



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT

80741

C (11)
Patent nollolat 10 07 1000

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

D 21H 11/16 // D 21H 17/50, 17/53, 17/57, 21/36

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	874769
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	29.10.87
(24) Alkupäivä - Löpdag	29.10.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	30.04.89
(44) Nähtävöksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.03.90

(71) Hakija - Sökande

1. Lännen Tehtaat Oy, Säskylä, FI; 27820 Iso-Vimma, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Erkkilä, Jukka, Nivanpää, 95700 Pello, (FI)
2. Niskala, Matti, Reissutie 10 L, 95700 Pello, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Ruska & Co Oy

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Modifioitu paperi
Modifierat papper

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI A 864027 (D 21 H 3/38), FI A 874101 (D 21 H 1/28) (PL 2 § 2. mom 3. lause),
FI C 45231 (D 21 H 3/12), FI C 68103 (D 21 H 3/02), FI C 71802 (D 21 H 5/14),
GB C 1233109 (D 21 h 5/12), US A 3702785 (D 21 h 1/40), US A 3787232 (D 21 h 1/40)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee modifioitua, N-mety-
lolyyhdisteellä substituoitua selluloo-
saa sisältävää paperia, joka sisältää
lisäksi orgaanista polymeeriä, esim. po-
lyetyleeniglykolia. Paperilla on hyvä
lahonkestävyys ja sitkeys. Paperi sovel-
tuu erityisesti taimenkasvatuskennosto-
jen raaka-aineeksi.

Uppfinningen avser ett papper, som innehåller modifie-
rad, med en N-metyloxförening substituerad cellulosa och
som dessutom innehåller en organisk polymer, t.ex. poly-
etyleniglykol. Papperet besitter god beständighet mot för-
multning och har goda seghetsegenskaper. Papperet lämpar
sig speciellt väl som råmaterial för plantskolningscell-
enheter.

Modifioitu paperi

Keksintö koskee paperia, jonka sisältämän selluloosan hydroksyyliyhdyntien vetyryhmistä on osa substituoitu N-mety-
loliyhdyntieillä. Paperi soveltuu käytettäväksi erityisesti
5 sellaisissa kohteissa, joissa vaaditaan hyvää lahonkestä-
vyyttä.

Patenttihakemusjulkaisusta WO 84/04553, Lännen Tehtaat Oy, on tunnettua parantaa erityisesti havupuuselluloosan lahonkestävyyttä substituomalla selluloosaa N-metyloliyh-
10 disteellä, erityisesti dimetylolidihydroksietyleeniurealla. Näin saadulla paperilla on myös hyvä märkälujuus. Sen heik-
koutena on kuitenkin hauraus.

Nyt on keksitty, että haurautta voidaan lievittää kiin-
nittämällä kuitujen väliin sopivaa, esimerkiksi hydroksi-
15 funktionaalista polymeeriä. Erityisen sopiva polymeeri on polyetyleeniglykoli.

Polyetyleeniglykolimolekyyli (PEG) voi sisältää esimerkik-
si 2...200 monomeeriyksikköä, sopivimmin 10...40 yksikköä.

N-metyloliyhdyntieistä tulee ennen kaikkea kysymykseen di-
20 metylolidihydroksietyleeniurea (DMDHEU), mutta esimerkiksi
myös tetrametyloliasetyleenidiurea (TMADU).

Paperi on valmistettu sopivasti esimerkiksi mäntysulfaat-
tiselluloosasta.

Paperia voidaan valmistaa impregnoimalla paperia N-mety-
25 loliyhdyntettä ja polymeeriä sisältävällä liuoksella ja kui-
vaamalla sen jälkeen korotetussa lämpötilassa, jolloin reak-
tio N-metyloliyhdynteen ja selluloosan välillä tapahtuu. Re-
aktion edistämiseen käytetään sopivia katalyyttejä.

