

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

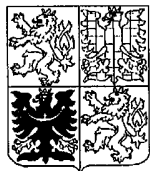
2000 - 868

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

D 21 H 23/76

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **07.09.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **12.09.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/9719472**

(33) Země priority: **GB**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.08.2000**
(Věstník č. 8/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/GB98/02688**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/14432**

(71) Přihlašovatel:

CIBA SPECIALTY CHEMICALS WATER
TREATMENTS LIMITED, Bradford, GB;

(72) Původce:

Johnston Howard, Mirfield, GB;
Collett Lesley, Dewsbury, GB;

(74) Zástupce:

Kubát Jan Ing., Přístavní 24, Praha 7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob výroby papíru

(57) Anotace:

Způsob výroby papíru, který spočívá ve vmíchání aniontového škrobu, karboxymethylcelulózy nebo jiných polymerních plnidel do řídké celulóзовé suspenze společně s kationtovým anorganickým nebo polymerním srážecím činidlem a následným vyvločkováním suspenze pomocí aniontového bobtnavého jílu nebo jiného aniontového prostředku pro zvýšení retence.

CZ 2000 - 868 A3

Způsob výroby papíru

Oblast techniky

Tento vynález se týká způsobů výroby papíru (včetně lepenky) a zvláště způsobů výroby papíru vyztuženého škrobem.

Dosavadní stav techniky

Obvykle se papír vyrábí způsobem zahrnujícím vyvločkování (flokulaci) celulózové suspenze přidavkem vysokomolekulárního polymerního prostředku ke zvyšování retence, odvodnění flokulované suspenze na papírenském sítu za vzniku vlhkého listu a sušení listu.

Zvláštním druhem výroby papíru je způsob používající mikročastic, při kterém po vločkování polymerním prostředkem pro zvýšení retence následuje destrukce vloček třepáním a potom jejich reflokulace přidavkem materiálu se strukturou mikročastic, například bentonitu.

Je známou praxí přidávat do suspenze v různých papírenských způsobech pro různé účely nízkomolekulární kationtové polymery, buď ve fázi husté kaše nebo následně. Rovněž je známou praxí přidávat pro různé účely anorganická srážecí činidla jako polyaluminiumchlorid nebo kamenec. Odkazuje se například na patent USA 4,913.775 popisující různé způsoby a zvláště způsob používající materiálu se strukturou mikročastic prodávány pod jménem Hydrocol.

Je znám způsob přidávat v papírenských procesech k celulózové suspenzi kationtový škrob jako ztužovací prostředek a v některých případech to též přispívá k retenci. Byly též popsány způsoby zahrnující přidání surového neupravovaného škrobu k celulózové suspenzi. Způsoby, ve kterých se škrob přidává k celulózové suspenzi mají vesměs nevýhodu, že se musí věnovat zvláštní pozornost

zajištění dobré retence škrobu, aby zakalená voda z-listu propadající sítím (whitewater) neobsahovala vyšší koncentrace rozpuštěného nebo nerozpuštěného škrobu. Viz například WO 95/33096.

V patentu UK 2,292.394 jsou popsány způsoby, v nichž se k řídké kaši přidávají aniontový škrob, karboxymethylcelulóza nebo jiné polymerní pojídlo schopné vytvářet vodíkovou vazbu s celulózou spolu s kationtovým polymerem s molekulovou vazbou více než 150.000, nejraději 1 milion a více, který činí aniontové pojídlo nerozpustným. Rovněž lze přidat kationtový škrob.

V patentu WO 93/01353 jsou popsány způsoby, v nichž se k suspenzi přidávají prostředek pro zvýšení retence na bázi škrobu, derivát celulózy, nebo guarová pryskyřice bez kationtových skupin a sloučenina hliníku. Jiný popis způsobů, v nichž se k suspenzi přidávají aniontová sloučenina a nízkomolekulární kationtový polymer, podává patent JP-A-03193996.

I když lze optimalizovat různé známé způsoby tak, aby se u suchých listů dosáhlo dostatečné pevnosti, dobré retence vláken a/nebo pojídla a dostatečně krátké doby odvodňování, bylo by žádoucí mít k dispozici způsob umožňující optimální využití pojídla v listu (a tím i optimální pevnost) a zároveň i dobrou retenci pojídla, vláken a jemnozrnných složek v celulózové suspenzi spolu s dobrými charakteristikami odvodňování.

