutta karkeasti voidaan sanoa, että täyteaineet ovat kooltaan karkeampia kuin päällystyksessä käytettävät pigmentit. Optimaalinen partikkelikoko tavallisimmille täyteaineille ja päällystyspigmenteille valonsironnan maksimoinnin kannalta olisi 0,4 – 0,5 µm. Tyypillisesti päällystyspigmentit ovat 0,5 – 1 µm ja täyte-
- 20 aineet 1,5 – 4 µm keskimääräiseltä partikkelikooltaan.

- Paperi- ja kartonkituotteiden valmistuksessa tavanomaisesti käytettävien täyteaineiden ongelmana on, että ne heikentävät lopullista tuotetta. Erityisesti suuria täyteainepitoisuuksia omaavat paperilaadut, kuten kopiopaperit ja tietyt aikakauslehtipaperit, tarvitsisivat
- 25 yleisesti parempaa jäykkyyttä verrattuna nykytilanteeseen. Jäykkyyden tarvetta myös korostaa paperin- ja kartonginvalmistuksen pyrkimys kevyempiin neliöpainoihin. Paperin jäykkyys yleensä heikkenee sitä mukaa, mitä enemmän täyteainetta on paperissa tai jos neliöpainoa alennetaan. Tämä jäykkyyden pienentyminen yhdessä lujuuden pienentymisen kanssa ovatkin merkittävimpiä laatuongelmia täyteaineiden käytössä painopapereissa. Tä-
- 30 mä ongelma on perinteisesti ratkaistu joko lisäämällä erillistä lujuutta lisäävää lisäainetta tai vähentämällä täyteaineen määrää. Sellun hinnan ja ominaisuuksien vuoksi tämä ei kuitenkaan ole kannattavaa.

- Yleisin paperin- ja kartonginvalmistuksessa täyteaineena käytettävä savimineraali on kaoliini, joka koostuu pääosin kaoliniitista. Kaoliinimineraalilla on kaksikerroksinen, levymäinen rakenne, jossa on tetrahedraalinen piidioksidikerros ja oktahedraalinen alumiinioksidikerros. Kerrokset liittyvät toisiinsa happiatomeilla. Kaoliinin pinnan silanoliryhmien
- 5 vuoksi kaoliinimineraalin pinnat ovat veteen liettäessä negatiivisesti varautuneet ja reumat positiivisesti varautuneet. Kaoliinia voidaan valmistaa kuiva- tai märkämenetelmällä, joista märkämenetelmässä voidaan kemiallisesti eri prosessivaiheissa vaikuttaa kaoliinin lopulliseen vaaleuteen enemmän. Tavallisimmat kaupalliset kaoliinilaadut ovat vesipesty, delaminoidut, kalsinoidut ja kemiallisesti strukturoidut kaoliinit. Vesipesty usein sisältää
- 10 useita kaoliinilevyjä pinnoistaan toisiinsa kiinnittyneinä. Delaminoiduissa laaduissa on jauhamalla erotettu kaoliinipintoja pienemmiksi ryhmiksi ja yksittäisiksi kaoliinilevyiksi. Kalsinoidut kaoliinit valmistetaan antamalla sopivan pienen partikkelikokojakauman omaavien kaoliinilevyjen osittain sulaa toisiinsa kiinni noin 1000 °C lämpötilassa. Yli 450 °C lämpötilassa alkaa kaoliinikiteiden rakenne muuttua. Metakaoliiniksi sanotaan noin 500
- 15 – 800 °C lämpötilassa kuumennettuja kaoliinikiteitä. Metakaoliinin ja kalsinoidun kaoliinin edut näkyvät erityisesti vaaleuden ja opasiteetin parantumisena verrattuna vesipestyihin ja delaminoituihin kaoliineihin. Tämä perustuu siihen, että kaoliinilevyjen välissä kalsinoidussa kaoliinissa on ilma-kaoliinirajapintoja, jotka sirottavat valoa tehokkaasti. Strukturoitujen kaoliinien rakenteeseen muodostuneet huokokset auttavat lisäksi painovärin asettumisessa. Samojen rajapintojen muodostamiseen perustuu kemiallisesti strukturoitujen
- 20 kaoliinien valmistus, mutta tässä tapauksessa rajapinnat saadaan kemiallisesti sidottua toisiinsa – ei korkeiden lämpötilojen avulla. Kemiallisesti strukturoitujen kaoliinien valonsiirontakyky on tavallisesti delaminoitujen ja kalsinoitujen kaoliinien välissä.
- 25 Kaoliinin, niin kuin muidenkin täyteaineiden, käytön suurin haittapuoli on paperi- tai kartonkirakenteen lujuuden heikentyminen korvattaessa erityisesti kemiallista massaa täyteaineella. Tämä johtuu siitä, että täyteaineet estävät kuitujen välisten vetysidosten muodostumista kiinnittymällä kuitujen pintaan.
- 30 FI-julkaisussa 20020566 on osoitettu, että käyttämällä keskimääräiseltä partikkelikooltaan isompia kuin 5 mikrometrin strukturoituja täyteaineagglomeraatteja saavutetaan samalla täyteaineepitoisuudella parempi kuituverkoston lujuus kuin normaaleilla alle 5 mikrometrin täyteaineilla saavutetaan. FI-julkaisussa 20085227 on edelleen osoitettu, että parantamalla

yli 5 mikrometrin täyteaineagglomeraattien pintojen vetysidosten muodostamiskykyä saavutetaan vielä lisää parannusta kuituverkoston lujuudessa ja jäykkyydessä.

5 Näin on saatu täyteainepartikkeleita, jotka kokoluokaltaan ovat juuri sopivia täyttääkseen sellukuitujen väliin jäävät aukot. Näin kuitutuotteelle on saavuttu tarvittava lujuus samalla kun osa sellusta on saatu korvattua. Yleisesti, tunnetussa tekniikassa, lujuuden saavuttaminen on kuitenkin riittänyt. Toinen täyteaineiden ja lisäaineiden tarkoitus on kuitenkin retentio, jonka parantaminen samassa yhteydessä, kun tuotteen lujuutta parannetaan, on hyvin vaikeaa.

10

Paperin tai kartongin valmistuksessa muodostetaan tunnetusti paperi- tai kartonkituote poistamalla vettä kiintoainesulpusta. Vesi on määrältään selvästi suurin raaka-aine, joka pyritään poistamaan mahdollisimman nopeasti viira-, puristus- ja kuivatusosilla lopputuotteesta. Vedenpoisto on eräs tärkeimmistä paperinvalmistuksen taloudellisuuteen vaikuttavista tekijöistä, johon pyritään kemiallisesti vaikuttamaan muun muassa erilaisilla flokkulanteilla ja koagulanteilla. Mekaanisesti vedenpoistoon pyritään vaikuttamaan viira-, puristin- ja kuivatusosilla. Tehokkaammasta vedenpoistosta seuraa myös kuivatusenergiämäärän tarpeen väheneminen kuivatusosalla.

15

20 Erilaiset täyteaineet myös sitovat vettä itseensä vähemmän kuin kuitu, mikä puolestaan edesauttaa niiden käytön taloudellista etua nopeutuneen vedenpoiston ansiosta. Pienempi vedensitomiskyky näkyy viira-, puristin- ja kuivatusosalla nopeampana vedenpoistona ja siten pienempinä energiakustannuksina kuivatuksessa, käytettäessä täyteainetta.

25

Täyteaineet ja kuidut ovat yleensä anionisia varaukseltaan. Sen vuoksi täyteaineretention parantamiseksi on yleensä tuotava kationista varausta ionien tai polymeerien muodossa kuitumassaan täyteaineen kiinnittämiseksi kuituverkostoon. Painopapereissa täyteainepitoisuudet ovat noin 30 % kuivasta kuidusta laskettuna. Retentio voidaan jakaa mekaaniseen ja kemialliseen, joista kemiallinen on ehdottomasti merkityksellisempi. Mekaaninen retentio on merkityksellisempi korkean neliöpainon kartongeilla.