Erään suoritusmuodon mukaan käytetään polyetyleeniglyko-
30 lin kanssa glyksaalia, sopivasti 2 moolia yhtä PEG-moolia
kohti tai enemmän. Glyksaali pystyy reagoimaan PEG:n pääte-
ryhmien kanssa. N-metyloliyhdynteen, glyksaalin ja PEG:n
reagoimistapaa selluloosan kanssa ei kuitenkaan ole vielä
selvitetty.

35 Seuraavassa kuvataan keksintöä lähemmin esimerkkien avul-
la.

Paperia impregnoitiin N-metyloliyhdyntettä, PEG:tä ja
katalyyttiä sisältävillä liuoksilla ja kuivattiin korotetus-

sa lämpötilassa. Saatujen paperien ominaisuuksia testattiin ennen ja jälkeen ns. fungus burial -käsittelyn.

Fungus burial -käsittely oli seuraava:

Tarvittavat välineet ja aineet steriloidtiin autoklaavissa
 5 1 bar paineessa ja 120 °C lämpötilassa 50 minuuttia. Puh-
 taaksiviljeltyä sienirihmasto (Aspergillus niger + Cla-
 dosporium resinae) siirrettiin liekitetyllä platinalangalla
 dekantterilasissa olevaan tislattuun veteen. Lisättiin la-
 10 sihelmiä ja sekoitettiin, jotta sienirihmasto saatiin dis-
 pergoitumaan veteen mahdollisimman hyvin. Näytepalat upotet-
 tiin sieniveteen 4 tunniksi, minkä jälkeen ne siirrettiin
 folioastioissa olevaan steriloituun peruslannoitettuun kas-
 vuturpeeseen. Astiat siirrettiin muovikelmulla suojattuna
 olosuhdekaappiin 28 °C lämpötilaan ja 100 % suhteelliseen
 15 kosteuteen halutuksi ajaksi.

Esimerkki 1

Valmistettiin DMDHEU-perusliuos, jossa oli

	DMDHEU-liuos, pitoisuus 45 %	40 g
	MgCl ₂ · 6H ₂ O	4 g
20	Vesi	1 l
	sekä PEG-perusliuos, jossa oli	
	PEG (n = 2...181)-liuos, pitoisuus 45 %	18...1350 g
	Glyoksaali-liuos, pitoisuus 50 %	24 g
	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 16H ₂ O	2 g
25	Viinihappo	1 g
	Vesi	1 l

MgCl₂ katalysoi DMDHEU:n reaktiota ja Al₂(SO₄)₃ glyok-
 saalin reaktiota. PEG:n määrä riippui sen keskimääräisestä
 monomeeriluvusta n. Viinihapon avulla tehtiin impregnointi-
 30 liuos happamaksi. Em. perusliuoksia sekoitettiin tilavuussuh-
 teessa 4:1. Voimapaperia (UG 70 g/m²) impregnoitiin näin
 saaduilla liuoksilla (pick-up 100 %), ja kuivattiin 10 min
 160 °C:ssa.

Papereista määritettiin painonlisäys impregnoinnissa,
 35 sekä kuiva- ja märkävetolujuus ennen edellä kuvattua fungus
 burial- laho käsittelyä sekä märkävetolujuus laho käsittelyn
 jälkeen. Koetuloksia esitetään oheisessa taulukossa.

	nPEG	Painon- lisäys %	Vetolujuus N/60 mm					
			ennen lahkäs.		lahokäs. jälkeen, märkä			
			kuiva	märkä	3 vrk	5 vrk	2 vrk	14vrk
5	käsitte- mätön	-	460	40	4	-	-	-
	2	1,95	420	268	180	172	145	31
	9	2,31	360	260	167	153	141	35
	22	2,97	400	240	149	122	74	31
10	45	2,50	380	244	158	51	31	14
	181	2,71	348	248	157	102	54	8

Taulukosta nähdään lahonkeston heikentyneen, kun on käytetty korkeampimolekyyliipainoista PEG:tä.