Soudilo se, že by bylo možno těchto cílů dosáhnout modifikací způsobu popsaného v patentu UK 2,292.394 přidavkem vysokomolekulárního kationtového polymerního prostředku pro zvýšení retence k suspenzi, avšak zjistili jsme, že to nevede k významnému nebo použitelnému zlepšení.

Podstata vynálezu

Podle tohoto vynálezu způsob výroby papíru (včetně výroby lepenky) zahrnuje

vytvoření řídké suspenze celulózových vláken,
vmíšení do této suspenze (a) ve vodě rozpustného aniontového nebo neionogenního polymerního pojidla a (b) ve vodě rozpustného kationtového materiálu vybraného z organických polymerních srážedel rozpustných ve vodě s vnitřní viskozitou nepřekračující 3 dl/g a anorganických srážedel,

potom flokulaci této suspenze vmíšením aniontového prostředku pro zvýšení retence (kterým může být aniontový prostředek pro zvýšení retence z mikročástic),

odvodnění vyvločkové suspenze za vzniku vlhkého listu
a

sušení vlhkého listu.

Ke svému překvapení jsme zjistili, že přidání aniontového prostředku pro zvýšení retence (namísto obvyklých kationtových polymerních vločkovacích činidel) po přidání pojidla a kationtového polymerního srážedla vede k dobrému vločkování suspenze a následně i ke značnému zvýšení rychlosti odvodňování a dobré retenci vláken a drobnozrnných složek. Kromě toho nevede k výraznému zhoršení retence pojidla a tím umožňuje jeho dobrou retenci.

Celulózová suspenze může být jakákoliv běžná řídká papírovina vytvořená z kterékoliv běžné celulózové suroviny včetně recyklované suroviny. Řídká suspenze může být v zásadě neplněná (to znamená bez záměrného přídavku významného množství plniva) nebo může být plněná.

Pojidlo je materiál ve vodě rozpustný schopný vytvořit v podstatné míře vodíkovou vazbu s celulózou. To znamená, že je schopen se vázat s celulózovými vlákny v papírovině,

na příklad v rozsahu nejméně 1 nebo 2 % (na bázi suchého pojidla a suché papíroviny), často při retenci pojidla nejméně kolem 60 % nebo 70 % nebo dokonce 80 %. V praxi je třeba, aby pojídlo bylo neionogenní nebo aniontové, protože když je kationtové, potom je vazba pojidla na celulózová vlákna převážně způsobena kationtovými skupinami spíše než vodíkovými vazbami. Má-li vodíková vazba převažovat, musí být neionogenní nebo aniontové pojídlo polyhydroxylovaný materiál. Aby ve finálním listu působil jako pojídlo a tím zvyšoval pevnost listu, musí mít povahu vysokomolekulárního polymeru. Proto jeho molekulová váha bývá normálně nad 5.000, často nad 50.000 a zpravidla nad 100.000.

V praktickém provedení toto polymerní pojídlo obvykle představuje celulózová sloučenina, přírodní pryskyřice nebo škrob, ale také to může být syntetický polymer jako polyvinylalkohol. Přírodní a modifikované přírodní polymery zahrnují celulózové materiály, pryskyřice a škroby, například karboxymethylcelulózu, xanthanovou pryskyřici, guarovou pryskyřici, mannogalaktany a především aniontové škrob. Je výhodné, když má pojídlo připojenou ionizovatelnou skupinu, kterou je zpravidla síran, karboxylát nebo fosforečnan. Vhodnými škroby jsou oxidovaný škrob, fosfát škrobu a karboxymethylovaný škrob.

Množství pojidla je normálně nejméně asi 1 % (na bázi hmotnosti suchého pojidla a suché suspenze) a může dosáhnout až například 10 %. Zpravidla je mezi 1 a 8 %, výhodně kolem 3 %, například 3 - 5 % (to jest 30 až 50 kg/t).

Kationtový materiál je výhodně kationtový polymerní srážecí činidlo s vnitřní viskozitou nepřesahující 3 dl/g. V této přihlášce vnitřní viskozita znamená VI měřenou viskozimetrem se zavěšenou libelou při 25 °C v 1N roztoku chloridu sodného pufrovaném na pH 7. Je výhodné, když

vnitřní viskozita nepřesahuje 2 dl/g, například 1,5 dl/g nebo méně. Normálně je nejméně 0,1 nebo 0,5 dl/g. Výhodná kationtová polymerní srážedla mají vysokou vsádkovou hustotu, například nad 3 meq/g a obvykle nad 4 meq/g.

