

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

306 256

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

D21H 25/04 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYŠLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2005-720**
(22) Přihlášeno: **18.11.2005**
(40) Zveřejněno: **26.09.2007**
(Věstník č. 39/2007)
(47) Uděleno: **21.09.2016**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **02.11.2016**
(Věstník č. 44/2016)

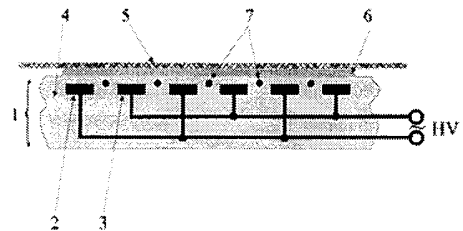
(56) Relevantní dokumenty:

EP 1067432 A1; JP H05207687 A; US 5262208 A; JP H059897 A; JP H059315 A; CN 1045435 A.

(73) Majitel patentu:
Masarykova univerzita, Brno, CZ

(72) Původce:
Mírko Černák, Bratislava 84207, SK
Pavel Stahel, Javorník, CZ
Ludmila Černáková, Bratislava 84207, SK

(74) Zástupce:
DANĚK & PARTNERS Advokátní a patentová
kancelář, Ing. Dr. Vilém Daněk, Ph.D., LL.M.,
patentový zástupce, Vinohradská 17, 120 00 Praha
2



(54) Název vynálezu:
**Zařízení a způsob pro povrchovou aktivaci
vrstev celulózných vláken, materiálů na
bázi papíru a kartónových desek**

(57) Anotace:
Zařízení na povrchové aktivace vrstev celulózných vláken, materiálů na bázi papíru a kartónových desek spočívá v tom, že na materiál na bázi papíru se působí vrstvou nízkoteplotní elektrické plazmy generované pomocí povrchových elektrických výbojů vznikajících v rámci elektrodového systému zařízení skládajícího se z alespoň dvou soustav elektrod, které jsou oddělené dielektrickou bariérou, na které je připojeno periodické elektrické napětí s frekvencí 5 kHz až 1 MHz a o amplitudě 500 V až 100 kV, kde elektrody na které je připojené střídavé nebo pulzní elektrické napětí jsou uloženy na té samé straně povrchu materiálu na bázi papíru, na které probíhá povrchová úprava plazmou, přičemž obsahuje pomocnou soustavu elektrod (7), uloženou uvnitř tělesa (4) z dielektrického materiálu, která je částí elektrodového systému (1) a která je na potenciálu odlišném od jiných soustav elektrod elektrodového systému (2) a (3).

CZ 306256 B6

Zařízení a způsob pro povrchovou aktivaci vrstev celulózových vláken, materiálů na bázi papíru a kartónových desek

5 Oblast techniky

Vynález se týká zařízení na rychlou a bezpečnou aktivaci povrchu celulózových vláken, rychlou a bezpečnou aktivaci vnitřních i vnějších povrchů vrstev celulózových vláken, materiálů na bázi papíru a kartónových desek elektricky generovaným plazmou povrchových bariérových elektrických výbojů za tlaků blízkých atmosférickému a následné povrchové úpravy takto aktivovaných materiálů.

15 Dosavadní stav techniky

Povrchové vlastnosti papíru, pokrytého papíru, kartonů a jiných materiálů na bázi papíru jsou mimo jejich základní složky, kterou jsou celulózová vlákna, určovány různými aditivami, kterých se při výrobě papíru používá až 5000 druhů, a také i látkami nanášenými na jeho povrch. Nejběžnějšími aditivami jsou vnitřní apretační činidla jako živice, $Al(OH)_3$, dimer alkyketen AKD, emulze styrenu, a další aditiva, která se přidávají do objemu papíroviny za účelem zlepšení odolnosti papíru proti pronikání vody, tedy hydrofobizace a vnitřní apretace. Hydrofobizace papíru je potřebná, protože vlákna, ze kterých se papír skládá, jsou navzájem vázána vodíkovými vazbami a proniknutí molekul vody do sítě vodíkových vazeb zvýší vzdálenost mezi vlákny a následně způsobuje nežádoucí geometrické změny papíru. Povrch papíru se též upravuje různými povrchovými apretačními činidly, jako jsou např. latexy, škrob, polyvinylalkohol a akryláty. Povrch papíru se za účelem získání odolnosti vůči ohni pokrývá např. amonnými solemi. Při výrobě obalových materiálů a fotografického papíru se základní papír pokrývá vrstvou polyetylénu, nebo polypropylénu laminací, nebo extruzí. Při výrobě obalových materiálů se papír pokrývá i vrstvou vosku.

