



SUOMI - FINLAND  
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS  
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU  
PATENTSKRIFT



FI000115225B

(10) FI 115225 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

31.03.2005

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

D21C 9/10, D21H 21/32

(21) Patentihakemus - Patentansökning

972529

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

13.06.1997

(24) Alkupäivä - Löpdag

16.11.1995

(41) Tullut julkiseksi - Blivt offentlig

13.06.1997

(86) Kv. hakemus - Int. ansökan

PCT/US95/14995

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

28.12.1994 US 365253 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •Minerals Technologies Inc., 405 Lexington Avenue, New York, NY 10174-1901, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Drummond, Donald Kendall, 1715 Canary Road, Quakertown, PA 18951, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab  
Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Täyteainetta sisältävän paperin valkaisu  
Blekning av papper som innehåller fyllämne

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US 2510595 A

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Tämä keksintö koskee valkaisuaineiden käyttöä täyteainetta sisältävän paperin vaaleuden parantamiseen. Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä täyteainetta sisältävä paperi käsitellään valkaisuaineilla paperinvalmistusprosessin aikana. Tätä menetelmää voidaan käyttää kaikille täyteainetta sisältäville paperilajikkeille. Tämä keksintö on kuitenkin erityisen käytökelpoinen vaaleudeltaan heikoille paperilajikkeille, joita valmistetaan mekaanisista massoista ja jotka sisältävät kalsiumkarbonaattia.

Föreliggande uppfinning avser användning av blekningsmedel för ökning av ljusheten hos fyllt papper. I förfarandet enligt föreliggande uppfinning behandlas det fyllda pappret med blekningsmedel vid framställningsprocessen av papper. Detta förfarande kan tillämpas på alla fyllda papperssorter. Föreliggande uppfinning är dock speciellt lämplig för papperssorter med låg ljushet, som framställs ur mekaniska massor och som innehåller kalciumkarbonat.

**Täyteainetta sisältävän paperin valkaisu****Keksinnön alue**

5 Tämä keksintö koskee menetelmää täyteainetta sisältävän paperin optisten ominaisuuksien parantamiseksi. Tarkemmin määriteltynä tämä keksintö koskee menetelmää kalsiumkarbonaattia sisältävän paperin vaaleuden parantamiseksi käsittelemällä täyteainetta sisältävä paperi valkaisuaineilla.

10 Edellä mainitun keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetut paperit antavat paperinvalmistajille mahdollisuuden asettaa tuotteelle suurempi hinta ja saada samalla aikaan parannetut optiset ominaisuudet suurentamatta merkittävästi tuotantokustannuksia.

15 Tätä keksintöä voidaan käyttää kaikille täyteainetta sisältäville paperilajikkeille. Keksintö on kuitenkin erityisen käyttökelpoinen mekaanisista massoista valmistetun paperin yhteydessä.

**Keksinnön tausta**

20 Yksi paperin tärkeimmistä ominaispiirteistä on paperin valkoisuusaste. Mitä valkoisempaa paperi on, sitä suurempi yleensä on myyntihinta. Paperinvalmistajien yritykset saada aikaan valkoisempia papereita ovat kohdistuneet massan käsittelyyn valkaisuaineilla, kuten emäksisellä hypokloriitilla. Massan valkaisussa tarvitaan kuitenkin 25 suuria määriä valkaisuaineita. Tämä myötävaikuttaa tuotantokustannusten nousuun samoin kuin valkaisuaineiden tehotomaan käyttöön ja kulutukseen.

30 Paperinvalmistajat, jotka tuottavat paperia mekaanisista massoista, menettävät vaaleutta massan emästummenemisen vuoksi, kun paperinvalmistusprosessissa käytetään täyteaineita, kuten kalsiumkarbonaattia. Tämä tummenemisen ilmiö rajoittaa tiettyjen täyteaineiden, kuten kalsiumkarbonaatin, käyttöä ja alentaa pyydettävissä olevaa hintaa 35 sellaista papereiden kohdalla, joiden optiset ominaisuudet

det ovat toivottua heikommät. Ajanmukaisten valkaisumene-  
telmin aiheuttamien suurempien kustannusten vuoksi tarvi-  
taan taloudellisempaa valkaisumenetelmää. Mekaanisia mas-  
soja ja täyteaineita, kuten kalsiumkarbonaattia, sisältä-  
vässä paperissa tapahtuvan tummenemisen vuoksi tarvitaan  
5 lisäksi menetelmää tämäntyyppisessä paperissa esiintyvien  
vaaleushäviöiden kompensoimiseksi.