30

Lujuuden ja jäykkyyden pienentyminen paperi- tai kartonkituotteessa korvattaessa kuitua täyteaineella johtuu pääosin siitä, että täyteaineet heikentävät kuitujen välisten vetysidosten muodostumista, koska täyteaineiden pinta ei muodosta vetysidoksia. Nykyään täyteaine

lisätään suoraan kuitusulpun sekaan. Viiraosalla vain osa lisätystä täyteaineesta kiinnittyy valmiiseen paperi- tai kartonkirainaan. Loput täyteaineesta kulkee kiertovesijärjestelmän kautta lopulta osaksi valmista paperi- tai kartonkirakennetta, mutta tällöin erilaisten ajettavuusongelmien riskit ovat kasvaneet johtuen pääosin erilaisten hydrofobisten aineiden tarttumisesta kiertovesijärjestelmän täyteaineisiin. Tästä johtuvat ajettavuusongelmat tavallisesti ilmenevät paperi- tai kartonkikoneella esimerkiksi viirojen ja huopien likaantumisina, katkoina. Osa kiertovesijärjestelmän täyteaineesta kuormittaa myös lopulta jätevedenkäsittelylaitosta, koska se ei koskaan kaikki kulkeudu valmiin paperin tai kartongin mukana prosessista ulos.

10

Näin ollen, olisi tarve kuitutuotteelle, jossa oleva täyteaine kiinnittyisi tehokkaammin kuituun ja samalla antaisi tuotteelle edulliset, mieluiten tunnettuihin ratkaisuihin verrattuna entisestään parannetut, lujuusominaisuudet.

15 **Keksinnön lyhyt kuvaus**

Esillä olevan keksinnön eräänä tavoitteena on aikaansaada uusi paperi- tai kartonkituote, jolla on korkea lujuus ja korkea opasiteetti.

20 Erityisesti esillä olevan keksinnön eräänä tavoitteena on aikaansaada uusi paperi- tai kartonkituote, joka sisältää täyteaineena kuitujen väleihin kiinnittyviä granuleita, sekä fibrilleihin kiinnittyviä karbonaatteja.

Tavoitteena esillä olevassa keksinnössä on hyödyntää vesipohjaista karbonaattipitoista suolakoostumusta paperi- ja kartonkituotteiden valmistuksessa strukturoidun kaoliinin liettämiseen. Täten varmistetaan mahdollisimman nopea vedenpoisto ja korkea viirarentio viiraosalla sekä tiettyjen paperin ja kartongin laatuominaisuuksien parantuminen. Kaoliinilevyjen liittämiseen voidaan käyttää sideaineena muun muassa latekseja, joiden avulla kaoliinilevyt ja –pinot saadaan liitettyä toisiinsa granuleiksi tai agglomeraateiksi kaoliinilietteestä sekoitustekniikan tai spraykuivauksen avulla. Tarkoituksena on aikaansaada keskimääräiseltä partikkelikooltaan yli 5 mikrometrin strukturoitua kaoliinia. Näin kuivattua strukturoitua kaoliinia voidaan vielä uunissa kuumentamalla muuttaa kalsinoiduksi kaoliiniksi tai metakaoliiniksi. Parannusta aikaansaadaan käyttämällä keksinnön mukaista vesipohjaisella liuoksella lietettyä strukturoitua kaoliinia paperin- tai kartonginvalmistuksessa,

jolloin viiraosalla hyödynnetään nopeampaa vedenpoistoa ja korkeampaa retentiota. Vesi-
pohjaiseen suolakoostumukseen valmistetusta kaoliinilietteestä saostetaan karbonaatti-
täyteainetta kuiturakenteeseen pH:n, paineen tai lämpötilan noston avulla edullisimmin
viiraosan loppupäässä ja/tai puristinosan jälkeen. Tavoitteena on saada haluttu määrä ja
5 jakauma saostettua karbonaattitäyteainetta kuiturakenteen lumeniin ja fibrilleihin, jolloin
strukturoidun kaoliinin jäykkyyttä heikentävää vaikutusta voidaan ehkäistä. Samalla syn-
tyvä karbonaattitäyteaine lisää pelkällä strukturoidulla kaoliinilla saavutettavaa vaaleutta,
opasiteettia ja painettavuutta. Ihanteellisessa paperi- tai kartonkirakenteessa syntynyt kar-
bonaattitäyteaine olisi kuitujen fibrilleissä lisäämässä muun muassa jäykkyyttä, ja struktu-
10 roitu kaoliini olisi kuituverkoston koloissa, jolloin täyteaineen kuitujen välisten vetysidos-
ten muodostumisen estymisestä johtuva kuituverkoston lujuuden ja jäykkyyden heikkene-
minen olisi pienempää kuin käytettäessä keskimääräiseltä partikkelikooltaan pienempiä
kuin 5 mikrometrin täyteaineita tai pigmenttejä.

15 Esillä oleva keksintö koskee täten kuitutuotetta, joka sisältää sellu- tai puukuitua, joka tuo-
te edullisesti on paperia tai kartonkia, sekä tämän tuotteen valmistusmenetelmää, jossa
täyteainepartikkeleita on kiinnitetty sellu- tai puukuitujen väliin sekä fibrilleihin, minkä
jälkeen kuitumassasta on tuotettu mainittua paperia tai kartonkia.

20 Täsmällisemmin sanottuna esillä olevan keksinnön mukaiselle kuitutuotteelle on tunnus-
omaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

Keksinnön mukaiselle kuitutuotteen valmistusmenetelmälle on puolestaan tunnusomaista
se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 10 tunnusmerkkiosassa.

25 Esillä oleva keksintö on monitoiminen ja parantaa useita eri ominaisuuksia: sekä paperin ja
kartongin laatuominaisuuksia että valmistusprosessin taloudellista toimintaa. Yhdistämällä
sopivaa kokoa olevat karbonaatit sopivaa kokoa oleviin strukturoidun kaoliinin partikke-
leihin, keksintö muun muassa mahdollistaa sen, että saadaan parannettua vaaleutta, opasi-
30 teettia ja painettavuutta samalla kun voidaan nopeuttaa vedenpoistoa ja parantaa retentiota
viiraosalla. Lisäetuna kaoliinin käytöstä on lisäksi saostetun karbonaattitäyteaineen kuitu-
rakenteelle antaman jäykkyyden, opasiteetin, vaaleuden ja painettavuuden edelleen paran-
tava vaikutus. Samalla osa lopputuotteen kuidusta on saatu korvattua täyteaineella ilman
lujuusominaisuuksien heikkenemistä.

Keksinnön edullisten suoritusmuotojen yksityiskohtainen kuvaus

5 Esillä oleva keksintö koskee kuitutuotetta, joka sisältää sellu- tai puukuitua, jossa kuitujen väliin ja fibrilleihin on kiinnitetty täyteainepartikkeleita, joista osa koostuu strukturoidusta, kaoliinin, metakaoliinin tai kalsinoidun kaoliinin agglomeraateista tai granuleista, ja osa hiilihapon suoloista tai estereistä tai näiden yhdistelmästä, edullisesti karbonaatin eri olo-

10 Tällä keksinnöllä osoitetaan, että käytettäessä vesipohjaista suolakoostumusta strukturoidun kaoliinilietteen valmistamiseen ja nostamalla tällä koostumuksella laimennetun paperi- tai kartonkimassan pH:ta emäksellä ja/tai nostamalla lämpötilaa, mahdollisesti samanaikaisesti massan kiintoainepitoisuutta nostettaessa, saadaan saostettua karbonaattitäyteainetta paperi- tai kartonkirakenteeseen. Tämä saostettu karbonaattitäyteaine vaikuttaa
15 myönteisesti paperi- tai kartonkituotteen vaaleuteen, opasiteettiin, painettavuuteen (painovärin absorptio-ominaisuuksiin), paksuuteen ja jäykkyyteen.