Anorganická srážecí činidla jako jsou sloučeniny hliníku, například polyaluminiumchlorid, lze použít buď samotná jako kationtový ve vodě rozpustný materiál, nebo ve spojení s polymerním srážedlem.

Výhodnými kationtovými polymerními srážedly jsou materiály jako polyethyleniminy nebo polyaminy (v obou případech s výhradně kvarterním dusíkem), dikyandiamidové kondenzované polymery (obvykle s kvarterním dusíkem nebo ve formě soli) a polymery ve vodě rozpustných ethylenických nenasycených monomerů nebo směsí monomerů vytvořených z 50 až 100 molárních procent kationtového monomeru a 0 až 50 molárních procent ostatních monomerů. Množství kationtového monomeru je obvykle nejméně 80 až 90 molárních procent a často se dává přednost homopolymerům. Použitelné ethylenické nenasycené kationtové monomery představují dialkylaminoalkyl(meth)akryláty a -akrylamidy (obvykle v kvarterní formě nebo jako soli) a diallyldialkylamoniumchlorid, například diallyldimethylamoniumchlorid (DADMAC). Zvláště výhodnými polymery jsou homopolymery a kopolymery DADMACu.

Je-li polymerem kopolymer, komonomerem je obvykle akrylamid nebo jiný ve vodě rozpustný neionogenní nenasycený monomer s ethylenickou nenasycenou vazbou.

Kationtové polymerní srážedlo může být lineární polymer. Alternativně se může připravit pomocí vícefunkčních přísad ovlivňujících strukturu jako jsou například nenasycené monomery polyethylenického typu jako tetraalkylamoniumchlorid, methylen-bis-akrylamid a

polyfunkční monomer inkorporovaný v polymerním řetězci.

Množství těchto přísad, jsou-li použity, je obvykle nejméně 10 ppm a běžně nejméně 50 ppm. Může být až 200 nebo 500 ppm.

Množství kationtového materiálu je normálně vyšší než množství, jehož je potřeba ke vzniku pozorovatelné retence při přidání aniontového prostředku pro zvýšení retence. Toto množství by mělo postačovat k tomu, aby suspenze měla zeta potenciál kolem nuly nebo pozitivní, ale často se dosáhne uspokojivé retence i když zeta potenciál je slabě negativní. V praxi se množství kationtového materiálu nejlépe stanoví vytvořením řídké suspenze obsahující požadované množství pojidla (se zřetelem na potřebné pevnostní charakteristiky) a pak sledováním retenčního efektu po přidání různých množství kationtového materiálu a následném přidání prostředku pro zvýšení retence.

Obvykle je nevhodné, aby kationtový materiál obsahoval významnější množství, nebo spíše jakékoliv množství, kationtového materiálu na bázi vysokomolekulárního polymeru (s vnitřní viskozitou například nad 4 dl/g), protože použití takového materiálu obvykle neznamena žádné zlepšení funkce, pokud se použilo dostatečné množství kationtového materiálu anorganické povahy a/nebo s nízkou molekulovou hmotností. Podle potřeby se však mohou přidat jiné materiály spolu s výše zmíněnými kationtovými polymerními nebo anorganickými srážecími činidly nebo po nich, pokud tyto přídatné materiály neinterferují se způsobem výroby.

Množství kationtového polymerního srážedla je normálně mezi 0,25 a 10 kg aktivního polymeru na tunu suché celulózové suspenze, výhodně mezi 1 a 3 kg/t.

V tomto způsobu se pojídlo může přidat buď před kationtovým srážedlem nebo po kationtovém srážedle. V zásadě se pojídlo a srážecí činidlo mohou přidávat současně.

Srážedlo se může přidat buď jednorázově nebo v dělených dávkách, například částečně před a částečně po pojidle. Pořadí přidávání pojidla a kationtového srážecího činidla se může měnit podle okolností bez významnějšího zhoršení výsledků.

Po úpravě suspenze pojidlem a kationtovým polymerním srážecím činidlem se do suspenze vmísí aniontový prostředek pro zvýšení retence. Toto míchání probíhá za středního nebo vysokého střihu, ale normálně se provádí silou dostatečnou k tomu, aby prostě došlo k vmíšení aniontového prostředku pro zvýšení retence do suspenze, například v nátokové skříně nebo před ní.

