



SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT



F I 000116573B

(10) FI 116573 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

30.12.2005

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

D21H 11/00

(21) Patentihakemus - Patentansökning

20012328

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

28.11.2001

(24) Alkupaivä - Löpdag

28.11.2001

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

29.05.2003

(73) Haltija - Innehavare

1 •M-real Oyj, Revontulentie 6, 02100 Espoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Leskelä, Markku, Hakulintie 43, 08500 Lohja As., SUOMI - FINLAND, (FI)

2 •Nygård, Stina, Hakajaakopinkuja 1 B, 08500 Lohja As., SUOMI - FINLAND, (FI)

3 •Pauler-Johansson, Gudrun, Saravägen 11, 89431 Sjöleva, SVERIGE, (SE)

4 •Pitkänen, Maija, Käsälä 4 as 6, 40250 Jyväskylä, SUOMI - FINLAND, (FI)

5 •Änäs, Eeva, Lönnrotinkatu 19 B, 44100 Äänekoski, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Forssén & Salomaa Oy
Eerikinkatu 2, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Täyteaine ohuiden pohjapaperien valmistukseen ja menetelmä pohjapaperin valmistamiseksi
Fyllnadsämne för framställning av tunn baspapper och förfarande för framställning av baspapper

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena on saostettujen kalsiumkarbonaattien (PCC) käyttö täyteaineina pohjapaperin valmistukseen yhdessä mekaanisen lehtipuumassan ja havusellun kanssa, sekä menetelmä pohjapaperin valmistamiseksi, jossa menetelmässä käytetään lehtipuista, erityisesti *Populus*-suvun puuaineksesta tuotettua massaa ja havusellua yhdessä PCC-täyteaineen kanssa. Saostetun kalsiumkarbonaatin (PCC) käytölle pohjapaperin valmistukseen yhdessä mekaanisen lehtipuumassan ja havusellun kanssa on tunnusomaista, että mekaanisen lehtipuumassan kuiduista ≥ 20 p-% sisältyy kuitukokofraktioon < 200 mesh ja 10–40 p-% sisältyy kuitukokofraktioon 28/48 mesh, mekaanisen lehtipuumassan vaaletus on ≥ 75 , saostetun kalsiumkarbonaatin partikkelikokojakauma on $90\% \leq 9 \mu\text{m}$, $50\% \leq 5 \mu\text{m}$ ja $20\% \leq 1,5 \mu\text{m}$ ja pohjapaperin neliömassa on 25–150 g/m².

Uppfinningen avser en användning av fällda kalciumkarbonater (PCC) som fyllmedel för framställning av baspapper tillsammans med mekanisk lövvedsmassa och kemisk barrvedsmassa, samt ett förfarande för framställning av baspapper, i vilket förfarande används massa producerad av lövträd, särskilt av vedämne från *Populus*-släktet, och kemisk barrvedsmassa tillsammans med PCC-fyllmedel. Användningen av fälld kalciumkarbonat (PCC) för framställning av baspapper tillsammans med mekanisk lövvedsmassa och kemisk barrvedsmassa kännetecknas därav, att ≥ 20 vikt-% av fibrena av den mekaniska lövvedsmassan ingår i fiberstorleksfraktionen < 200 mesh och 10–40 vikt-% ingår i fiberstorleksfraktionen 28/48 mesh, ljusheten av den mekaniska lövvedsmassan är ≥ 75 , partikelstorleksfördelningen hos det fällda kalciumkarbonatet är $90\% \leq 9 \mu\text{m}$, $50\% \leq 5 \mu\text{m}$ och $20\% \leq 1,5 \mu\text{m}$ och ytvikten av baspapperet är 25–150 g/m².

Täyteaine ohuiden pohjapaperien valmistukseen ja menetelmä
pohjapaperin valmistamiseksi
Fyllnadsämne för framställning av tunn baspapper och förfarande
för framställning av baspapper

5

Esillä olevan keksinnön kohteena on saostettujen kalsiumkarbonaattien (PCC)
käyttö täyteaineina pohjapaperin valmistukseen yhdessä mekaanisen lehtipuomas-
san ja havusellun kanssa, sekä menetelmä pohjapaperin valmistamiseksi, jossa
10 menetelmässä käytetään lehtipuista, erityisesti *Populus*-suvun puuaineksesta tuo-
tettua massaa ja havusellua yhdessä PCC-täyteaineen kanssa.

Tekniikan taso

15 Pohjapapereissa, erityisesti ohuissa pohjapapereissa käytetään kaoliineja ja jauhet-
tuja kalsiumkarbonaatteja (GCC) täyteaineina. Ohuita pohjapapereita valmistetaan
perinteisesti happamissa olosuhteissa, jolloin ei voida käyttää kalsiumkarbonaatte-
ja vaan muita yhdisteitä, joten PCC:a ja GCC:a käytetään lähinnä hienopapereis-
sa.

20

Päällystetyissä pohjapapereissa paperin on oltava tiivis, jotta päällystyspasta jää
paperin pintaan hyvin peittäväksi kerrokseksi eikä pääse tunkeutumaan pohjapa-
periin päällystysprosessin aikana. Jotta päällystetty paperi olisi painettavuudeltaan
hyvä, päällystekerrosten halutaan peittävän pohjapaperin täydellisesti. Ohuiden
25 päällystekerrosten tulee saada aikaan hyvä peitto ja painetun paperin kiillon tulee
olla suuri ilman häiritsevää vaihtelua. Lisäksi paperin palstautumislujouden, jota
tarvittaessa mitataan ScottBond-arvona, on oltava riittävän suuri, jottei paperi hal-
kea painatuksessa.

30

Paperit painetaan tyypillisesti heatset offset-painokoneella, jolloin valmiin pääl-
lystetyn paperin pinta voi kuplia, jos pohjapaperin z-suuntainen lujuus ei ole riit-

tävä. Tämä ilmiö on erityisen kriittinen kaksoispäällystetyn paperin tapauksessa, kun paperin pinta on tiivis, eivätkä heatset offset-painokoneen kuivausosalla paperin omasta kosteudesta syntyvät höyryt pääse poistumaan paperin pintojen kautta. Täyteaineella tulisi pohjapaperin laadun kannalta lisäksi olla korkea opasiteetti (valonsironta) ja vaaleus, mutta samanaikaisesti on myös erittäin tärkeää, ettei täyteaine pienennä paperin palstautumislujuuksia eikä toisaalta suurena pohjapaperin huokoisuutta.