Strukturoituja kaoliinipartikkeleita voi olla tuotteessa jopa 25 paino-% kuiva-aineesta, vähintään 5 paino-% kuidusta. Ne ovat olennaisesti pallonmuotoisia ja kooltaan $> 5 \mu\text{m}$,
20 edullisesti $10 - 40 \mu\text{m}$, edullisemmin $20 - 40 \mu\text{m}$. Ne ovat kemiallisesti strukturoituja kaoliiniagglomeraatteja tai -granuleita, jotka valinnaisesti on käsitelty siten, että niiden osa, edullisesti pinta, on kalsinoitunut tai muuttunut metakaoliiniksi. Täyteaineen kaoliini on edullisesti delaminoitua, vesipestyä, kuivaluokiteltua tai käsitelty kahden tai useamman mainitun käsittelymenetelmän avulla.

25 Karbonaattia on puolestaan tuotteessa ainakin 0,01 paino-% kuiva-aineesta, esimerkiksi 0,01 – 5 paino-%, erityisesti 0,01 – 3 paino-%. Hiilihapon suolat ovat normaalipaineessa karbonaatti- tai bikarbonaattisuoloja, edullisesti bikarbonaattia ja kolloidista karbonaattia. Ne voivat olla keskimääräiseltä partikkelikooltaan $< 0,3 \text{ nm}$, sopivimmin $< 0,1 \text{ nm}$.

30 ”Kolloidisella karbonaattipartikkelilla” tarkoitetaan esillä olevassa hakemuksessa karbonaatteja, joilla on pieni keskimääräinen partikkelikoko, joka on alle 300 nm, edullisesti alle 100 nm.

Hiilihapon suolat tai esterit on edullisesti muodostettu vastaavasta oksidista tai hydroksidista ja ne ovat epäorgaanista tai orgaanista suolaa tai useamman suolan komposiittia tai seosta, sopivimmin kalsium- tai magnesiumsuolaa tai näiden seosta.

- 5 Keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukaan täyteainepartikkelit on kiinnitetty toisiinsa sekä kuituihin sideaineella, joka edullisesti on lateksia, piidioksidia, alunaa tai aldehydiä tai näiden seosta, sopivimmin määrässä 0,5 – 50 paino-%.

10 Tuote voi edelleen sisältää muita retentioaineita tai flokkaavia tai koaguloivia mikropartikkeleita tai näiden seosta, edullisesti ainakin mikropartikkeleita, sopivimmin yhdessä tavanomaisten retentioaineiden kanssa.

15 Retentioaineina keksinnössä toimivat erilaiset synteettiset ja luonnon polymeerit. Luonnon polymeerejä kutsutaan yleisesti polysakkarideiksi. Näistä mainittakoon esimerkkinä tärkkelys, joka on kaikkein yleisimmin käytetty luonnon polymeeri paperin ja kartongin valmistuksessa, mikäli kuituja ei oteta huomioon. Synteettisistä polymeereistä mainittakoon polyakryyliamidit. Erityisesti polymeeri valitaan joukosta polyakryyliamidi, polyetyleenimini, tärkkelys, polydadmac, polyakryyliamidi, polyamiini, tärkkelyspohjainen koagulantti, jokin edellisten kopolymeeri tai kahden tai useamman tällaisen polymeerin tai kopolymeerin seos. Sopivimmin polymeeri on polydadmac, polyamiini, polyakryyliamidi tai näistä kahden tai useamman kopolymeeri

20

25 Epäorgaanisia nk. mikropartikkeleita käytetään edullisesti yhdessä näiden polymeeristen retentioaineiden kanssa vedenpoiston, retention ja formaation parantamiseen. Näistä epäorgaanisista mikropartikkeleista kolloidinen piidioksidi (polypiihappo, piidioksidi sooli, mikrogeeli jne.) ja bentoniitti soveltuvat erityisen hyvin tähän tarkoitukseen. Muita vaihtoehtoja ovat muut bentoniitteja tai piidioksidgeja sisältävät soolit, geelit, mikrogeelit, piihapot ja polypiihapot tai näiden seokset.

30 Tuote voi myös sisältää yhtä tai useampaa sinänsä tunnettua kemikaalia, jotka on valittu joukosta alumiiniyhdisteet, massaliimat, pintaliimat, limantorjunta-aineet, väriaineet, tärkkelykset, optiset kirkasteet, dispergointiaineet, vaahdonestoaineet, muovipigmentit sekä tavanomaiset täyteaineet ja päällystysaineet.

Esillä oleva keksintö koskee myös tällaisen kuitutuotteen valmistusmenetelmää, jossa

- lisätään oksidia tai hydroksidia hydroksidilietteeksi vesipohjaiseen liuokseen ja lasketaan liuoksen pH alueelle 6,0 – 8,3 johtamalla hiilidioksidia liuokseen siten, että hiilidioksidista ja hydroksidilietteestä muodostettujen hiilihapon suolojen pitoisuus on vähintään 0,01 % koko liuoksen kiintoaineen painosta laskettuna, jolloin muodostuu suolakoostumus,
- lietetään kaoliinilevyjä tai -pinoja tai molempia yhdessä sideaineen kanssa veteen, jolloin muodostuu kaoliinikoostumus,
- tuotetaan kaoliinilevyistä tai -pinoista tai molemmista muodostuvasta ja sideainetta sisältävästä kaoliinikoostumuksesta kaoliinipisaroita spraykuivaajassa, jolloin myös veden ylimäärä haihtuu pois, jolloin muodostuu strukturoituja kaoliinipartikkeleita, tai muodostetaan nämä strukturoidut kaoliinipartikkelit sekoitustekniikan avulla lietteenä edellä kuvatussa suolakoostumuksessa tai sen liuenneessa osassa sideaineen kanssa olevista kaoliinilevyistä tai -pinoista tai molemmista,
- valinnaisesti sekoitetaan spraykuivatut strukturoidut kaoliinipartikkelit edellä kuvattuun suolakoostumukseen tai sen liuenneeseen osaan,
- sekoitetaan muodostuneet strukturoidut kaoliinipartikkelit yhdessä suolakoostumuksen tai sen liuenneen osan kanssa paperi- tai kartonkikulppuun, jolloin muodostuu kuitudispersio, ja
- saostetaan karbonaatti suolakoostumuksesta dispersioon partikkeleiksi samalla, kun dispersio suodatetaan, puristetaan ja kuivataan paperiksi tai kartongiksi.

Lyhyesti, esillä olevan keksinnön menetelmässä paperi- tai kartonkimassan kiintoainesta laimennetaan keksinnön mukaisella suolakoostumukseen lietetyllä kaoliinikoostumuksella.

- 25 Suolakoostumus muodostuu karbonaatin olomuodoista, eli karbonaateista ja bikarbonaateista, sekä kalsium- tai magnesiumioneista tai näiden seoksesta, jotka on lisätty ja tuotettu vesipohjaiseen liuokseen pH:ssa, joka koko tuottamisvaiheen aikana pysyy pienempänä kuin 8,3. Näitä karbonaatin olomuotoja voivat olla muun muassa kolloidista kokoa olevat karbonaattipartikkelit, bikarbonaatti-ionit, karbonaatti-ionit ja hiilihappo, jotka muodostuvat vesiliuoksessa, kun pH on pienempi kuin 8,3.
- 30

Keksinnössä lisätään edellä kuvatun kaltaiseen suolakoostumukseen strukturoidun kaoliinin lietettä paperi- tai kartonkituotteen valmistuksen vaiheessa, joka on ennen paperikoneen perälaatikkoa, tai muodostetaan strukturoidut partikkelit tähän suolakoostumukseen.