Množství aniontového prostředku pro zvýšení retence je normálně 0,5 až 10 kg/t suché celulózové suspenze, výhodně 1 až 4 kg/t.

Aniontový prostředek pro zvýšení retence je materiál schopný vločkovat upravenou řídkou suspenzí a tím zlepšit odvodňování ve srovnání s nevyvločkovanou upravenou řídkou suspenzí.

Může to být aniontový polymerní materiál převážně rozpustný ve vodě a proto to může být například materiál popsany v patentu WO 98/29604.

Je výhodné, když to je aniontový prostředek pro zvýšení retence se strukturou mikročástic, který může být anorganický nebo organický. Například může jít o organický prostředek pro zvýšení retence se strukturou z mikročástic popsany v patentu USA 5,167.766 a patentu USA 5,274.055. Je výhodné, když prostředek pro zvýšení retence z mikročástic je anorganický. Takové materiály jsou dobře známé a zahrnují bobtnavé jíly, všeobecně označované jako bentonit, koloidní oxid křemičitý, polymerní kyselinu křemičitou nebo polysilikátové mikrogely a jejich obměny modifikované

hliníkem. Může se použít i směsí, například směsí organických a anorganických mikročástic.

Je lepší, když se po úpravě pojídlem a kationtovým srážedlem a před přidáním aniontového prostředku pro zvýšení retence k celulózové suspenzi nepřidávají žádné další složky.

Po úpravě aniontovým prostředkem pro zvýšení retence se vyvločkováná suspenze odvodňuje na sítu a vytvoří vlhký list. Vlhký list se potom běžnými způsoby suší a vytvoří suchý papírový list (nebo lepenku).

Při tomto způsobu dosahuje retence pojídla v listu výhodně nejméně 60 % nebo 70 %, raději nejméně 80 % nebo dokonce 85 % i 90 % a více.

V tomto vynálezu též nabízíme použití výše uvedeného aniontového prostředku pro zvýšení retence v zájmu zlepšení odvodnění celulózové suspenze upravené pojídlem a kationtovým polymerním srážedlem výše uvedených typů.

Při tomto způsobu často shledáváme, že dobu odvodnění při daném objemu recyklované vody lze zkrátit na 70 % nebo 60 % doby potřebné k odvodnění za shodných podmínek ale bez přidání aniontového prostředku pro zvýšení retence a dokonce ji lze omezit pod 50 % nebo 40 %.

V dalším se vynález ilustruje s odkazem na následující příklady.

Příklady provedení vynálezu

PŘÍKLAD 1

V každém testu se použilo 1 litru celulózové suspenze s koncentrací 0,5 % pevných látek. Při každém způsobu se jako pojídlo přidal aniontový škrob v koncentraci 3 % a následoval polymer A v dávkách uvedených v tabulkách níže.

Při některých testech se přidávaly další materiály v dávkách uvedených v následujících tabulkách.

Polymer A byl homopolymer polyDADMAC s vnitřní viskozitou asi 1 dl/g.

Byl proveden test odvodnění a měřila se doba potřebná pro sběr 600 ml recyklované vody. Tím byla určena doba odvodnění. Následující tabulky 1 až 3 ukazují výsledky.

Tabulka 1

Výsledky jednorázového přidavku polymeru A

Přídavek škrobu	Přídavek aktivního polymeru A (kg/t)	Doba odvodňování (sekundy)
3	0	20
3	0,8	7
3	1,6	7
3	3,2	11

Tabulka 2

Účinek vysokomolekulárních vločkovacích činidel

Dávkování škrobu (%)	Dávkování aktivního polymeru A (kg/t)	Přídavek aktivního vločkovadla (g/t)	Doba odvodňování (sekundy)
3	1,6	0	7
3	1,6	nízkokationtový-200	8
3	1,6	středněkationtový-200	9
3	1,6	vysokokationtový-200	6

Tabulka 3

Účinek sodného bentonitu

Dávkování škrobu	Dávkování	Přídavek aktivního	Doba
------------------	-----------	--------------------	------

(%)	aktivního polymeru A (kg/t)	bentonitu (kg/t)	odvodňování (sekundy)
3	1,6	0	7
3	1,6	1	2
3	1,6	2	3

Lze pozorovat, že při použití samotného polymeru A se dosáhne dobrých výsledků odvodnění, ale při následném přidání různých vysokomolekulárních vložkovadel se nepozorovalo žádné podstatné zlepšení. Když se však po polymeru A přidá sodný bentonit, dojde u dob samovolného odvodnění k významnému zlepšení k hodnotám mnohem nižším než bylo lze očekávat.