30 Tyto a podobné úpravy a pokrytí mají často za následek povrch papíru nebo povrch papíru pokrytého vrstvou polymerního materiálu, který má sníženou hodnotu povrchové energie, povrch je špatně smáčitelný vodou a vodnými roztoky a vykazuje i špatnou adhezi k následně nanášeným povrchovým apretačním činidlům, tiskařským barvivům, polymerním vrstvám nanášeným extruzí a laminováním, lepidlům, i jiným materiálům. Hydrofobní povrch papíru upraveného vnitřními i vnějšími apretačními činidly, nebo pokrytý vrstvou hydrofobního polymeru, má nízkou hodnotu povrchové energie, špatné adhezní vlastnosti a je proto nevýhodný především při nanášení materiálů ve formě aerosolů a prášků, jak je popsáno v přihláškách US 2004/0 131 875 a US 2000/0 131 875, při offsetovém potisku, jak je popsáno v přihlášce US 2003/0 073 363 při flexotisku, jak je popsáno v přihlášce US 2004/0 099 392, při laminování, nebo extruzním nanášením, při lepení a mnohých dalších povrchových úpravách.

45 Při povrchových úpravách například metodou OPTISPRAY firmy METSO popsanou v přihlášce US 2004/0 131 875 nebo podobnou metodou popsanou v přihlášce US 2004/0 202 794 a mnohých jiných druzích povrchových úprav papíru je žádoucí dosáhnout vhodným povrchovým opracováním na jedné nebo i na obou stranách papíru dobré smáčivosti a adheze povrchu papíru při nezměněných vlastnostech materiálu vevnitř papíru (objemových vlastnostech), jako je například odolnost vůči průsaku.

50 Jak je popsáno například v I. Sakata, M. Morita, H. Furuichi, Y. Kawaguchi: Journal of Applied Polymer Science Vol. 42, Issue 7, 2099 až 2104 je žádoucí dosáhnout vhodné adheze vrstvy mokré papíroviny, která zlepšuje mechanické vlastnosti výsledného produktu zhotoveného z takto povrchově upravené vrstvy vlhké papíroviny například laminováním.

55 Jak je popsáno například v US 6 878 857, při výrobě papíru suchým způsobem, nebo při použití papíru v hygienických potřebách je žádoucí dosáhnout opracováním vhodných adhezních vlast-

ností nebo stálé hydrofilnosti povrchu vláken i při vysoké vlhkosti opracováním vláken papíru, která se nachází na povrchu i vevnitř materiálu na bázi papíru.

5 V dalším textu, když to nebude blíže specifikováno, (pokud nebude uvedeno jinak) budeme pod pojmem materiál na bázi papíru rozumět běžný papír obsahující celulózoové vlákna, běžný kartón, vlnitou lepenku, papír a kartón s povrchem pokrytým vrstvou polymerního materiálu, vrstvu vlhké papíroviny, a vrstvu celulózoových vláken, nebo obsahující celulózoová vlákna, z které se následně připraví papír nebo kartón, a to mokrou, nebo i suchou cestou.

10 Povrchovou aktivací účinkem plazmatu budeme v dalším textu rozumět zvýšení povrchové energie, zlepšení adhezních vlastností, hydrofilnosti a generaci volných radikálů na povrchu vláken materiálů na bázi papíru účinkem plazmy.

15 Je známa povrchová aktivace materiálů na bázi papíru neizotermickým plazmatem. Při generaci neizotermického plazmatu dochází účinkem silného elektrického pole k ionizaci molekul plynu, čímž vznikají elektrony a kladné ionty. Elektrony v silném elektrickém poli získají vysokou energii odpovídající teplotě řádově až 10^4 K a při jejich srážkách s molekulami plynu dochází k tvorbě chemicky aktivních částic a vzbuzených molekul. Ty při kontaktu s celulózoovými vlákny, molekulami apretačního činidla, nebo polymerními vrstvami nacházejícími se na povrchu materiálu na bázi papíru, vyvolávají roztrhnutí polymerního řetězce a vznik volných radikálů a polárních skupin na povrchu materiálu na bázi papíru, tedy „aktivaci“ původního povrchu. Když je na aktivaci povrchu jako pracovní plyn použit vzduch, nebo kyslík, dochází především k povrchové oxidaci celulózoových vláken za vzniku aldehydových skupin. Při aktivaci v dusíkovém plazmatu dochází zejména k roztrhnutí polymerního řetězce celulózy, nebo jiných polymerních molekul na povrchu a v objemu materiálu na bázi papíru za vzniku volných radikálů. Při aktivaci v plazmatu generované v dusíku s malou příměsí O_2 , CO_2 , N_2O , nebo SiH_4 dochází na povrchu vláken materiálů na bázi papíru ke tvorbě vrstvy kysličníku křemičitého, která má za následek hydrofilnost povrchu a zvýšení absorpce vody.