Menetelmän mekaanisia massoja ja täyteaineita, ku-  
ten kalsiumkarbonaattia, savea ja talkkia, sisältävien  
10 papereiden valkaisemiseksi on havaittu olevan uusi ja tek-  
niikan tason perusteella odottamaton.

Tämän keksinnön yhtenä päämääränä on siksi tarjota  
käyttöön menetelmä täyteainetta sisältävän paperin valkai-  
semiseksi. Tämän keksinnön yhtenä muuna päämääränä on tar-  
15 jota käyttöön taloudellinen menetelmä mekaanisista mas-  
soista ja kalsiumkarbonaatista valmistetun laatupaperin  
tuottamiseksi. Tämän keksinnön yhtenä muuna päämääränä on  
vielä tarjota käyttöön valmis paperituote, joka on erityi-  
sen käyttökelpoinen sovelluksissa, joissa vaaditaan kor-  
20 keaa valkoisuusastetta. Tämän keksinnön yhtenä lisäpäämää-  
ränä on antaa paperinvalmistajalle mahdollisuus parantaa  
paperin vaaleutta käyttämättä kallista valkaisulaitosta.  
Keksinnön viimeksi mainittavana päämääränä on antaa pape-  
rinvalmistajalle mahdollisuus käyttää kalsiumkarbonaatti-  
25 täyteaineita ja mekaanisia massoja paperinvalmistukseen  
kärsimättä emästummenemisilmiöistä.

Tämän keksinnön nämä ja muut päämäärät käyvät ilmi  
seuraavassa yksityiskohtaisessa selityksessä esitettävistä  
30 tarkemmista tiedoista.

#### **Keksintöön liittyvä tekniikan taso**

US-patenttijulkaisussa 2 150 926 esitetään menetel-  
mä kasviperäisestä kuitumassasta muodostettujen arkkimate-  
riaalien valkaisemiseksi käyttämällä vetyperoksidia tai  
vetyperoksidia liuoksessa muodostavia aineita.

US-patenttijulkaisussa 2 510 595 esitetään hiokepaperin valkaisuemäksisellä liuoksella, joka sisältää peryhdistettä, kuten vetyperoksidia, ja fosfaattia.

5 US-patenttijulkaisussa 2 613 579 esitetään paperiarkkien samanaikaista valkaisua ja liimausta vetyperoksidin emäksisellä vesipitoisella liuoksella ja vahadispersiolla.

10 Tangin mukaan (Stabilization of Paper Through Sodium Borohydride Treatment, American Chemical Society 1986, s. 212 ja 427 - 441) paperin valkaisuun on käytetty pelkisteitä, kuten natriumboorihydridiä.

15 Missään edellä mainituista viitteistä ei kokonaisuudessaan eikä osittain viitata siihen, että mekaanisista massoista valmistettu täyteainetta sisältävä paperi voidaan vaalentaa käyttämällä erilaisia valkaisuaineita.

#### **Keksinnön yhteenveto**

20 Menetelmä täyteainetta sisältävän paperin optisten ominaisuuksien parantamiseksi valkaisemalla paperi on havaittu uudeksi ja tekniikan tason perusteella odottamattomaksi.

Tämän keksinnön mukainen menetelmä on käyttökelpoinen täyteainetta sisältäville paperilajikkeille.

25 Keksintö on erityisen käyttökelpoinen paperilajikkeille, joita valmistetaan mekaanisista massoista ja kalsiumkarbonaattitäyteaineesta.

#### **Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus**

30 Tämän keksinnön mukainen menetelmä on käyttökelpoinen täyteainetta sisältäville paperilajikkeille. Tämä keksintö on erityisen käyttökelpoinen paperilajikkeille, joita valmistetaan mekaanisista massoista ja jotka sisältävät kalsiumkarbonaattia.