Strukturoidun kaoliinin liete on hyvin käyttökelpoinen esimerkiksi nopeuttamaan paperi-
 koneen viiraosalla vedenpoistoa ja parantamaan retentiota. Esimerkiksi paperin tai karton-
 gin kuivauksessa saadaan kuiturakenteeseen saostettua suolakoostumuksesta karbonaattia,
 5 joka puolestaan lisää kaoliinin valosirontakykyä, jolloin opasiteetti ja vaaleus nousevat
 kokonaistäyteainemäärän pysyessä samana. Paperin ja kartongin kuivaamisessa tapahtuvan
 lämpötilan nousemisen lisäksi on mahdollista saostaa karbonaattia joko pH:ta nostamalla
 (esimerkiksi käyttämällä emästä) tai nostamalla painetta viira-, puristin- ja kuivatusosalla.
 Oleellista on kuitenkin, että paperin tai kartonginvalmistuksen pH pyritään pitämään hap-
 10 pamalla puolella pitkässä ja lyhyessä kierrossa. Kaoliinilietteet ovat vesiliuoksessa luon-
 nostaan happamia, kun taas kalsiumkarbonaatti- ja talkkilietteet ovat emäksisiä. Mikäli
 kiertoveden pH:ta pyritään nostamaan lämpötilan tai paineen nostamisella, tai nostamalla
 pH:ta emäksen lisäyksellä, tämä tehdään aikaisintaan paperi- tai kartonkikoneen perälaati-
 kossa tai viiraosalla.

15

Mainittu ”vesipohjainen liuos” voi olla mitä tahansa vesiliuosta.

Keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukaan tämä vesipohjainen liuos on kuitenkin
 raakavettä, kemiallisesti tai mekaanisesti puhdistettua vettä, viiravettä, eri puhtausasteisiin
 20 puhdistettua suodosvettä tai muunlaista paperitehtaalla käytettävää vettä tai näiden seosta,
 edullisesti suodosvettä tai prosessivettä, josta kiintoaineet erotetaan tai on erotettu.

Keksinnön toisen edullisen suoritusmuodon mukaan mainittuna vesipohjaisena liuoksena
 käytetään kemiallista massaa (sulfaatti- tai sulfiittimassaa), mekaanista tai kemimekaanista
 25 massaa, emäksillä valmistettua kuitumassaa, kierrätyskuitua, siistattua kuitua (pesu tai flo-
 taatiopuhdistettua), nanosellumassaa, päällystettyä hylkyä, päällystämätöntä hylkyä tai
 näiden seosta.

Erityisesti tämän toisen edullisen suoritusmuodon mukaan, vesipohjaisesta liuoksesta val-
 30 mistetaan ensin paperimassaa, jossa paperimassan kiintoaines on sekoitettuna liuokseen,
 minkä jälkeen suoritetaan edellä mainitut menetelmän vaiheet.

”Suolakoostumus” sisältää näin ollen mainitun vesiliuoksen lisäksi hiilihapon suoloja. Suo-
 lakoostumus muodostuu edullisesti magnesiumin tai kalsiumin karbonaateista tai bikar-

bonaateista tai näiden seoksesta, ja se valmistetaan sopivimmin lisäämällä oksidin tai hydroksidin lietettä vesipohjaiseen liuokseen ja johtamalla liuokseen hiilidioksidia siten, että pH vesipohjaisessa liuoksessa pysyy olennaisesti pienempänä kuin 8,3 koko tämän vaiheen aikana, jolloin muodostuu bikarbonaattia ja kolloidista karbonaattia, joiden keskimääräinen partikkelikoko on < 0,3 nm, sopivimmin < 0,1 nm.

Paperi- ja kartonkikoneilla pyritään tavallisesti pitämään kiertovesijärjestelmän pH alueella 6 – 8. Tässä hyödynnetään esimerkiksi karbonaatti-ionien kemialla ja tämän tarjoamaa pH:n puskurointia.

10

Happamassa pH:ssa liukoinen hiilidioksidi (CO_2) ja vähäisessä määrin hiilihappo (H_2CO_3) ovat pääasialliset karbonaatin olomuodot. Neutraalilla (pH 7:n molemmin puolin) ja emäksisellä alueella bikarbonaatti eli vetykarbonaatti (HCO_3^-) on pääasiallinen karbonaatin olomuoto aina noin pH 10:een asti. ”Pääasiallinen” tarkoittaa sitä, että olomuodoista ainakin 50 paino-% ovat karbonaattia. Hyvin emäksisellä alueella (pH > 10) karbonaatti (CO_3^{2-}) on pääasiallinen olomuoto. Siirryttäessä emäksiseltä alueelta happaman alueen suuntaan olennaisesti kaikki CO_3^{2-} on saatu muutettua HCO_3^- :n muotoon noin pH 8,3:ssa. Tärkeimmällä paperin ja kartongin valmistuksen pH-alueella, pH 6 – 8, on siis bikarbonaatti (HCO_3^-) vallitsevin olomuoto.

20

”Strukturoidut kaoliinipartikkelit” tuotetaan kaoliinikoostumuksen kaoliinilevyistä tai -pinoista, jotka on mahdollisesti käsitelty edelleen siten, että ainakin osa kaoliinista, edullisesti kaoliinin pinnasta, on muutettu metakaoliiniksi tai kalsinoiduksi kaoliiniksi.

25 Strukturoidun kaoliinin granulit tai agglomeraatit valmistetaan spraykuivaamalla kaoliiniliettä sideaineen avulla. Spraykuivaukseen voidaan käyttää pyörivää atomisaattoria, painesuuttimia, kaksinestesuutinta, ultraääntä tai edellä mainittujen yhdistelmää.

Näistä granuleista tai agglomeraateista voidaan valmistaa metakaoliinia tai kalsinoitua kaoliinia kuumentamalla uunissa spraykuivattua tai sekoitustekniikalla sideaineen avulla valmistettuja kaoliinigranuleita tai -agglomeraatteja. ”Strukturoidun” kaoliinin valmistuksessa, eli spraykuivauksessa, voidaan käyttää muitakin raaka-aineita kuin kaoliinia. Vesipohjaiseen liuokseen valmistettuun kaoliinilietteeseen voidaan esimerkiksi ennen spraykuivausta tai sekoitustekniikan käyttöä yhdessä sideaineen kanssa lisätä muun muassa kalsium-

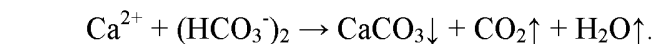
karbonaattia, titaanidioksidia, talkkia tai piidioksidia tai useampaa ainetta ennen granulien tai agglomeraattien valmistusta.

”Kuitudispersio” sisältää näiden granuleiden ja agglomeraattien lisäksi kuitulähdettä, sideainetta sekä edellä mainittua suolakostumusta. Esillä olevassa keksinnössä kuidut voivat olla kemiallista sellumassaa tai mekaanista massaa. Esimerkiksi sulfaatti- ja sulfiittisel-
 5 lukuidut, liukosellu, nanosellu, kemimekaaninen massa (CTMP), termomekaaninen massa (TMP), painehioke (PGW), hioke, kierrätyskuitu tai siistatun massan kuidut voivat toimia kuituna. Sideaine on tässä asettunut muodostuneiden kaoliinipartikkelien pintaan, ja toimii
 10 sitomalla partikkelit toisiinsa, sekä erityisesti sitomalla partikkelit kuituihin.