Arkkioffset-painatuksessa z-suuntainen lujuus on myös kriittinen vaikka painoväriä ei kuivata erillisessä kuivaimessa. Arkkioffsetissa lujuusvaatimus tulee siitä, että painovärit ovat erittäin viskooseja ja painonipin ulostulopuolella paperiin kohdistuu paperia halkaisemaan pyrkivä voima.

Saostetut kalsiumkarbonaatit (PCC) ovat tunnetusti hyviä täyteaineita erityisesti päällystämättömissä hienopapereissa. Niillä saavutetaan korkea vaaleus ja opasiteetti ja toisiin mineraalitäyteaineisiin verrattuna myös bulkki on parempi. Saavutettavat edut perustuvat pohjimmaltaan siihen, että PCC:n valmistusprosessissa partikkelien muotoa ja kokoa voidaan ohjata prosessinohjaussuureita muuttamalla. Korkea vaaleus perustuu siihen, että koska prosessi on synteettinen, puh-
taiden raaka-aineiden avulla voidaan saavuttaa lopputulos, joka on jauhettuja kalsiumkarbonaatteja parempi. Myös PCC:n valmistaminen on suurissa laitoksissa taloudellisesti kilpailukykyistä muihin täyteaineisiin verrattuna.

Täyteainepartikkelien muoto ja koko ovat paperin valmistusta ajatellen säädettävissä melko laajoissa rajoissa. Tämä on johtanut mm. siihen, että PCC-pigmenteistä on tullut kilpailukykyisiä myös päällystyspigmentteinä.

Kalsiumkarbonaattipigmenttejä voidaan käyttää yleensä vain paperinvalmistusprosesseissa, joissa pH on neutraali tai emäksinen. Happamissa oloissa karbonaattit liukenevat. Myös tätä rajoitusta on kyetty väistämään kehittämällä PCC-pigmenttejä, joita voidaan käyttää lievästi happamissa oloissa.

PCC-pigmentit ovat saavuttaneet vahvan aseman päällystämättömien hienopapereiden täyteaineena, jolloin partikkelit ovat tyypillisesti muodoltaan monimutkaisia ja kooltaan varsin suuria, ja myös hienopapereiden päällysteissä, jolloin partikkelit ovat tyypillisesti yksinkertaisempia ja kooltaan pienempiä.

Perinteisesti PCC-täyteaineita käytetään päällystämättömissä toimistopapereissa yli 15 p-%:n osuuksina, jolloin tavoitteena on vaaleuden ja opasiteetin nostaminen sekä kustannusten alentaminen. PCC:n partikkelimorfologia on suunniteltu siten, että bulkki myös säilyy mahdollisimman hyvin. Tämän seurauksena PCC:n partikkelit ovat "merisiilimäisiä" morfologialtaan, joka taas on erittäin heikko rainan tiiveyden ja palstautumislujuuden kannalta. Synteettinen saostettu PCC on joko aragoniittia tai kalsiittia riippuen valmistusolosuhteista. Tyypillisesti aragoniitti on morfologialtaan neulamainen, joka soveltuu paperin päällystykseen. Kalsiitti saostuu paperin bulkkia lisäävinä, skalenodraalisina eli lähinnä jyvämäisinä tai valonsiirron antavina romboedrisina eli kuutiomaisina aglomeraatteina tai prismaattisina eli ryynimäisinä, pallomaisina tai pyöreähköinä partikkeleina, jotka ovat usein muodoltaan monimutkaisia, kooltaan varsin suuria ja paperin kannalta ominaisuuksiltaan kompromissi. Oheisessa kuviossa 1 on havainnollistettu partikkeleita SEM kuvien avulla. Hienopapereiden päällysteissä käytetyt partikkelit ovat tyypiltään yksinkertaisempia ja kooltaan pienempiä.

PCC-pigmentit eivät ole kuitenkaan saavuttaneet erityistä menestystä ohuiden pohjapapereiden täyteaineina. Näissä tuotteissa täyteaineelta toivotaan laadun kannalta korkeaa vaaleutta ja opasiteettia ts. valonsirontaa, mutta samanaikaisesti on erittäin tärkeää, että täyteaineet eivät pienennä paperin palstautumislujuutta eivätkä toisaalta suurena pohjapaperin huokoisuutta. Paperin kehityksessä yleensä pyritään alentamaan paperin neliömassoja, jolloin opasiteetti pienenee, joka taas on kompensoitava valonsirontakerrointa nostamalla. Lisäksi tiiveys luonnollisesti huononee eli pienenee neliömassaa pienennettäessä. Paperikoneiden ja päällystyskoneiden jatkuvasti suurenevat ajonopeudet edelleen korostavat tiiveyden

kriittisyyttä. Tunnettujen PCC-täyteaineiden ongelmana on, että ne eivät täytä kaikkia ohuen pohjapaperin valmistukseen liittyviä vaatimuksia samanaikaisesti. Tyypillisesti pohjapaperin vaaleus ja opasiteetti voivat olla suuria, mutta samanaikaisesti pohjapaperin palstautumislujuus on alentunut hälyttävästi ja tiiveys on huonontunut niin, että päällystyspasta on tunkeutunut pohjapaperiin.

Patenttijulkaisussa *FI 100 729* kuvataan paperinvalmistuksessa käytettävä, pääasiassa kalsiumkarbonaatista muodostunut täyteaine sekä menetelmä sen valmistamiseksi. Menetelmässä kalsiumkarbonaatti saostetaan selluloosakuidusta ja/tai mekaanisesta massakuidusta jauhamalla valmistettujen hienoainefibrillien pinnalle. Hienoainefibrillit, joiden pinnalle kalsiumkarbonaattipartikkelit ovat saostuneet, muodostavat helminauhamaisia rihmoja ja näin valmistetut kalsiumkarbonaattiaggregaatit muistuttavat lähinnä kasassa olevia helminauhoja. Tämä sellukuituun tai mekaaniseen massakuituun sekä kalsiumkarbonaattiin perustuva täyteaine antaa paperille hyvät optiset ominaisuudet ja hyvän lujuuden.