35 Tämän keksinnön yhteydessä käyttökelpoisiin kalsiumkarbonaattitäyteaineisiin kuuluvat, mainittuihin kuitenkin rajoittumatta, mitkä tahansa kalsiumkarbonaattia sisältävät mineraalit, esimerkiksi kalkkikivi, liitu, do-

lomiitti ja synteettisesti valmistettu saostettu kalsiumkarbonaatti. Muihin tämän keksinnön yhteydessä käyttökel-  
poisiin mineraalitäyteaineisiin kuuluvat talkit, savet ja  
synteettiset piiohjaiset täyteaineet. Täyteainetta sisäl-  
5 tävä paperi valmistetaan käyttämällä alalla hyvin tunnet-  
tuja tavanomaisia paperinvalmistusmenetelmiä. Täyteainetta  
sisältävä paperi voi sisältää noin 1 - 40 paino-% täyteai-  
netta. Täyteaineen edullinen määrä paperissa riippuu kul-  
loinkin tuotettavasta paperilajikkeesta.

10 Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käyttökel-  
poiset valkaisuaineet voivat olla mitä tahansa valkaisuai-  
netyyppiä. Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä erityi-  
sen käyttökelpoisia valkaisuaineita ovat vetyperoksidi,  
natriumboorihydridi ja natriumditioniitti. Valkaisuaineita  
15 voidaan käyttää vesipitoisena liuoksena, joka sisältää  
noin 0,1 - 50 paino-% valkaisuainetta. Käytettävä määrä on  
edullisesti noin 0,1 - 5 paino-% paperista laskettuna.  
Käsittelyainepitoisuus on edullisemmin noin 0,1 - 2 pai-  
no-%. Valkaisuainetta voidaan käyttää paperille tämän val-  
20 mistuksen jälkeen, kuten esimerkiksi liimapuristimessa tai  
jätkirullaimessa.

Otaksutaan, että kun kalsiumkarbonaattia sisältävä  
paperi valkaistaan vetyperoksidilla, kalsiumkarbonaatin  
emäksisyys aktivoi vetyperoksidin, mikä johtaa suurempaan  
25 vaaleuden paranemiseen. Tässä ehdotetaan teoriaa sen suh-  
teen, miksi tämän keksinnön mukainen menetelmä mahdollis-  
taa kalsiumkarbonaattia sisältävän paperin valkaisun. Se  
tulisi ottaa vain teoriana eikä sitä tulisi missään olo-  
suhteissa käyttää rajoittamaan tämän keksinnön suoja-alaa,  
30 jota valaistaan tarkemmin seuraavissa esimerkeissä ja joka  
määritellään tarkemmin patenttivaatimuksilla.

#### **Esimerkkejä**

##### **Esimerkki 1**

Valmistettiin käsin tehtyjä vertailukoearkkeja  
35 Turbulent Pulse Former -laitteella (valmistaja Paper

Research Materials, Inc.) käyttämällä massaa, joka oli kokonaan valmistettu siistatusta sanomalehtipaperista, jonka toimitti Garden State Paper. Garfield, New Jersey. Massa laimennettiin deionisoidulla vedellä suunnilleen konsistenssiin 0,5 %. Turbulent Pulse Former -laitteen leikkausnopeus oli  $1000 \text{ min}^{-1}$ . Retentioainetta (suurimoolimassainen kationinen tai anioninen polyakryyliamidi) lisättiin suunnilleen osuudeksi 0,05 %. Valmistettiin kolme sarjaa käsin tehtyjä koearkkeja, joiden neliömassa oli  $65,1 \text{ g/m}^2$  (40-pound handsheets) ja jotka eivät sisältäneet täyteainetta tai sisälsivät 5,5 % ANSILEX-täyteainetta (kalsinoitu savi) tai 5,6 % saostettua kalsiumkarbonaattitäyteainetta. Arkkit puristettiin käyttämällä nippipainetta 172 kPa (25 psi) ja kuivattiin pyörivällä kromipinnoitetulla sylinterillä lämpötilassa  $125 \text{ }^\circ\text{C}$ . Arkkeja ilmastoitiin suhteellisen kosteuden 50 % ja lämpötilan  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  vallitessa vähintään 24 tuntia ennen testaamista. Tuloksena olevien papereiden vaaleus testattiin käyttämällä TAPPI-testimenetelmää T452-OM92. Käsin tehdyille koearkkeille tehtiin 1 min kestävä valkaisukäsittely vesipitoisessa liuoksessa joko natriumboorihydridillä tai natriumditio-  
niitilla. Valkaistut käsin tehdyt koearkit puristettiin ja kuivattiin sitten taas uudelleentestausta varten. Tulokset esitetään taulukossa 1.