Vesipohjaiseen liuokseen tai kuitudispersioon voidaan lisätä retentioaineeksi flokkulantteja, koagulantteja tai mikropartikkeleita tai näiden seosta tai näiden kopolymeeriä, määrässä vähintään 0,01 %, etenkin noin 0,01 – 3 % koko liuoksen tai dispersion kiintoaineen painosta laskettuna, edullisesti ainakin mikropartikkeleita, sopivimmin yhdessä tavanomaisten flokkulanttien tai koagulanttien kanssa.

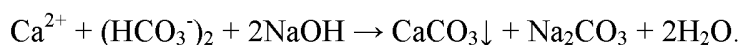
Kuitudispersioon voidaan myös lisätä yhtä tai useampaa sinänsä tunnettua kemikaalia, jotka on valittu joukosta alumiiniyhdisteet, massaliimat, pintaliimat, väriaineet, tärkkelykset,
 20 optiset kirkasteet, muovipigmentit, luonnolliset ja synteettiset polymeerit sekä täyteaineet ja päällystysaineet.

Paperin tai kartongin valmistuksen kuivausvaiheessa tai nostamalla pH:ta saadaan suolakostumuksessa olevat tai kuitudispersioon sekoitetut bikarbonaatti-ionit muuttumaan karbonaattipartikkeleiksi. Vastaavasti lämpötilaa nostettaessa hiilidioksidia vapautuu ja bikarbonaatti reagoi vapaiden kalsium- tai magnesiumionien kanssa seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti:



30

pH:ta nostettaessa emäksellä, esimerkiksi NaOH:lla tai Ca(OH)₂:lla saadaan karbonaattipartikkelit saostettua seuraavien reaktioyhtälöiden mukaisesti:





Näin muodostuneet karbonaattipartikkelit mahtuvat fibrillien ja kuidun väliin pitäen fibril-
5 lit ulospäin suuntautuneina ja tuoden paperin tai kartongin rakenteeseen opasiteettia, vaa-
leutta, jäykkyyttä ja paksuutta (bulkkisuutta). Erityisesti paperin tai kartongin pinnassa
olevat karbonaatit parantavat painoväriin adsorptiota. Osa saostuneesta karbonaatista on
myös kuitujen lumenien ja huokosten sisällä. Strukturoitu kaoliini puolestaan täyttää kui-
10 tuverkoston kuitujen väliin jäävät kolot, jolloin lujuutta ja jäykkyyttä pienennetään vä-
hemmän kuin käytettäessä esimerkiksi pelkkiä keskimääräiseltä partikkelikooltaan 3 mik-
rometrin tai pienempiä kokoisia täyteaineita.

Näillä ainesosilla muodostettu dispersio sekoitetaan sitten massaksi, joka keksinnön mu-
kaisen menetelmän viimeisessä vaiheessa suodatetaan, puristetaan ja kuivataan paperi- tai
15 kartonkituotteeksi. Tässä vaiheessa kuitujen väliin jää tavallisesti noin 10 mikrometrin
suuruisia aukkoja. Esillä olevassa keksinnössä hyödynnettävät, noin 10 mikrometrin luok-
kaa olevat kaoliiniagglomeraatit kulkeutuvat kuitenkin kuitumassasta vettä poistettaessa
näihin aukkoihin ja siten lisäävät pinta-alaa, joihin vetysidokset voivat muodostua. Kaupal-
20 lisilla täyteaineilla lujuuden heikkeneminen on voimakkaampaa, koska vetysidosten muo-
dostumiseen tarjolle olevaa kuitujen välistä pinta-alaa on vähemmän. Tästä syystä esillä
olevassa keksinnössä on käytetty noin 15 µm keskimääräiseltä partikkelikooltaan olevaa
strukturoitua kaoliinia.

Seuraavat esimerkit kuvaavat esillä olevan keksinnön tiettyjä edullisia suoritusmuotoja. Ne
25 ovat tarkoitettuja keksinnöllä saavutettavien etujen ja hyötyjen havainnollistamiseen eivät-
kä keksinnön suojapiirin rajoittamiseen.

Esimerkit

5 Alla esitetyt tulokset osoittavat sen, että parhaat tulokset vaaleuden, opasiteetin, painettavuuden, lujuuden ja jäykkyyden osalta saadaan yhdistämällä strukturoitu kaoliini ja disper-

Kaoliinin liettäminen happamaan veteen ja sen käyttö kuitumassan joukossa nopeuttaa vedenpoistoa ja parantaa retentiota viira- puristin- ja kuivatusosilla.

10 *Esimerkki 1. Strukturoidun kaoliinin ja happaman veden valmistus*

Suolakoostumus, jota jäljempänä kutsutaan happamaksi vedeksi (seuraavassa myös ”HV”), valmistettiin tässä esimerkissä ionivaihdettuun veteen. Suljettavaan muovikanisteriin (tilavuus 30 litraa) punnittiin kumpaankin ensin 25 kiloa ionivaihdettua vettä. Tähän lisättiin 15 170 grammaa poltettua kalkkia (CaO), joka oli sammutettu ennen lisäystä 600 grammaan 45 °C:sta ionivaihdettua vettä. Lisäämällä hiilidioksidia tähän muodostettuun laimeaan kalsiumhydroksidilietteeseen, Ca(OH)₂, pudotettiin pH noin 12:sta 6,3:een. Tämän liuoksen annettiin sedimentoitua 12 tuntia, minkä jälkeen kolloidinen, sedimentoitumaton osa erotettiin kanisterista. Pohjalle sedimentoitunutta sakkaa ei käytetty kokeissa.

20

Kuivaa Covergloss (Kamin LLC) kaoliinijauhetta lietettiin ionivaihdettuun veteen 20 % kuiva-ainepitoisuuteen. Liettämisessä käytettiin Dispex N40 (BASF) dispergointiainetta 0,2 % ja 8% lateksia (Acronal S505, BASF) kaoliinin painosta laskettuna. Tämän jälkeen liete spraykuivattiin (Niro, mobile minor). Lietteiden syöttönopeus oli 50 ml/min, atomisoijan pyörimisnopeus noin 25 000 kierrosta minuutissa, kuivausilman lämpötila 250 °C ja ulostuloilman lämpötila 110 °C. Kuivattu strukturoitu kaoliini (seuraavassa ”struk”) jäähdytettiin huoneen lämpötilaan ja lietettiin happamaan veteen 20 %:seksi lietteeksi. Näin valmistetun strukturoidun kaoliinin (struk+HV) keskimääräinen partikkelikoko oli 15 mikrometriä (Sedigraph 5120, Micromeritics).

30

Esimerkki 2. Strukturoidun kaoliinilietteen lisäyksen vaikutus kuitumassasta tehdyn paperin ominaisuuksiin.

Tässä koesarjassa Valley-jauhimessa jauhettiin ensin valkaistun mäntyselun ja valkaistun koivuselun seosta SR-lukuun 30. Mäntyselua oli massan painosta 30 % ja koivuselua 70 %. Massan jauhatus tehtiin standardimenetelmän SCAN-C 25:76 mukaisesti. Tämä massa laimennettiin keksinnön mukaisella ionivaihdetulla vedellä 0,2 % sakeuteen, johon lisättiin 0, 20 tai 40 % kuivasta kuidusta laskettuna edellisen esimerkin mukaan valmistettua 20 %:sta strukturoidun kaoliinin ja happaman veden liettä (struk+HV). Tämän lisäksi valmistettiin tulosten vertailua varten pelkällä ionivaihdetulla vedellä 0,2 %:iin laimennettuja sulppuja, joihin lisättiin 0, 20 tai 40 %:iin kuivasta kuidusta laskettuna saostettua kalsiumkarbonaattia (PCC, Precarb FS-240, Shaefer Finland Oy), Covergloss (Kamin LLC) tai Alphatexia (Imerys). Kaikista näistä valmistettiin 20 % liete ionivaihdettuun veteen ennen lisäystä sulppuun. Koepisteitä kutsutaan nimillä struk+HV, struk, PCC, Covergloss ja Alphatex.