Menetelmä päällystetyn hienopaperin valmistukseen soveltuvan pohjapaperin valmistamiseksi yhdistämällä lehtipuuhiokemassa ja havusellu on esitetty patenttijulkaisussa *FI 103 417*. Menetelmässä käytetään yhdistelmänä haavasta tai haavan sukuisesta puusta valmistettua mekaanista massaa ja havupuusellua, jolloin saadaan aikaan lujuusominaisuuksiltaan pohjapaperin valmistukseen soveltuvaa massaa. Haapamassan etuja ovat korkea vaaleus ja vaaleuden pysyvyys verrattuna kuusihiokkeeseen. Tämä johtuu etenkin haapahiokkeen tai vastaavan mekaanisen massan alhaisesta ligniinipitoisuudesta ja matalasta karbonyyliryhmäpitoisuudesta. Näin voidaan valmistaa korkean vaaleuden omaavaa hienopaperia tavanomaista alhaisempaan neliömassaan.

Yllä esitetyn perusteella voidaan havaita, että on olemassa ilmeinen tarve PCC-tyyppiselle täyteaineelle, joka soveltuu erityisesti ohuen pohjapaperin valmistukseen yhdessä mekaanisen lehtipuumassan ja havusellun kanssa, ja joka täyttää samanaikaisesti kaikki pohjapaperin täyteaineelle asetettavat vaatimukset, sekä

menetelmälle pohjapaperin valmistamiseksi, jossa käytetään lehtipuihin kuten haapaan tai haavan sukuisiin puihin perustuvaa mekaanista massaa ja havusellua yhdessä PCC-täyteaineen kanssa.

5 **Keksinnön tavoite**

Keksinnön tavoitteena on menetelmä pohjapaperin valmistamiseksi, erityisesti ohuen pohjapaperin valmistamiseksi, jonka avulla saadaan pohjapaperia, jolla on alhainen neliömassa, hyvä sisäinen lujuus ja tiiveys sekä parantunut valonsironta ja opasiteetti.

Keksinnön tavoitteena on myös saostetun kalsiumkarbonaatin (PCC) käyttö täyteaineena pohjapaperin valmistuksen yhdessä mekaanisen lehtipuumassan ja havusellun kanssa, joka täyteaine täyttää erityisesti edellä pohjapaperin täyteaineelle asetetut vaatimukset.

Keksinnön tavoitteena on myös menetelmä pohjapaperin valmistamiseksi, missä menetelmässä käytetään lehtipuihin kuten haapaan tai haavan sukuisiin puihin perustuvaa mekaanista massaa ja havusellua yhdessä PCC-täyteaineen kanssa, jolloin voidaan saavuttaa kaikki toivotut pohjapaperin ominaisuudet samanaikaisesti.

Keksinnön tunnusomaiset piirteet

Keksinnön mukaisen PCC-täyteaineen käytön pohjapaperin valmistamisessa yhdessä mekaanisen lehtipuumassan ja havusellun kanssa sekä menetelmän pohjapaperin valmistamiseksi tunnusomaiset piirteet on esitetty patenttivaatimuksissa.

Keksinnön kuvaus

On havaittu, että käytettäessä pohjapaperin valmistukseen mekaanista lehtipuumassaa ja havusellua yhdessä PCC-täyteaineen kanssa voidaan yllättäen saavuttaa samanaikaisesti kaikki pohjapaperilta vaadittavat ominaisuudet. Keksinnön mukaisessa menetelmässä edullisesti haavasta tai haavansukuisista puulajeista eli Populus-suvun puulajeista valmistettu mekaaninen lehtipuumassa, erityisesti painehioke (Pressure Ground Wood, PGW) tai kemimekaaninen massaa (CTMP) yhdistetään havuselluun ja käytetään PCC-täyteainetta, joka partikkelikokojakaumaltaan on 90 % \leq 9 μ m, 50 % \leq 5 μ m ja 20 % \leq 1,5 μ m ja joka morfologialtaan on ryynimäinen, jyvämäinen tai pallomainen.

Pohjapaperiin voidaan käyttää mekaanista lehtipuumassaa, joka on tuotettu edullisesti haavasta tai haavansukuisista lehtipuista eli Populus-suvun puulajeista, jotka on edullisemmin valittu seuraavien lajien joukosta: *P. tremula*, *P. tremuloides*, *P. balsamea*, *P. balsamifera*, *P. trichocarpa* ja *P. heterophylla* tai erilaisista kanta-
 haavoista risteytetyistä haapalajeista kuten hybridihaapalajeista sekä geenitekni-
 sestisesti tuotetuista lajeista tai poppelista, tai edellä mainituista lajeista valmistettujen mekaanisten massojen seosta. Erityisen edullisia puulajeja ovat maatiaishaapa *P. tremula*, Kanadan haapa *P. tremuloides*, poppeli ja hybridihaapa. Mekaaninen lehtipuumassa voi valinnaisesti sisältää enintään 70 p-% kuusta tai mäntyä.

Haavan sijasta voidaan käyttää myös muuta lehtipuuta kuten koivua, eucalyptusta tai akaasia. Tällaiset mekaaniset lehtipuumassat voidaan tehdä seoksina, joissa on esim. kahta lehtipuuta ja sitten havupuuna esimerkiksi kuusta. Kuusen osuus voi olla enintään 70 %, edullisesti enintään 50 % ja erityisen edullisesti alle 30 %.

Mekaaniset lehtipuumassat ovat lyhytkuituisempia kuin koivusellu tai mekaaniset kuusimassat. Siksi samassa neliömassassa mekaanista lehtipuumassaa on enemmän kuituja kuin koivusellussa tai mekaanisessa kuusimassassa. Tämä johtaa suu-

rempaan valonsirontakykyyn, hyvään formaatioon eli pieneen neliöpainon vaihteluun pienessä mittakaavassa, pieneen pintakarheuteen, lisäksi bulkki on hyvä.

5 Haavasta tai muista Populus-suvun puulajeista valmistettu mekaaninen lehtipuumassa ja erityisesti kemimekaaninen massa (CTMP) ja painehioke (PGW) sisältävät suuren määrän lyhyitä kuituja, jotka antavat massalle bulkkia ja valonsirontaa. Yhdistämällä haavasta tai haavansukuisista puulajeista valmistettu mekaaninen massa havupuusta valmistettuun kemialliseen selluloosamassaan käyttäen PCC-täyte-ainetta voidaan tuottaa pohjapaperia, jolla on erinomainen valonsironta ja
10 opasiteetti, korkea vaaleus sekä tasainen pinta, hyvä lujuus ja tiiveys.