30 Jestliže je povrch materiálu na bázi papíru pokrytý vrstvou hydrofobního materiálu s nízkou povrchovou energií, jako je například polyetylen, nebo polypropylen, vznikne aktivací takového povrchu plazmou hydrofilní povrch se zvýšenou povrchovou energií a případně i volnými radikály. Tímto způsobem, tedy plazmovou aktivací, lze dosáhnout unikátních povrchových vlastností i pro následné nanášení různých materiálů, očkování jinými druhy polymerů, potisk, laminaci a podobně. Vzhledem k ekonomické náročnosti potřebných vakuových zařízení se na opracování materiálů na bázi papíru málo využívá plazma generované za sníženého tlaku, viz. WO 2004/101 891, US 2003/0 030 000, R. Mahlberg, H. E. M. Niemi, F. S. Denes, and R. M. Rowell, Langmuir 15, pp. 2985 až 92, 1999. Naproti tomu se hojně průmyslově využívá úprava papíru a materiálů na bázi papíru plazmatem generovaným za atmosférického tlaku, především korónové, podle například v J. R. Roth: Industrial Plasma Engineering, terminologicky přesněji objemovým bariérovým výbojem. Takový způsob povrchové aktivace materiálů na bázi papíru a odpovídající zařízení jsou popsány například v R. H. Cramm and D. V. Bibee, Tappi, 65 (8), pp. 75 až 8 (1982); JP 9059898, JP 0147327, JP 11217800, JP 2000062109, JP 2002224558, JP 000351270, JP 2003107772, EP 0 704 753, EP 1 067 433, US 3 549 406, US 4 384 040, CN 1045435, DE 19 836 569, přihláškách US 2001/0 021 442, US 2001/0 006 721, US 2001/0 021 442, 45 US 2002/0 008 752, US 2003/0 030 000, US 2003/0 232 180, US 2004/0 018 326, US 2004/0 118 533, US 2004/0 247 803, US 2004/0 118 533, US 2004/0 074 620, US 2004/0 118 533, při výrobě papíru suchým způsobem, nebo pro použití papíru v hygienických potřebách.

50 V zařízeních využívajících objemový bariérový výboj, se opracováváný materiál umístí mezi elektrody různého tvaru, z nichž aspoň jedna, obvykle tvaru válce, má povrch pokrytý vrstvou elektricky nevodivého materiálu, který se nazývá dielektrická bariéra. Při tomto uspořádání elektrod elektrický proud výboje a všechny elektrické siločáry y prostoru mezi elektrodami prochází 55 oběma povrchy opracovávaného materiálu na bázi papíru.

Nevýhodou zařízení tohoto typu je, že generují plazma, která není vizuálně difúzní, ale je složena z množství výbojových vláken. Nevýhodou je i to, že na rychlou aktivaci „in-line“ při běžných rychlostech výrobních linek řádu 100 až 1000 m/min jsou potřebné doby expozice značně nižší než 1s. Za tímto účelem je nevyhnutelné použít vysoké výkony plazmatu řádu 10 až 100 W/cm³.

Při vyšších výkonech je však takto generovaná plazma značně nehomogenní a výbojová vlákna natolik silná, že mohou způsobit nežádoucí vypálení otvorů do opracovávaného materiálu na bázi papíru. V důsledku vzniku elektrického výboje i mezi povrchem papíru a dielektrickou bariérou, dochází také k často nežádoucímu opracování obou stran papíru. Další nevýhodou je, že tento způsob opracování není možné použít na opracování povrchu kartonů, vlnitých lepenek, a jiných podobných materiálů na bázi papíru o tloušťce větší než přibližně 1 mm. Další nevýhodou je, že usazením prachu, běžným při povrchových úpravách papíru, nebo aerosolu, běžným při aktivaci vlhkého papíru a mokrých povrchových úpravách papíru v prostoru mezi elektrodami dochází v těchto zařízeních k nebezpečným elektrickým jiskrám a zkratům. Další nevýhodou je, že při nechtěném kontaktu elektrod s povrchem lidského těla může dojít k úrazu elektrickým proudem.