Lyhenteistä:

- ”struk” merkitsee strukturoitua kaoliinia,
- ”PCC” merkitsee saostettua kalsiumkarbonaattia,
- ”Covergloss” on täyteaine, joka sisältää tavanomaista, ei-strukturoitua kaoliinia, ja
- ”Alphatex” on tavanomaista, ei-strukturoitua, kalsinoitua kaoliinia.

Kaikista näistä valmistettiin lietteet joko happamaan veteen (jolloin koepisteelle on käytetty myös lyhennettä HV) tai pelkkään ionivaihdettuun veteen, ja tämä liete lisättiin paperisulppuun, josta muodostettiin koepisteiden mukaista massaa.

Näin valmistetuista 0,2 % sakeuksisista massoista valmistettiin 80 g/m² arkkeja arkki-muotissa ilman kierrätysvettä standardien SCAN-C 26:76 (SCAN-M 5:76) mukaisesti. Valmistettiin 10 arkkiä jokaisesta koepisteestä käyttämällä retentioaineina kationista polyakryyliamidia (Praestaret PK 435). Polyakryyliamidia lisättiin 250 g/t ilman leikkausvoimia sekoittaen. Tämän jälkeen arkit märkäpuristettiin ja kuivattiin rumpukuivaajassa (120 °C, 2 tuntia), kuten Pertti Aaltosen julkaisussa vuodelta 1986 (Pertti Aaltonen: Kuituraaka-aineen ja paperin testausmenetelmiä, Otakustantamo, 1986) on kuvattu. Kaikki valmistetut

arkit vietiin ilmastoitumaan 48 tunniksi 23 °C:een ja 50 % suhteelliseen kosteuteen. Tämän jälkeen arkeista tarkistettiin neliöpainot sekä määritettiin seuraavat ominaisuudet:

- täyteainepitoisuus (525 °C ja 2 tuntia)
- ISO vaaleus (L&W Elrepho Spectrophotometer SE070), ISO 2470
- 5 • Opasiteetti (L&W Elrepho Spectrophotometer SE070), ISO 2471
- Scott bond (Internal bond tester Huygen), Tappi-UM403
- Jäykkyys (L&W paper bending tester SE160), ISO 2493/SCAN-P 29:95

Arkkien neliöpainot olivat $\pm 0,6 \text{ g/m}^2$ tarkkuudella 80 g/m^2 tavoiteneliöpainossa.

- 10 Arkkien painatusominaisuuksien arviointi tehtiin tässä kokeessa optisen tiheyden mittauksena. Arkit painettiin Universal Testprinterillä (Testprint B.V.) käyttämällä Cold set mustaa (Sun Chemical, viskositeetti 7,3 Pas) 10 milligramman värimäärällä arkin viirapuolelle. Optiset tiheydet mitattiin densitometrillä (Macbeth) ilmastoituista ja kuivuneista näytteistä 24 tunnin jälkeen painatuksesta. Universal testprinterissä käytettiin 630 N painetta ja 1
- 15 m/s nopeutta.

Arkeista määritetyn täyteainepitoisuuden (525 °C ja 2 tuntia) mukaan tulokset on lineaarisesti normalisoitu samaan 10 % täyteainepitoisuuteen. 95 % luotettavuus tarkoittaa 95 % luotettavuusväliä.

20

Taulukko 1. 80 g/m^2 arkki normalisoituna 10 % täyteainepitoisuuteen.

Koepiste	Opasiteetti, %	Vaaleus, %	Scott Bond, J/m ²	Jäykkyys, μNm	Optinen tiheys, 10 g
Covergloss	85,5	82,2	242	78	1,30
Alphatex	87,5	83,4	260	65	1,42
PCC	87,1	84,5	267	68	1,44
struk	88,4	83,0	312	85	1,52
struk+HV	89,2	85,3	315	138	1,56
95 % luotettavuus	$\pm 0,4$	$\pm 0,2$	± 12	± 6	$\pm 0,06$

Kuten tuloksista käy ilmi, happamaan veteen lietetyn strukturoidun kaoliinin (struk+HV) lisääminen kuitumassaan ja strukturoidun kaoliinin yhdistäminen näin saostettuun karbo-

naattiin parantaa vaaleutta, opasiteettia, lujuutta, jäykkyyttä ja painettavuutta (optinen tiheys) enemmän kuin strukturoidun kaoliinin käyttö yksinään (struk) tai PCC:n käyttö yksinään (PCC). Lujuus (Scott bond) myös nousee noin 15 mikrometrin kokoluokkaa olevien pyöreiden strukturoidun kaoliinin heikentäessä kuitujen välisten vetysidosten muodostumista vähemmän kuin käytettäessä kooltaan pienempiä täyteaineita (Covergloss, Alphatex ja PCC).

Esimerkki 3. Happamaan veteen lietetyn tavanomaisen kaoliinin vaikutukset paperin ominaisuuksiin

10

Tässä esimerkissä on lietty kuivaa Intrafil C:tä (Imerys), joka on tavanomaista kaoliinia, happamaan veteen tai ionivaihdettuun veteen 20 % kuiva-ainepitoisuuteen. Käytetty hapan vesi on valmistettu, kuten esimerkissä 1.

15

Valley-jauhimesta jauhettiin ensin valkaistun mäntysellun ja valkaistun koivusellun seosta SR-lukuun 35. Mäntysellua oli massan painosta 30 % ja koivusellua 70 %. Massan jauhaus tehtiin standardimenetelmän SCAN-C 25:76 mukaisesti. Tämä massa laimennettiin 0,2 % sakeuteen, johon lisättiin 0, 20 tai 40 % ionivaihdettuun veteen liettyä Intrafil C:tä (Intra) tai happamaan veteen liettyä Intrafil C:tä (Intra+HV).

20

Näin valmistetuista 0,2 % sakeuksista massoista valmistettiin 80 g/m² arkkeja arkki-muotissa ilman kierrätysvettä standardien SCAN-C 26:76 (SCAN-M 5:76) mukaisesti. Valmistettiin 10 arkkiä jokaisesta koepisteestä käyttämällä retentioaineina kationista polyakryyliamidia (Praestaret PK 435). Polyakryyliamidia lisättiin 250 g/t ilman leikkausvoimia sekoittaen. Tämän jälkeen arkit märkäpuristettiin ja kuivattiin rumpukuivaajassa (120 °C, 2 tuntia).

25

Kaikki valmistetut arkit vietiin ilmastoitumaan 48 tunniksi 23 °C:een ja 50 % suhteelliseen kosteuteen. Tämän jälkeen arkeista tarkistettiin neliöpainot sekä määritettiin seuraavat ominaisuudet:

30

- täyteainepitoisuus (525 °C ja 2 tuntia)
- ISO vaaleus (L&W Elrepho Spectrophotometer SE070), ISO 2470
- Opasiteetti (L&W Elrepho Spectrophotometer SE070), ISO 2471

- Jäykkyys (L&W paper bending tester SE160), ISO 2493/SCAN-P 29:95
- Paksuus (L&W Thickness tester SE51), ISO 534

Taulukko 2. 80 g/m² arkki normalisoituna 10 % täyteainepitoisuuteen.