Mekaanista lehtipuumassaa, edullisesti haapa-CTMP:a tai haapa-PGW:a tai niiden yhdistelmää käytetään 20–70 p-% ja valkaistua havusellua 80–30 p-% sulpun kuiva-aineesta laskien, ja mekaanisen lehtipuumassan kuiduista vähintään 20 %
15 sisältyy kuitukokofraktioon < 200 mesh ja edullisesti 10–40 p-% sisältyy kuitukokofraktioon 28/48 mesh. Edullisesti lehtipuumassan kuiduista vähintään 30 p-% ja erityisen edullisesti vähintään 50 p-% on peräisin haavasta, hybridihaavasta ja/tai poppelista.

20 Lehtipuuraaka-aine haketetaan, minkä jälkeen hakkeesta valmistetaan mekaanista massaa, hierrettä (TMP) tai kemimekaanista massaa (CTMP) sinänsä tunnetulla tavalla. Hiokemenetelmää käytettäessä (GW tai PGW) raaka-aine syötetään prosessiin pölleinä. Mekaanisesta massasta muodostetaan sulppu yhdessä kemiallisen massan eli sellun kanssa ja täyteaineena käytetään PCC-täyteainetta, jonka partikkelikokojakauma on 90 % \leq 9 μ m, 50 % \leq 5 μ m ja 20 % \leq 1,5 μ m. Lisäksi sulppu
25 voi sisältää lisäaineita kuten erilaisia tärkkelyksiä, tärkkelysjohdannaisia sekä retentioaineita. Sulpun kuiva-ainepitoisuus on 0,1–5 p-%. Sulpun vesifaasina voidaan käyttää esimerkiksi paperikoneen kiertovettä. Selluna käytetään edullisesti valkaistua havusellua. Mekaanisen massan määrä on tällöin 20–80 p-%, edullisesti 30–70 p-% ja valkaistun havusellun määrä on 80–20 p-%, edullisesti
30 70–30 p-% laskettuna sulpun kuiva-aineesta.

Mekaanisen lehtipuumassan ja sellumassan sulpusta muodostetaan paperiraina paperikoneelle tunnetun tekniikan mukaisesti esimerkiksi kitarainainta käyttäen.

- 5 Suoritetuissa laboratoriokokeissa on havaittu, että käytettäessä mekaanista lehtipuumassaa, edullisesti haapapohjaista massaa, jolla on matala Freenes, CFS ≤ 150 ml ja suuri vaaleus ≥ 75 , edullisesti ≥ 77 , sekä havusellua yhdessä PCC-täyteaineen kanssa, joka partikkelikokojakaumaltaan on 90 % $\leq 9 \mu\text{m}$, 50 % $\leq 5 \mu\text{m}$ ja 20 % $\leq 1,5 \mu\text{m}$, edullisesti 90 % $\leq 6,3 \mu\text{m}$, 50 % $\leq 2,7 \mu\text{m}$ ja 20 % $\leq 0,8 \mu\text{m}$ ja erittäin edullisesti 90 % $\leq 4,3 \mu\text{m}$, 50 % $\leq 1,8 \mu\text{m}$ ja 20 % $\leq 0,5 \mu\text{m}$ ja joka morfologialtaan on jyvämäinen, ryynimäinen tai pallomainen, on mahdollista valmistaa ohutta pohjapaperia, joka täyttää laadultaan pohjapaperille asetetut vaatimukset ja jonka ominaisuudet on esitetty seuraavassa:
- neliömassa 25–150 g/m², edullisesti 25–80 g/m²,
 - 15 • valonsirontakerroin ≥ 45 , edullisesti ≥ 50 ja erittäin edullisesti $\geq 55 \text{ m}^2/\text{kg}$,
 - palstautumislujuus ≥ 200 , edullisesti ≥ 250 ja erittäin edullisesti $\geq 300 \text{ J/m}^2$,
 - paperin huokoisuus $\leq 500 \text{ ml/min}$, edullisesti $\leq 300 \text{ ml/min}$ ja erittäin edullisesti $\leq 250 \text{ ml/min}$ (neliömassassa 50 g/m²)
 - paperin bulkki 1,2–1,8 cm³/g
 - 20 • vaaleus ≥ 75 %.

Keksinnön mukaisen pohjapaperin kuitukoostumus sisältää 20–70 p-% mekaanista lehtipuumassaa, edullisesti haapapohjaista massaa, edullisemmin haapahioketta tai haapa-CTMP-massaa ja erittäin edullisesti haapa-CTMP-massaa, sekä 80–30 p-% havusellua, sopivasti valkaistua mäntysellua.

Pohjapaperi voidaan päällystää millä tahansa sopivalla tunnetun tekniikan mukaisella menetelmällä, jolloin paperiradan ainakin toiseen pintaan, edullisesti molempiin pintoihin, muodostetaan päällystyskerros, jonka neliömassa on 5–50 g/m², edullisesti 5–30 g/m².

Keksinnön mukaisesta pohjapaperista saadaan korkealuokkaista hienopaperia päällystämällä se sopivalla pigmenttipitoisella päällystysseoksella. Päällystysseos voidaan applikoida materiaalirainalle sinänsä tunnetulla tavalla. Paperin päällystäminen voidaan suorittaa on-line tai off-line tavanomaisella päällystyslaitteella eli teräpäällystyksellä, tai filmipäällystämisen avulla tai pintaruiskutuksella.

Keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettu pohjapaperi ja siitä edelleen valmistettu päällystetty paperi voidaan kalanteroida millä tahansa tunnetun tekniikan mukaisella kalanterointimenetelmällä. Edullisesti kalanterointi suoritetaan on-line soft-kalanteroitina, jolloin saadaan sileitä ja kiiltäviä tai mattapintaisia tuotteita, joiden bulkki, opasiteetti ja jäykkyys vastaavat vaatimuksia.

Esimerkit

Keksintöä havainnollistetaan seuraavien esimerkkien avulla. Alan ammattimiehelle on kuitenkin itsestään selvää, ettei keksintöä ole tarkoitus rajoittaa vain esimerkkien suoritusmuotoihin.