Esimerkki 2

Esimerkin 1 mukaisesti valmistettuja liuoksia, joissa PEG:n monomeeriluku n oli 22, sekoitettiin eri suhteissa. Impregnointi ja kokeet suoritettiin kuten esimerkissä 1. Koetuloksia esitetään oheisessa taulukossa.

	DMDHEU- liuos: PEG-liuos (nPEG=22)	Painon- lisäys %	Vetolujuus N/60 mm					
			ennen lahkäs.		lahokäs. jälkeen, märkä			
			kuiva	märkä	3 vrk	5 vrk	2 vrk	14vrk
25	5:0	1,94	420	268	162	146	142	66
	4:1	2,97	400	240	149	122	74	31
	3:2	3,98	420	240	131	74	37	-
	2:3	4,97	404	196	117	38	8	-
30	1:4	5,95	368	140	46	11	-	-
	0:4	6,90	328	112	45	10	-	-

Taulukosta nähdään, että lahonkesto heikentyi kun PEG:n osuutta liuoksessa lisättiin. PEG-liuoksen osuus on parhaiten n. 10...30 %.

Esimerkki 3

Valmistettiin liuokset kuten esimerkissä 1, paitsi että DMDHEU-liuoksessa katalyyttinä oli $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$:ta 4 g/l. Impregnoitiin kuten esimerkissä 1 mutta vaihdeltiin kuivausolosuhteita. Koetuloksia esitetään oheisessa taulukossa.

aika min	Kuumennus lämpö- tila °C	Vetolujuus N/60 mm					
		ennen lahkäs.		lahkäs. jälkeen, märkä			
		kuiva	märkä	3 vrk	5 vrk	2 vrk	14vrk
2	150	420	244	122	53	44	31
4	150	410	266	> 200	> 200	> 200	132
10	165	363	265	> 200	> 200	> 200	>200

15

Zn-katalyyttiä käyttämällä saavutettiin parempi lahonkestus kuin Mg-katalyyttiä käyttämällä.

Esimerkki 4

Valmistettiin liuokset ja impregnoitiin kuten esimerkissä 3, paitsi että DMDHEU:n sijasta käytettiin TMADU:ta. Koetuloksia esitetään oheisessa taulukossa.

nPEG	Painon- lisäys %	Vetolujuus N/60 mm					
		ennen lahkäs.		lahkäs. jälkeen, märkä			
		kuiva	märkä	3 vrk	5 vrk	2 vrk	14vrk
2	150	464	189	39	32	30	26
4	150	452	169	101	82	80	64
10	165	404	260	> 200	> 200	> 200	>200

30

TMADU:lla ei siis saatu yhtä hyvää lahonkestoa kuin DMDHEU:lla.

Esimerkki 5

Impregnoitiin esimerkin 2 mukaisesti erisuhteisilla liuoksilla, joissa PEG:n monomeeriluku oli 45. Papereista määritettiin taittoluku. Tuloksia esitetään oheisessa taulukossa.

35

DMDHEU-liuos:		Taittoluku	
PEG-liuos		konesuunta	poikkisuunta
	käsittelemätön	1105	675
5	5:0	70	66
	4:1	220	161
	3:2	415	183
	2:3	440	286
	1:4	1185	462
10	0:5	1350	530

Voidaan todeta, että PEG:n määrän kasvu lisäsi kaksois-taittolujuutta.

15 Esimerkki 6

Impregnoitiin esimerkin 2 mukaisesti erisuhteisilla liuoksilla, joissa PEG:n monomeeriluku oli 22. Papereista määritettiin kuiva- ja märkärepäisylujuus. Tuloksia esitetään oheisessa taulukossa.

20

DMDHEU-liuos:		Repäisylujuus mN	
PEG-liuos		kuiva	märkä
	käsittelemätön	255	140
	5:0	150	230
25	4:1	220	265
	3:2	230	295
	2:3	240	335
	1:4	240	340
	0:5	200	180
30			

Voidaan todeta, että modifiointi heikensi kuivarepäisylujuutta, mutta lisäsi märkärepäisylujuutta.