Koepiste	Opasiteetti, %	Vaaleus, %	Paksuus, µm	Jäykkyys, µNm
Intra	84,3	82,4	132	74
Intra+HV	86,5	84,6	173	109
95 % luotettavuus	±0,4	±0,2	±2	±8

5

Kuten näistä tuloksista käy ilmi, erityisesti opasiteetti ja vaaleus eivät parane yhtä merkittävästi tavanomaisella kaoliinilla kuin strukturoidulla.

Patenttivaatimukset

1. Kuitutuote, joka sisältää sellu- tai puukuitua, **tunnettu** siitä, että kuitujen väliin ja fibrilleihin on kiinnitetty täyteainepartikkeleita, joista osa koostuu kemiallisesti strukturoiduista kaoliiniagglomeraateista tai -granuleista, ja osa karbonaatista.
- 5
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tuote, jossa kuitujen välissä, kuitujen ja täyteainepartikkeleiden välissä sekä kuitujen fibrillien ja täyteainepartikkeleiden välissä on sideainetta, joka edullisesti on lateksia, piidioksidia, liukoista alumiinia tai aldehydiä tai näiden seosta, sopivimmin määrässä 0,05 – 20 paino-%.
- 10
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen tuote, jossa on strukturoituja kaoliinipartikkeleita jopa 25 paino-% kuidusta, edullisesti vähintään 5 paino-% kuidusta.
- 15
4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen tuote, jossa strukturoidut partikkelit ovat olennaisesti pallonmuotoisia ja kooltaan $> 5 \mu\text{m}$, edullisesti 10 – 40 μm , edullisemmin 20 – 40 μm .
- 20
5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen tuote, jossa strukturoidun täyteaineen kaoliini on delaminoitua, vesipestyä, kuivaluokiteltua tai käsitelty kahden tai useamman mainitun käsittelymenetelmän avulla, edullisesti kuumentamalla muutettu ainakin partikkelien ulkopinnoilta metakaoliiniksi tai kalsinoiduksi kaoliiniksi.
- 25
6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen tuote, jossa hiilihapon suolat ovat normaalipaineessa karbonaatti- tai bikarbonaattisuoloja, edullisesti bikarbonaattia ja kolloidista karbonaattia, edullisemmin keskimääräiseltä partikkelikooltaan $< 0,3 \text{ nm}$, sopivimmin $< 0,1 \text{ nm}$.
- 30
7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen tuote, jossa vastaavasta oksidista tai hydroksidista muodostettu karbonaatti- tai bikarbonaattisuola tai näiden seos on saostettua epäorgaanista tai orgaanista suolaa tai useamman suolan komposiittia tai seosta, joka suola edullisesti on kalsium- tai magnesiumsuolaa tai näiden seosta.

8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen tuote, joka edelleen sisältää retentioaineita tai flokkaavia tai koaguloivia mikropartikkeleita tai näiden seosta.

5 9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen tuote, joka edelleen sisältää yhtä tai useampaa siinänsä tunnettua kemikaalia, jotka on valittu joukosta alumiiniyhdisteet, massaliimat, pintaliimat, väriaineet, tärkkelykset, optiset kirkasteet, muovipigmentit, luonnolliset ja synteettiset polymeerit sekä täyteaineet ja päällystysaineet.

10 10. Menetelmä jonkin patenttivaatimuksen 1 – 9 mukaisen tuotteen valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että

- lisätään oksidia tai hydroksidia hydroksidilietteeksi vesipohjaiseen liuokseen ja lasketaan liuoksen pH alueelle 6,0 – 8,3 johtamalla hiilidioksidia liuokseen siten, että hiilidioksidista ja hydroksidilietteestä muodostettujen hiilihapon suolojen pitoisuus on vähintään 0,01 % koko liuoksen kiintoaineen painosta laskettuna, jolloin muodostuu suolakoostumus,
- 15 - lietetään kaoliinilevyjä tai -pinoja tai molempia yhdessä sideaineen kanssa veteen, jolloin muodostuu kaoliinikoostumus,
- tuotetaan kaoliinilevyistä tai -pinoista tai molemmista muodostuvasta ja sideainetta sisältävästä kaoliinikoostumuksesta kaoliinipisaroita spraykuivaajassa, jolloin myös
- 20 veden ylimäärä haihtuu pois, jolloin muodostuu strukturoituja kaoliinipartikkeleita, tai muodostetaan nämä strukturoidut kaoliinipartikkelit sekoitustekniikan avulla lietteenä edellä kuvatussa suolakoostumuksessa tai sen liuenneessa osassa sideaineen kanssa olevista kaoliinilevyistä tai -pinoista tai molemmista,
- sekoitetaan muodostuneet strukturoidut kaoliinipartikkelit yhdessä suolakoostumuksen tai sen liuenneen osan kanssa paperi- tai kartonkikulppuun, jolloin muodostuu kuitudispersio, ja
- 25 - saostetaan karbonaatti suolakoostumuksesta dispersioon partikkeleiksi samalla, kun dispersio suodatetaan, puristetaan ja kuivataan paperiksi tai kartongiksi.

30 11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, jossa vesipohjainen liuos on raakavettä, kemiallisesti tai mekaanisesti puhdistettua vettä, viiravettä, eri puhtausasteisiin puhdistettua suodosvettä tai muunlaista paperitehtaalla käytettävää vettä tai näiden seosta, edullisesti suodosvettä tai prosessivettä, josta kiintoaineet erotetaan tai on erotettu.

12. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, jossa vesipohjaisena liuoksena käytetään kemiallista massaa (sulfaatti- tai sulfiittimassaa), mekaanista tai kemimekaanista massaa, emäksillä valmistettua kuitumassaa, kierrätyskuitua, siistattua kuitua, nanosellumassaa, päällystettyä hylkyä, päällystämätöntä hylkyä tai näiden seosta.
- 5
13. Jonkin patenttivaatimuksen 10 – 12 mukainen menetelmä, jossa vesipohjaisesta liuoksesta valmistetaan ensin paperimassaa, jossa paperimassan kiintoaine on sekoitettuna liuokseen, minkä jälkeen suoritetaan patenttivaatimuksen 9 mukaiset vaiheet.
- 10
14. Jonkin patenttivaatimuksen 10 – 13 mukainen menetelmä, jossa suolakoostumus valmistetaan magnesiumin tai kalsiumin karbonaateista tai bikarbonaateista tai näiden seoksesta lisäämällä oksidin tai hydroksidin lietettä vesipohjaiseen liuokseen ja johtamalla liuokseen hiilidioksidia siten, että pH vesipohjaisessa liuoksessa pysyy olennaisesti pienempänä kuin 8,3 koko tämän vaiheen aikana, jolloin muodostuu bikarbonaattia ja kolloidista
- 15
- karbonaattia, joiden keskimääräinen partikkelikoko on $< 0,3$ nm.
15. Jonkin patenttivaatimuksen 10 – 14 mukainen menetelmä, jossa strukturoidun kaoliinin partikkelit ovat granuleita tai agglomeraatteja, jotka on kuumentamalla muutettu ainakin ulkopinnoiltaan metakaoliiniksi tai kalsinoiduksi kaoliiniksi.
- 20
16. Jonkin patenttivaatimuksen 10 – 15 mukainen menetelmä, jossa kaoliinilietteeseen lisätään sideainetta samalla sekoittaen, jolloin sideaine asettuu kaoliinin pintaan, erityisesti kaoliinista muodostettavien strukturoitujen partikkelien pintaan.
- 25
17. Jonkin patenttivaatimuksen 10 – 16 mukainen menetelmä, jossa kuitudispersioon lisätään yhtä tai useampaa sinänsä tunnettua kemikaalia, jotka on valittu joukosta alumiiniyhdisteet, massaliimat, pintaliimat, väriaineet, tärkkelykset, optiset kirkasteet, muovipigmentit, luonnolliset ja synteettiset polymeerit sekä täyteaineet ja päällystysaineet.
- 30
18. Jonkin patenttivaatimuksen 10 – 17 mukainen menetelmä, jossa vesipohjaiseen liuokseen tai kuitudispersioon lisätään retentioaineita tai koaguloivia tai flokkaavia mikropartikkeleita tai näiden seosta tai näiden kopolymeeriä, määrässä vähintään 0,01 %, etenkin noin 0,01 – 3 % koko liuoksen tai dispersion kiintoaineen painosta laskettuna.