Esimerkki 1

Laboratoriokokeet eri täyteaineilla

Koesarjassa tehtiin laboratorioarkkeja Formette Dynamique -arkkimuotilla. Koe-pisteissä käytettiin alla kuvattuja kuitumassoja, hylkyä ja erilaisia täyteaineita.

Lisäksi käytettiin vakiomäärä retentioaineita sekä tärkkelystä.

Kokeissa käytettiin seuraavia kuitumassoja:

- pohjoismainen valkaistu havusellu, joka jauhettiin SR-lukuun 24 Escher Wyss-laboratoriojauhimmella
- 85 % haapaa ja 15 % kuusta sisältävä valkaistu CTMP, joka jauhettiin CSF-arvoon 48 ml Voith Sulzer -laboratoriojauhimmella (sakeus 4,2 %, ominaissär-

mäkuorma 0,3 J/m, ominaisenergiankulutus 90 kWh/t). Massan kuitujakauma ja tärkeimmät paperitekniset arvot laboratorioarkista mitattuna olivat:

- 5 - pituuspainotettu kuitupituus: 0,69 mm
- McNett-luokittelu +28 mesh: 3,3 %
- McNett-luokittelu 28/48 mesh: 39,4 %
- McNett-luokittelu 48/100 mesh: 22,4 %
- McNett-luokittelu 100/200 mesh: 11,0 %
- McNett-luokittelu -200 mesh: 23,9 %
- 10 - vetoindeksi 37,8 Nm/g
- repäisyindeksi 3,4 mNm²/g
- bulkki 1,79 cm³/g
- ScottBond 152 J/m²
- sirontakerroin 47,4 m²/kg
- 15 - vaaleus 80,9

Kaikissa koepisteissä oli yhteensä 12 % täyteainetta. Päälystettyä paperia valmistavalla paperitehtaalla käytännön oloissa pohjapaperin täyteaine koostuu sekä ns. tuoreesta täyteaineesta että päälystetyn paperin hylystä tulevasta täyteaineesta (sisältää päälystekerroksen mineraaliset pigmentit). Tämän vuoksi osaan koepisteistä täyteaine annosteltiin paperitehtaan päälystettynä hylkynä, jossa mineraalinen pääkomponentti oli päälysteen sisältämä jauhettu karbonaatti. Näissä pisteissä 6 %-yksikköä täyteaineesta oli tuoretäyteainetta ja 6 %-yksikköä hylystä tulevaa täyteainetta.

25

Käytetyt täyteaineet on kuvattu seuraavassa taulukossa 1 ja oheisessa kuviossa 2 on esitetty partikkelikokojakaumat graafisesti. Arvot on mitattu Malvern Master Size -laitteella.

Taulukko 1

Täyteaine	Partikkelikoko D50, μm	Pinta-ala m^2/g
GCC1, jauhettu kalsiumkarbonaatti	1,67	6,64
GCC2, jauhettu kalsiumkarbonaatti	1,1	7,77
PCC1, skalenoedrinen	2,6	4,98
PCC2, romboedrinen	1,4	7,58
PCC3, seos skalenoedrinen/ prismaattinen	3,6	3,77

5 Arkkien ominaisuudet on kuvattu seuraavassa taulukossa 2. Veto- ja repäisyindeksit ovat geometrisia keskiarvoja kone- ja poikkisuunnan tuloksista.

Taulukko 2

Ominaisuus	Täyteaine								
	GCC1	GCC1	GCC2	PCC1	PCC1	PCC2	PCC2	PCC3	PCC3
Hylky ei/on	ei	on	ei	ei	on	ei	on	Ei	on
Neliömassa, g/m^2	52,2	50,4	51,9	50,9	50,3	51,7	50,8	51,5	50,6
Tiheys, kg/m^3	567	560	552	530	541	544	546	515	550
Huokoisuus, bendt- sen, ml/min	210	170	240	320	300	280	230	480	240
ISO-vaaleus	82,0	81,6	82,8	83,0	81,8	84,3	82,5	83,6	82,2
Sirontakerroin, m^2/kg	47,0	44,8	52,2	54,9	48,4	62,4	51,2	58,2	52,6
ScottBond, J/m^2	287	306	281	234	308	266	350	240	286
Vetoindeksi, Nm/g	61,1	61,8	57,2	58,0	57,6	53,8	57,6	55,1	57,4
Repäisyindeksi, mNm^2/g	7,0	7,2	7,7	8,0	7,8	7,9	7,6	8,3	7,5

10 Tuloksista havaitaan odotetusti, että vaaleus ja sirontakerroin nousevat PCC:tä käytettäessä verrattuna kalsiumkarbonaattiin. Yllättäen kuitenkin nähdään, että PCC1 ja erityisesti PCC2 voivat parempien optisten ominaisuuksien lisäksi jopa parantaa lujuusominaisuuksia. Näin on käynyt hylkyä sisältävissä pisteissä Scott-

Bond-palstautumislujuuden ja repäisyjuuuden osalta. Myös papereiden huokoisuus on säilynyt riittävän matalalla tasolla ja tässäkin huomio kiinnittyy PCC2:n yllättävän hyviin tuloksiin.

5 Esimerkki 2

Pohjapaperin valmistus pilot-paperikoneella sekä päällystys ja kalanterointi

Kokeissa käytettiin seuraavia kuitumassoja:

- tehdasjauhettu pohjoismainen valkaistu havusellu
- 10 - 85 % haapaa ja 15 % kuusta sisältävä valkaistu CTMP, joka jälkijauhettiin pilot-mittaisella jauhimella matalalla ominaissärmäkuormalla ominaisenergiakulutuksen ollessa 140 kWh/t. Ennen jälkijauhatusta massan CSF oli 115 ml. Jälkijauhatuksen jälkeen massan ja laboratorioarkkien tärkeimmät ominaisuudet olivat:
- 15 - CSF 59 ml
- pituuspainotettu kuitupituus 0,73 mm
- McNett-luokittelu +16 mesh: 0,0 %
- McNett-luokittelu 16/30 mesh: 5,4 %
- McNett-luokittelu 30/50 mesh: 31,3 %
- 20 - McNett-luokittelu 50/200 mesh: 34,1 %
- McNett-luokittelu -200 mesh: 29,1 %
- vaaleus: 78,6
- vetoindeksi 46,7 Nm/g
- repäisyindeksi 3,9 mNm²/g
- 25 - tiheys 570 kg/m³ (bulkki 1,75 cm³/g)
- ScottBond 329 J/m²
- sirontakerroin 51,5 m²/kg.