Patenttivaatimukset

1. Modifioitu selluloosaa sisältävä paperi, jossa osa selluloosan vetyryhmistä on substituoitu N-metyloliyhdisteellä, t u n n e t t u siitä, että N-metyloliyhdiste on dimetylolidihydroksietyleeniurea tai tetrametyloliasetyleeniurea ja että paperi sisältää lisäksi orgaanista polymeeriä.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen paperi, t u n n e t t u siitä, että polymeeri on hydroksifunktionaalinen.
- 10 3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen paperi, t u n n e t t u siitä, että polymeeri on polyetyleeniglykoli.
4. Jonkin edeltävän patenttivaatimuksen mukainen paperi, t u n n e t t u siitä, että N-metyloliyhdistettä on 0,5... 10 % paperin painosta.
- 15 5. Jonkin edeltävän patenttivaatimuksen mukainen paperi, t u n n e t t u siitä, että orgaanista polymeeriä on 0,5... 10 % paperin painosta.
6. Jonkin edeltävän patenttivaatimuksen mukainen paperi, t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi glyksaalia.
- 20 7. Jonkin edeltävän patenttivaatimuksen mukainen havu-
puuselluloosaa sisältävä paperi.
8. Menetelmä modifioidun selluloosaa sisältävän paperin valmistamiseksi, jossa menetelmässä osa selluloosan vetyryhmistä substituoidaan N-metyloliyhdisteellä, t u n n e t t u siitä, että N-metyloliyhdiste on dimetylolidihydroksietyleeniurea tai tetrametyloliasetyleeniurea ja että paperiin lisätään orgaanista polymeeriä.
- 25 9. Taimenkasvatuskennosto, joka on valmistettu modifioidusta selluloosaa sisältävästä paperista, jonka selluloosan vetyryhmistä osa on substituoitu N-metyloliyhdisteellä, t u n n e t t u siitä, että N-metyloliyhdiste on dimetylolidihydroksietyleeniurea tai tetrametyloliasetyleeniurea ja että paperi sisältää lisäksi orgaanista polymeeriä.
- 30

Patentkrav

1. Modifierat papper som innehåller cellulosa, i vilket en del av vätegrupperna i cellulosan har substituerats med en N-metylol-förening, k ä n n e t e c k n a t av att N-
5 metylol-föreningen består av metyloldihydroxietylenkarbamid eller metylolacetylendikarbamid och att papperet dessutom innehåller en organisk polymer.

2. Papper enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att polymeren är hydroxifunktionell.

10 3. Papper enligt patentkrav 2, k ä n n e t e c k n a t av att polymeren är polyetylenglykol.

4. Papper enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att mängden N-metylol-förening är 0,5-10 % av papperets vikt.

15 5. Papper enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att mängden organisk polymer är 0,5-10 % av papperets vikt.

6. Papper enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att papperet dessutom innehåller glyoxal.
20

7. Papper enligt något av de föregående patentkraven, vilket innehåller barrträdsellulosa.

8. Sätt att framställa ett modifierat papper, som innehåller cellulosa, vid vilket en del av vätegrupperna i cellulosan substitueras med en N-metylol-förening, k ä n n e t e c k n a t av att N-metylol-föreningen består av metyloldihydroxietylenkarbamid eller metylolacetylendikarbamid och att en organisk polymer tillsätts till papperet.
25

9. Cellsystem för växtodling, som är framställt av ett modifierat papper, som innehåller cellulosa, varvid en del av vätegrupperna i nämnda cellulosa har substituerats med en N-metylol-förening, k ä n n e t e c k n a t av att N-metylol-föreningen består av metyloldihydroxietylenkarbamid eller metylolacetylendikarbamider och att papperet dessutom innehåller en organisk polymer.
30
35