25

Taulukko 1

Käsin tehty koearkki	Valkaisukäsittely		
	Ei käsitte- lyä	0,5 kg/t (1 lb/ton) $\text{NaBH}_4$	10 kg/t (20 lb/ton) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
30 Ei täyteainetta (nollanäyte)	55,0	55,3	55,3
5,5 % ANSILEX-täyteainetta (kalsinoitu savi)	59,1	60,1	59,8
5,6 % saostettua kalsiumkarbonaattitäyteainetta	56,5	57,9	59,3

35

Taulukko 1 osoittaa, että saadaan aikaan parannettu vaaleus valkaisemalla savea tai kalsiumkarbonaattia sisältäviä papereita.

### Esimerkki 2

5 Valmistettiin käsin tehtyjä vertailukoearkkeja Turbulent Pulse Former -laitteella sulpusta, joka koostui Miramichi Dry Groundwood -massasta ja deionisoidusta vedestä. Massaa jauhettiin mekaanisesti Disintegrator-jauhimesta 25 min ja sekoitettiin sitten 2 min, kun massan konsistenssi säädetty arvoon 0,55 % deionisoidulla vedellä. Retentioainetta (suurimoolimassainen kationinen tai anioninen polyakryyliamidi) lisättiin suunnilleen osuudeksi 0,05 %. Arkkeihin lisättiin täyteaineeksi joko saostettua kalsiumkarbonaattia tai liitua tavoitteena olevan täyteainepitoisuuden ollessa 5 tai 10 %. Käsin tehdyt koearkit puristettiin, kuivattiin ja ilmastoitiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla ennen testaamista. Arkeille tehtiin sitten 1 min kestävä valkaisukäsittely käyttämällä 2,5 ml 0,11-prosenttista vetyperoksidiliuosta [5 kg/t (10 lb/ton) valkaisuainetta] tai 2,5 ml 0,22-prosenttista vetyperoksidiliuosta [10 kg/t (20 lb/ton) valkaisuainetta]. Sitten arkit puristettiin, kuivattiin ja ilmastoitiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla ennen uudelleentestaamista. Tulokset esitetään taulukossa 2.

### Taulukko 2

#### Vetyperoksidivalkeaisu

Arkin tyyppi	Täyteaine (%)	pH	Neliömassa g/m <sup>2</sup> (lb/3000 ft <sup>2</sup> )	Vaaleus Ei val- kaisu- ainetta	Vaaleus 5 kg/t (10 lb/ton) valkaisu- ainetta	Vaaleus 10 kg/t (20 lb/ton) valkaisu- ainetta	Vaaleuden paraneminen [10 kg/t (20 lb/ton)]
Saostettu kal- siumkarbonaatti	10,6	9,5	66,7 (41,0)	54,6	56,9	57,9	+3,3
Faxe-liitu	4,7	6,3	68,8 (42,3)	55,0	55,1	55,9	+0,9

### Esimerkki 3

Valmistettiin esimerkissä 2 kuvatulla tavalla käsin tehtyjä koearkkeja Turbulent Pulse Former -laitteella

käyttämällä sulppua, joka oli valmistettu Miramichi Dry  
 Greenwood -massasta ja deionisoidusta vedestä ja jonka  
 konsistenssi oli 0,55 %. Retentioainetta lisättiin osuu-  
 deksi 0,05 %. Arkit sisälsivät saostettua kalsiumkarbo-  
 5 naattia, liitua tai talkkia, ja tavoitetäyteainepitoisuus  
 oli 5 tai 10 %. Arkit puristettiin, kuivattiin ja ilmas-  
 toitiin esimerkissä 2 kuvatulla tavalla ennen testaamista.  
 Arkeille tehtiin sitten 31 min kestävä valkaisu-  
 käyttämällä joko 2,5 ml 0,11-prosenttista [5 kg/t  
 10 (10 lb/ton) valkaisuainetta] tai 2,5 ml 0,165-prosenttista  
 [7,5 kg/t (15 lb/ton) valkaisuainetta] vesipitoista nat-  
 riumditioniittiliuosta. Valkaistut arkit puristettiin,  
 kuivattiin ja ilmastoitiin sitten esimerkissä 2 kuvatulla  
 tavalla ennen uudelleentestaamista. Tulokset esitetään  
 15 taulukossa 3.