30 Vertaamalla näitä tuloksia esimerkin 1 laboratoriossa jälkijauhetun massan ominaisuuksiin, nähdään, että pilot-mittakaavan jauhin on tuottanut selvästi enemmän 200 mesh jaetta, kun taas jaetta 30/50 mesh (vastaa jaetta 28/48 mesh esimerkissä

1) on pilotkokeessa selvästi vähemmän. Tulos on tyypillinen ja käytännössä on havaittu, että pilot-kokeessa käytetty jauhin vastaa paperitehtaan oloja erittäin hyvin. Jauhin on rakenteeltaan tehdasjauhinta vastaava, kuitenkin niin, että pilot-jauhimen koko on pienempi.

5

Massoista tehtiin pohjapaperia pilot-mittaisella paperikoneella. Paperikoneessa oli kitarainain. Papereihin lisättiin samoja täyteaineita kuin esimerkissä 1 seuraavasti:

- PCC1, skalenoeedrinen
- PCC2, romboedrinen.

10

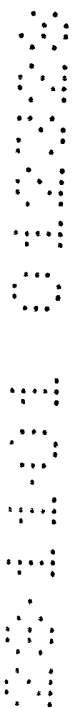
Vertailua jauhettuihin kalsiumkarbonaatteihin ei enää tehty, vaan kokeeseen otettiin mukaan 2 parasta PCC:tä

Sulppuun lisättiin kaikissa koepisteissä vakiomäärät tärkkelystä ja samoja retentioaineita.

15

Pohjapapereista valmistettiin rullia, jotka kuivattiin ja sitten analysoitiin. Seuraavan taulukon 3 mittaustulokset ovat keskiarvoja neljän rullan mittauksista. Veto- ja repäisyindeksi ovat kone- ja poikkisuunnan geometrisia keskiarvoja.

20



Taulukko 3

Ominaisuus	Täyteaine	
	PCC1	PCC2
Neliömassa, g/m ²	51,2	52,3
Täyteaineen osuus, %	14,7	13,4
Tiheys, kg/m ³	756	751
Huokoisuus, bendtsen, ml/min	264	283
Vaaleus	77,2	78,8
Sirontakerroin, m ² /kg	49,6	51,6
ScottBond, J/m ²	479	377
Vetoindeksi, Nm/g	37,7	35,9
Repäisyindeksi, mNm ² /g	7,5	7,5

5 Taulukosta 3 nähdään, että pohjapapereiden ominaisuudet olivat varsin lähellä toisiaan. Vertailua vaikeuttaa PCC1:n korkeampi pitoisuus. Kuten laboratorioko-
keessakin PCC2:lla saavutettiin paremmat optiset ominaisuudet so. vaaleus ja
sirontakerroin.

10 Tämän jälkeen pohjapaperit päällystettiin samoilla pastoilla ja superkalanteroititiin.
Päällystemäärätavoite oli 18 g/m² molemmille paperin puolille. Kalanteroinnin
linjapaine oli 280 kN/m.

15 Valmiin paperin tärkeimmät ominaisuudet on esitetty seuraavassa taulukossa 4
(ominaisuudet ovat paperin puolten keskiarvoja).

Taulukko 4

Ominaisuus	Täyteaine	
	PCC1	PCC2
Neliöpaino, g/m ²	88,4	89,7
Päällystemäärä, g/m ²	36,4	36,6
Bulkki, cm ³ /g	0,75	0,75
Vaaleus	92,3	93,4
Opasiteetti	93,4	93,4
Sileys	0,60	0,59
Kiilto	79,0	78,2

- 5 Taulukon 4 mukaan ainoa selvä ero päällystyksen jälkeen on vaaleus, joka on PCC2:lla parempi. Tavanomainen odotusarvo kuitenkin on, että jos vaaleus on peräti 1,3-yksikköä suurempi valmiissa paperissa, korkeamman vaaleuden paperin opasiteetin odotetaan olevan selvästi huonompi kuin alemman vaaleuden paperissa. Näin ollen PCC2:ta sisältävän paperin optisia ominaisuuksia on pidettävä
- 10 PCC1-paperia parempana. Paperin pintaominaisuuksissa (sileys, kiilto) käytännön eroa ei ole.