PŘÍKLAD 2

Tyto testy ukazují dobrou retenci škrobu, již se použitím způsobu podle vynálezu dosahuje. V tomto testu se užívá těchto přísad jako v příkladu 1. Navíc se přidá aniontový škrob v množství 3 % suchého škrobu (v přepočtu na suchou vlákninu). Následně se přidá kationtové srážedlo. Při některých způsobech (jako v případě podle vynálezu) se potom přidá další složka, aniontový prostředek pro zvýšení retence. Dávkování a výsledky jsou ukázány níže v tabulce 4.

Tabulka 4

Srážedlo	Dávka srážedla (kg/t)	Aniontový retenční prostředek (v případě použití)	Dávka retenčního činnidla (kg/t)	Retence škrobu (%)
polymer B	0,6			67
	0,8			90
	1,2			93
	1,6			94

	2,0			86
	2,4			85
	3,6			84
polymer B	1,2	bentonit	2,4	91
		sodný		
	0,6		2,4	81
	1,2		1,2	91

Polymer B je homopolymer polyDADMAC s vnitřní viskozitou asi 2 dl/g.

P A T E N T O V Ě N Ā R O K Y

1. Způsob výroby papíru, v y z n a č u j í c í s e t í m , že zahrnuje

přípravu řídké suspenze celulózových vláken,

vmíšení do suspenze (a) ve vodě rozpustného aniontového nebo neionogenního polymerního pojidla a (b) ve vodě rozpustného kationtového materiálu vybraného z organických polymerních srážecích činidel rozpustných ve vodě s vnitřní viskozitou pod 3 dl/g a anorganických srážecích činidel,

vločkování suspenze vmíšením do suspenze aniontového prostředku pro zvýšení retence,

odvodnění vločkované suspenze za vzniku vlhkého listu a sušení vlhkého listu.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že v něm aniontové pojidlo nebo neionogenní polymerní pojidlo je pojidlo schopné vytvořit ve významném měřítku vodíkovou vazbu s celulózou a kationtový materiál je kationtové polymerní srážecí činidlo s vnitřní viskozitou nepřesahující 3 dl/g.

3. Způsob podle nároku 1 nebo podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že polymerní pojidlo se zvolí z celulózových sloučenin, přírodních pryskyřic (gums), škrobů a polyvinylalkoholu.

4. Způsob podle nároku 1 nebo podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že v něm je polymerní pojidlo vybráno z aniontového škrobu a karboxymethylcelulózy.

5. Způsob podle kteréhokoliv z předešlých nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že v něm je kationtový polymer zvolen z polyethyleniminů, polyaminů, dikyandiamidových polymerů a polymerů z ve vodě rozpustných ethylenicky nenasycených monomerů nebo směsí monomerů obsahujících 50 až 100 molárních procent kationtového monomeru a 0 až 50 molárních procent ostatních monomerů.

6. Způsob podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že v něm kationtový polymer je polymer monomerů obsahujících ve vodě rozpustný polyethylenicky nenasycený monomer.

7. Způsob podle kteréhokoliv z předchozích nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že ve vodě rozpustný kationtový materiál je polymer obsahující 80 až 100 % diallyldimethylamoniumchloridu a 0 až 20 % akrylamidu s vnitřní viskozitou pod 3 dl/g.

8. Způsob podle kteréhokoliv z předchozích nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se v něm obsažený aniontový prostředek pro zvýšení retence vybere z anorganických bobtnavých jíílů, koloidního oxidu křemičitého, polymerní kyseliny křemičité a silikátových mikrogelů, hliníkem modifikovaných sloučenin Si: koloidního oxidu křemičitého, polymerní kyseliny křemičité nebo polysilikátových mikrogelů, i z organických mikročástic.

9. Způsob podle kteréhokoliv z předchozích nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že pojídlo se vybere z aniontového škrobu a karboxymethylcelulózy, kationtový materiál je polymer diallyldimethylamoniumchloridu s vnitřní

viskozitou pod 3 dl/g a aniontový prostředek pro zvýšení
retence je anorganický bobtnavý jíł.