Taulukko 3

## Natriumditioniittivalkaisu

Arkin tyyppi	Täyteaine (%)	pH	Neliömassa g/m <sup>2</sup> (lb/3000 ft <sup>2</sup> )	Vaaleus Ei val- kaisu- ainetta	Vaaleus 5 kg/t (10 lb/ton) valkaisu- ainetta	Vaaleus 7,5 kg/t (15 lb/ton) valkaisu- ainetta	Vaaleuden paraneminen [5 kg/t (10 lb/ton)]
20 Perussulppi (ei täyteainetta)	0	5,4	66,7 (41,0)	55,0	57,7	57,2	+2,7
25 Saostettu kal- siumkarbonaatti	10,0	8,8	66,4 (40,8)	55,1	60	60,1	+4,9
Kalsinoitu savi ANSILEX	5,4	5,4	66,7 (41,0)	58,4	61,5	61,6	+3,1
Faxe-liitu	5,0	6,3	67,4 (41,4)	55,8	60,1	60,1	+4,3
30 Kanzaki-talkki	4,8	5,8	66,7 (41,0)	55,4	58,8	58,9	+3,4

Kuten edeltävistä esimerkeistä on nähtävissä, täy-  
 teainetta sisältävän paperin valkaisu johtaa paperin pa-  
 rantuneeseen vaaleuteen. Tämä uusi menetelmä on yksinker-  
 35 tainen, tehokas ja sovitettavissa helposti useimpiin pape-  
 rinvalmistusprosesseihin.



**Patenttivaatimukset**

1. Menetelmä paperituotteen vaaleuden parantamiseksi käsittelemällä sitä valkaisuaineella, tunnettu  
5 siitä, että paperituote on paperi, joka käsittää kalsiumkarbonaattitäyteainetta ja jolla on ensimmäinen vaaleus emästummenemisen vuoksi, ja joka menetelmä käsittää paperin käsittelemisen sen valmistuksen jälkeen tehokkaalla määrällä valkaisuainetta, joka on valittu ryhmästä, johon  
10 kuuluu vetyperoksidi, natriumboorihydridi ja natriumditio- niitti, jotta täyteainetta sisältävä paperin vaaleus saadaan nostettua ensimmäisestä vaaleudesta toiseen, korkeampaan vaaleuteen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,  
15 tunnettu siitä, että kalsiumkarbonaattitäyteaine käsittää kalsiumkarbonaattia sisältävän mineraalin, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluu kalkkikivi, liitu, dolomiitti ja synteettisesti valmistettu saostettu kalsiumkarbonaatti.

20 3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että täyteainetta sisältävä paperi sisältää mainittua kalsiumkarbonaattitäyteainetta 1 - 40 paino-%.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,  
25 tunnettu siitä, että valkaisuaine tarjotaan käyttöön vesipitoisena liuksena.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että vesipitoinen liuos sisältää 0,1 - 50 paino-% mainittua valkaisuainetta.

**Patentkrav**

1. Förfarande för att förbättra ljusheten hos en pappersprodukt genom att behandla den med blekningsmedel,  
5 kännetecknat av att pappersprodukten är papper, som omfattar ett kalciumkarbonatfyllmedel och som har en första ljushet på grund av basmörkning, och vilket förfarande omfattar behandling av papper efter framställning därav med en effektiv mängd blekningsmedel, som har valts från  
10 en grupp dit väteperoxid, natriumborhydrid och natriumdionit hör, för att ljusheten hos papperet som innehåller fyllmedel skall kunna höjas från en första ljushet till en andra, högre ljushet.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att kalciumkarbonatfyllmedlet omfattar en mineral  
15 som innehåller kalciumkarbonat, vilken mineral har valts från en grupp dit kalksten, krita, dolomit och syntetiskt framställt utfällt kalciumkarbonat hör.

3. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att papperet som innehåller fyllmedel innehåller  
20 1-40 vikt-% av nämnda kalciumkarbonatfyllmedel.

4. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att blekningsmedlet erbjuds för användning som en vattenhaltig lösning.

25 5. Förfarande enligt patentkrav 4, kännetecknat av att den vattenhaltiga lösningen innehåller 0,1-50 vikt-% av nämnda blekningsmedel.