Patenttivaatimukset

1. Saostetun kalsiumkarbonaatin (PCC) käyttö ohuiden pohjapaperien valmistukseen yhdessä mekaanisen lehtipuumassan ja havusellun kanssa, **tunnettu** siitä, että mekaanisen lehtipuumassan kuiduista ≥ 20 p-% sisältyy kuitukokofraktioon < 200 mesh ja $10-40$ p-% sisältyy kuitukokofraktioon $28/48$ mesh, mekaanisen lehtipuumassan vaaleus on ≥ 75 , saostetun kalsiumkarbonaatin partikkelikokojakauma on $90 \% \leq 9 \mu\text{m}$, $50 \% \leq 5 \mu\text{m}$ ja $20 \% \leq 1,5 \mu\text{m}$ ja pohjapaperin neliömassa on $25-150 \text{ g/m}^2$.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että mekaanisen lehtipuumassan vaaleus on ≥ 77 , saostetun kalsiumkarbonaatin partikkelikokojakauma on $90 \% \leq 6,3 \mu\text{m}$, $50 \% \leq 2,7 \mu\text{m}$ ja $20 \% \leq 0,8 \mu\text{m}$ ja pohjapaperin neliömassa on $25-80 \text{ g/m}^2$.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että mekaaninen lehtipuumassa on valmistettu haavasta ja/tai haavansukuisista puulajeista
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että mekaaninen lehtipuumassa sisältää CTMP-massaa tai painehioketta (PGW) tai niiden yhdistelmää, ja lehtipuumassa on valmistettu *Populus*-suvun puulajeista, jotka on valittu seuraavien lajien joukosta: *P. tremula*, *P. tremuloides*, *P. balsamea*, *P. balsamifera*, *P. trichocarpa*, *P. heterophylla*, erilaisista kantahaavoista risteytetyt haapalajit kuten hybridihaapalajit, geeniteknisesti tuotetut lajit ja poppeli.
5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että mekaanisen lehtipuumassan kuiduista ainakin 30% on peräisin haavasta ja/tai haavansukuisista puulajeista.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että mekaanisen lehtipuumassa sisältää ainakin 50 % kuituja, jotka ovat peräisin haavasta, ja/tai haavansukuisista puulajeista.
- 5 7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että mekaaninen lehtipuumassa sisältää 70–100 % kuituja, jotka ovat peräisin haavasta ja/tai haavansukuisista puista ja 0–30 % kuituja, jotka ovat peräisin havupuista ja/tai muista lehtipuista.
- 10 8. Menetelmä pohjapaperin valmistamiseksi, jossa menetelmässä kuituraaka-aineesta muodostetaan paperirata paperikoneelle, **tunnettu** siitä, että kuituraaka-aine muodostetaan yhdistämällä saostettu kalsiumkarbonaatti (PCC) mekaanisen lehtipuumassan ja havusellun kanssa, ja mekaanisen lehtipuumassan kuiduista ≥ 20 p-% sisältyy kuitukokofraktioon < 200 mesh ja 10–40 p-% sisältyy kuitukokofraktioon 28/48 mesh, mekaanisen lehtipuumassan vaaleus on ≥ 75 , saostetun kalsiumkarbonaatin partikkelikokojakauma on 90 % $\leq 9 \mu\text{m}$, 50 % $\leq 5 \mu\text{m}$ ja 20 % $\leq 1,5 \mu\text{m}$ ja pohjapaperin neliömassa on 25–150 g/m².
- 15
9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mekaanisen lehtipuumassan vaaleus on ≥ 77 , saostetun kalsiumkarbonaatin partikkelikokojakauma on 90 % $\leq 6,3 \mu\text{m}$, 50 % $\leq 2,7 \mu\text{m}$ ja 20 % $\leq 0,8 \mu\text{m}$ ja pohjapaperin neliömassa on 25–80 g/m².
- 20
10. Patenttivaatimuksen 8 tai 9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mekaaninen lehtipuumassa on valmistettu haavasta ja/tai haavansukuisista puulajeista.
- 25
11. Jonkin patenttivaatimuksen 8 - 10 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mekaaninen lehtipuumassa sisältää CTMP-massaa tai painehioketta (PGW) tai niiden yhdistelmää, ja lehtipuumassa on valmistettu *Populus*-suvun puulajeista,
- 30

jotka on valittu seuraavien lajien joukosta: *P. tremula*, *P. tremuloides*, *P. balsamea*, *P. balsamifera*, *P. trichocarpa*, *P. heterophylla*, erilaisista kantahaavoista risteytetyt haapalajit kuten hybridihaapalajit, geeniteknisesti tuotetut lajit ja poppeli.

5

12. Jonkin patenttivaatimuksen 8 - 11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mekaanisen lehtipuumassan kuiduista ainakin 30 % on peräisin haavasta ja/tai haavansukuisista puulajeista.

10

13. Jonkin patenttivaatimuksen 8 - 12 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mekaaninen lehtipuumassa sisältää ainakin 50 % kuituja, jotka ovat peräisin haavasta ja/tai haavansukuisista puulajeista.

15

14. Jonkin patenttivaatimuksen 8 - 13 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mekaaninen lehtipuumassa sisältää 70–100 % kuituja, jotka ovat peräisin haavasta ja/tai haavansukuisista puulajeista ja 0–30 % kuituja, jotka ovat peräisin havupuista ja/tai muista lehtipuista.

Patentkrav

1. Användning av fällt kalciumkarbonat (PCC) för framställning av tunn baspapper tillsammans med mekanisk lövvedsmassa och kemisk barrvedsmassa, **kännetecknad** därav, att ≥ 20 vikt-% av fibrerna av den mekaniska lövvedsmassan ingår i fiberstorleksfraktionen < 200 mesh och 10-40 vikt-% ingår i fiberstorleksfraktionen 28/48 mesh, ljusheten av den mekaniska lövvedsmassan är ≥ 75 , partikelstorleksfördelningen hos det fällda kalciumkarbonatet är 90 % $\leq 9 \mu\text{m}$, 50 % $\leq 5 \mu\text{m}$ och 20 % $\leq 1,5 \mu\text{m}$ och ytvikten av baspapperet är 25-150 g/m².
2. Användning enligt patentkravet 1, **kännetecknad** därav, att ljusheten av den mekaniska lövvedsmassan är ≥ 77 , partikelstorleksfördelningen hos det fällda kalciumkarbonatet är 90 % $\leq 6,3 \mu\text{m}$, 50 % $\leq 2,7 \mu\text{m}$ och 20 % $\leq 0,8 \mu\text{m}$ och ytvikten av baspapperet är 25-80 g/m².
3. Användning enligt patentkravet 1 eller 2, **kännetecknad** därav, att den mekaniska lövvedsmassan är framställd av asp och/eller träarter besläktade med aspen.
4. Användning enligt något av patentkraven 1 - 3, **kännetecknad** därav, att den mekaniska lövvedsmassan innehåller CTMP-massa eller tryckslipmassa (PGW) eller en kombination av dessa, och lövvedsmassan är framställd av träarter från *Populus*-släktet, vilka är valda bland följande arter: *P. tremula*, *P. tremuloides*, *P. balsamea*, *P. balsamifera*, *P. trichocarpa*, *P. heterophylla*, av olika stamaspar korsade asparter, såsom hybridasparter, gentekniskt producerade arter och poppel.
5. Användning enligt något av patentkraven 1 - 4, **kännetecknad** därav, att åtminstone 30 % av fibrerna av den mekaniska lövvedsmassan härstammar från asp och/eller träarter besläktade med aspen.