Patentkrav

1. Fiberprodukt, som innehåller cellulosa- eller träfiber, **kännetecknad** av att mellan fibrerna och vid fibrillerna är fyllnadsämnespartiklar fästa, varav en del består av kemiskt strukturerade kaolinagglomerat eller -granuler och en del av karbonat.
2. Produkt enligt patentkrav 1, där ett bindemedel är anordnat mellan fibrerna, mellan fibrerna och fyllnadsämnespartiklarna samt mellan fibrernas fibriller och fyllnadsämnespartiklarna, vilket bindemedel företrädesvis utgörs av latex, kiseldioxid, lösligt aluminium eller aldehyd eller en blandning av dessa, lämpligast i en mängd uppgående till 0,05 – 20 vikt-%.
3. Produkt enligt patentkrav 1 eller 2, där strukturerade kaolinpartiklar utgör upp till 25 vikt-% av fibern, företrädesvis åtminstone 5 vikt-% av fibern.
4. Produkt enligt något av de föregående patentkraven, där de strukturerade partiklarna är väsentligen klotformiga och av storleken $> 5 \mu\text{m}$, företrädesvis 10 – 40 μm , lämpligen 20 – 40 μm .
5. Produkt enligt något av de föregående patentkraven, där det strukturerade fyllnadsämnets kaolin är delaminerat, vattentvättat, torrklassificerat eller behandlat medelst två eller flera av de nämnda behandlingsförfarandena, företrädesvis modifierat medelst uppvärmning till metakaolin eller kalcinerat kaolin åtminstone på partiklarnas yttertor.
6. Produkt enligt något av de föregående patentkraven, där kolsyrans salter i normalt tryck utgörs av karbonat- eller bikarbonatsalter, företrädesvis bikarbonat och kolloidalt karbonat, lämpligen till sin genomsnittliga partikelstorlek $< 0,3 \text{ nm}$, lämpligast $< 0,1 \text{ nm}$.
7. Produkt enligt något av de föregående patentkraven, där av en motsvarande oxid eller hydroxid bildat karbonat- eller bikarbonatsalt eller en blandning av dessa utgörs av ett utfällt oorganiskt eller organiskt salt eller en komposit eller blandning av flera salter, vilket salt företrädesvis utgörs av ett kalcium- eller magnesiumsalt eller en blandning av dessa.

8. Produkt enligt något av de föregående patentkraven, som vidare innehåller retentionsmedel eller flockande eller koagulerande mikropartiklar eller en blandning av dessa.

9. Produkt enligt något av de föregående patentkraven, som vidare innehåller en eller flera i sig kända kemikalier, vilka är valda ur gruppen omfattande aluminiumföreningar, massalim, ytlim, färgämnen, stärkelsor, optiska vitmedel, plastpigment, naturliga och syntetiska polymerer samt fyllnadsämnen och bstrykningsämnen.

10. Förfarande för framställning av en produkt enligt något av patentkraven 1 – 9, **käntecknat** av att

- en vattenbaserad lösning tillförs oxid eller hydroxid för att bilda en hydroxidsuspension och lösningens pH sänks till ett värde av 6,0 – 8,3 genom att leda koldioxid till lösningen på så sätt, att halten av kolsyrasalter bildade från koldioxiden och hydroxidsuspensionen uppgår till åtminstone 0,01 % beräknat på basis av lösningens totala fastämnesvikt, varvid en saltsammansättning bildas,
- kaolinskivor eller -staplar eller bägge suspenderas tillsammans med ett bindemedel i vatten, varvid en kaolinsammansättning bildas,
- kaolindroppar produceras i en spraytorkare från kaolinsammansättningen som är bildad från kaolinskivorna eller -staplarna eller bägge och innehåller bindemedlet, varvid även överflödigt vatten avdunstar, varvid strukturerade kaolinpartiklar bildas, eller dessa strukturerade kaolinpartiklar bildas med hjälp av en blandningsteknik från kaolinskivorna eller -staplarna eller bägge som suspensionen i den ovan beskrivna saltsammansättningen eller i dess upplösta del tillsammans med bindemedlet,
- de bildade strukturerade kaolinpartiklarna blandas tillsammans med saltsammansättningen eller dess upplösta del i en pappers- eller kartongmassa, varvid en fiberdispersion bildas, och
- karbonatet utfälls från saltsammansättningen till partiklar i dispersionen samtidigt som dispersionen filtreras, pressas och torkas till papper eller kartong.

11. Förfarande enligt patentkrav 10, där den vattenbaserade lösningen utgörs av råvatten, kemiskt eller mekaniskt renat vatten, viravatten, till olika renhetsgrader renat filtratvatten eller annat vatten som används vid en pappersfabrik eller en blandning av dessa, företrädesvis filtratvatten eller processvatten, varifrån de fasta ämnena separeras eller separerats.

12. Förfarande enligt patentkrav 10, där den använda vattenbaserade lösningen utgörs av kemisk massa (sulfat- eller sulfitmassa), mekanisk eller kemimekanisk massa, medelst alkalier framställd fibermassa, återvinningsfiber, delaminerad fiber, nanocellulosamassa, bestruket utskott, obestruket utskott eller en blandning av dessa.

13. Förfarande enligt något av patentkraven 10 – 12, där pappersmassa först framställs av den vattenbaserade lösningen, varvid pappersmassans torrsubstans är blandad i lösningen, varefter stegen enligt patentkrav 9 utförs.

14. Förfarande enligt något av patentkraven 10 – 13, där saltsammansättningen framställs av karbonater eller bikarbonater av magnesium eller kalcium eller en blandning av dessa genom att tillföra den vattenbaserade lösningen oxid- eller hydroxidsuspensionen och genom att leda koldioxid till lösningen på så sätt, att pH-värdet i den vattenbaserade lösningen förblir väsentligen mindre än 8,3 under hela detta steg, varvid bikarbonat och kolloidalt karbonat bildas, vars genomsnittliga partikelstorlek är $< 0,3$ nm.

15. Förfarande enligt något av patentkraven 10 – 14, där de strukturerade kaolinpartiklarna utgörs av granuler eller agglomerat, som medelst uppvärmning modifieras till metakaolin eller kalcinerat kaolin åtminstone på sina yttertor.

16. Förfarande enligt något av patentkraven 10 – 15, där kaolinsuspensionen tillförs bindemedel under omrörning, varvid bindemedlet fäster sig på kaolinets yta, i synnerhet på ytan av de av kaolinet bildade strukturerade partiklarna.

17. Förfarande enligt något av patentkraven 10 – 16, där fiberdispersionen tillförs en eller flera i sig kända kemikalier, vilka är valda ur gruppen omfattande aluminiumföreningar, massalim, ytlim, färgämnen, stärkelser, optiska vitmedel, plastpigment, naturliga och syntetiska polymerer samt fyllnadsämnen och bestrykningsämnen.

18. Förfarande enligt något av patentkraven 10 – 17, där den vattenbaserade lösningen eller fiberdispersionen tillförs retentionsmedel eller koagulerande eller flockande mikropartiklar eller en blandning eller kopolymer av dessa, i en mängd av åtminstone 0,01 %, företrädesvis ca 0,01 – 3 % beräknat på lösningens eller dispersionens totala fastämnesvikt.