6. Användning enligt något av patentkraven 1 - 5, **kännetecknad** därav, att den mekaniska lövvedsmassan innehåller åtminstone 50 % fibrer som härstammar från asp och/eller träarter besläktade med aspen.
- 5 7. Användning enligt något av patentkraven 1 - 6, **kännetecknad** därav, att den mekaniska lövvedsmassan innehåller 70–100 % fibrer som härstammar från asp och/eller träd besläktade med aspen och 0–30 % fibrer som härstammar från barrträd och/eller andra lövträd.
- 10 8. Förfarande för framställning av baspapper, i vilket förfarande en pappersbana bildas av ett fiberråmaterial i en pappersmaskin, **kännetecknat** därav, att fiberråmaterialet bildas genom förening av fällt kalciumkarbonat (PCC) med mekanisk lövvedsmassa och kemisk barrvedsmassa, och ≥ 20 vikt-% av fibrerna av den mekaniska lövvedsmassan ingår i fiberstorleksfraktionen < 200 mesh och 10-40 vikt-% ingår i fiberstorleksfraktionen 28/48 mesh, ljusheten av den mekaniska lövvedsmassan är ≥ 75 , partikelstorleksfördelningen hos det fällda kalciumkarbonatet är 90 % $\leq 9 \mu\text{m}$, 50 % $\leq 5 \mu\text{m}$ och 20 % $\leq 1,5 \mu\text{m}$ och ytvikten av baspapperet är 25-150 g/m².
- 15
- 20 9. Förfarande enligt patentkravet 8, **kännetecknat** därav, att ljusheten av den mekaniska lövvedsmassan är ≥ 77 , partikelstorleksfördelningen hos det fällda kalciumkarbonatet är 90 % $\leq 6,3 \mu\text{m}$, 50 % $\leq 2,7 \mu\text{m}$ och 20 % $\leq 0,8 \mu\text{m}$ och ytvikten av baspapperet är 25-80 g/m².
- 25
10. Förfarande enligt patentkravet 8 eller 9, **kännetecknat** därav, att den mekaniska lövvedsmassan har framställts av asp och/eller träarter besläktade med aspen.
- 30 11. Förfarande enligt något av patentkraven 8 - 10, **kännetecknat** därav, att den mekaniska lövvedsmassan innehåller CTMP-massa eller tryckslipmassa (PGW) eller en kombination av dessa, och lövvedsmassan har framställts av träarter från

Populus-släktet, vilka har valts bland följande arter: *P. tremula*, *P. tremuloides*, *P. balsamea*, *P. balsamifera*, *P. trichocarpa*, *P. heterophylla*, av olika stamaspar korsade asparter, såsom hybridasperter, gentekniskt producerade arter och poppel.

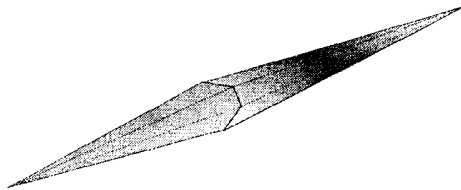
- 5 12. Förfarande enligt något av patentkraven 8 - 11, **kännetecknat** därav, att åtminstone 30 % av fibrerna av den mekaniska lövvedsmassan härstammar från asp och/eller träarter besläktade med aspen.
- 10 13. Förfarande enligt något av patentkraven 8 - 12, **kännetecknat** därav, att den mekaniska lövvedsmassan innehåller åtminstone 50 % fibrer som härstammar från asp och/eller träarter besläktade med aspen.
- 15 14. Förfarande enligt något av patentkraven 8 - 13, **kännetecknat** därav, att den mekaniska lövvedsmassan innehåller 70–100 % fibrer som härstammar från asp och/eller träd besläktade med aspen och 0–30 % fibrer som härstammar från barrträd och/eller andra lövträd.

FIG. 1

OPACARB® PCC

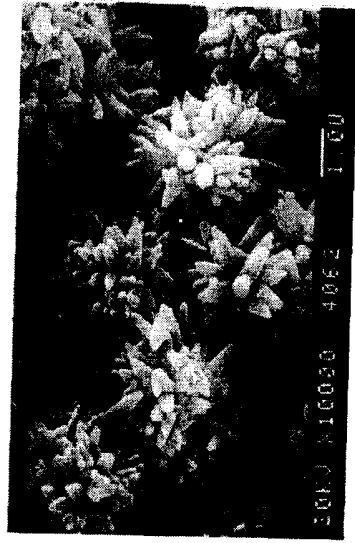


Median Particle Size: 0.4-2.0 μm
Surface Area: 6-12 m^2/g

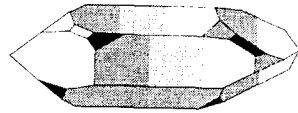


**Orthorhombic
Aragonite PCC**

ALBACAR® PCC

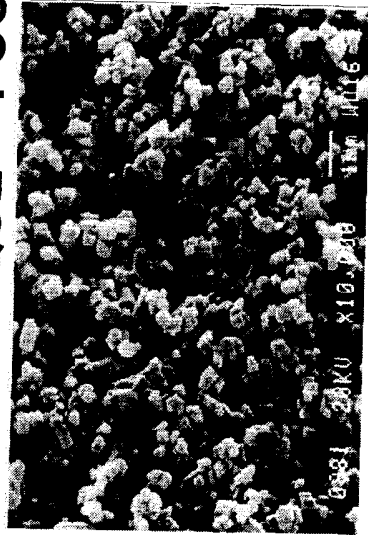


Median Particle Size: 0.8-2.2 μm
Surface Area: 6-25 m^2/g

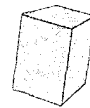


**Scalenohedral
Calcite PCC**

ULTRAPAQUE™ PCC

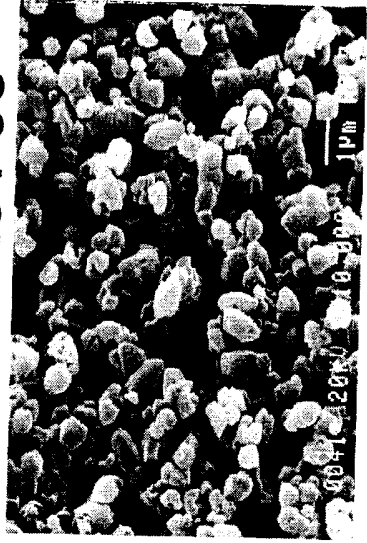


Median Particle Size: 0.3 μm
Surface Area: 7.5 m^2/g

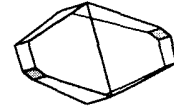


**Rhombohedral
Calcite PCC**

ALBAFIL® PCC



Median Particle Size: 0.6-2.2 μm
Surface Area: 4-12 m^2/g



**Prismatic
Calcite PCC**

001101 018888

FIG. 2
Particle size distribution, Malvern