Na odstranění některých z výše uvedených nevýhod byla zkonstruována zařízení popsána v US 6 118 218, US 6 441 553 a JP 3236475 generující i za atmosférického tlaku a zvýšených výkonech difúzní plazma použitelné na opracování materiálů na bázi papíru. I v těchto zařízeních se opracovávaný materiál nachází v prostoru mezi elektrodami, kde proud výboje a všechny elektrické siločáry v prostoru mezi elektrodami prochází oběma povrchy opracovávaného materiálu a kde v prašném prostředí běžném při povrchových úpravách materiálů na bázi papíru může dojít k elektrické jiskře a elektrickým zkratům. Významnou nevýhodou těchto zařízení je, že na opracování materiálů na bázi papíru se používá difúzní plazma generované za atmosférického tlaku v pracovních plynech s příměsí drahého hélia. Hélium je potřebné na stabilizaci difúzního nerovnovážného plazmatu. Bez použití hélia by došlo ke vzniku běžného objemového bariérového výboje, nebo jiskrového výboje, nežádoucímu ohřevu plazmatu a následnému termickému poškození opracovávaného materiálu na bázi papíru. Nevýhodou toho zařízení je, že i při použití hélia není možné dosáhnout výkonů plazmatu řádu 100 W/cm³, jelikož s rostoucím výkonem dochází k nežádoucí filamentaci a snížení homogenity plazmatu. Nevýhodou i tohoto zařízení je, že usazením prachu, běžným při povrchových úpravách papíru, nebo aerosolu běžným při aktivaci vlhkého papíru a mokrých povrchových úpravách papíru v prostoru mezi elektrodami dochází v těchto zařízeních k nebezpečným elektrickým jiskrám a zkratům.

Jediným známým zařízením použitelným na opracování jedné strany papíru, při kterém jsou elektrody uloženy na jedné straně opracovávaného papíru, kde ne všechny elektrické siločáry v prostoru mezi elektrodami prochází oběma povrchy je zařízení podle US 6 441 553. V tomto zařízení je jedna z elektrod, která je v přímém kontaktu s plazmatem, zhotovená z porézního kovu. I při tomto způsobu generace difúzního plazmatu je však potřebné použít hélium a životnost elektrod, které jsou v kontaktu s plazmatem, je snižena erozí. Nevýhodou i tohoto zařízení je, že i při použití hélia není možné dosáhnout výkonu plazmatu řádu 100 W/cm³, jelikož s rostoucím výkonem dochází k nežádoucí filamentaci a snížení homogenity plazmatu. Další nevýhodou i tohoto zařízení je, že usazením prachu, běžným při povrchových úpravách papíru, nebo aerosolu běžným při aktivaci vlhkého papíru a mokrých povrchových úpravách papíru v prostoru mezi elektrodami dochází v těchto zařízeních k nebezpečným elektrickým jiskrám a zkratům.

Podstata vynálezu

Na odstranění výše uvedených nedostatků, tedy především vzniku vláknitého výboje a následného nebezpečí přepálení opracovávaného materiálu na bázi papíru, nízkého objemového výkonu plazmatu a následné dlouhé doby opracování, ne vždy žádoucí aktivace obou stran materiálu, ne vždy žádoucí aktivace povrchu vláken uvnitř (objemu) materiálu na bázi papíru, použití hélia, a nebezpečí vzniku zkratu a jisker mezi elektrodami v prašném a vlhkém prostředí, a nebezpečí úrazu při kontaktu plazmatu s povrchem lidského těla, zařízení a způsob podle vynálezu využívá na aktivaci povrchu materiálu na bázi papíru elektrické povrchové bariérové výboje.

Podstata způsobu aktivace spočívá v tom, že se na materiál na bázi papíru působí vrstvou nízkoteplotního elektrického plazmatu generovaného pomocí povrchových elektrických výbojů vznikajících v rámci elektrodového systému skládajícího se z alespoň dvou soustav elektrod, které jsou oddělené dielektrickou bariérou, tj. tělesem z dielektrického materiálu, na které je připojeno periodické elektrické napětí s frekvencí 5 kHz až 1 MHz a o amplitudě 500 V až 100 kV, kde elektrody, na které je připojeno střídavé nebo pulzní elektrické napětí, jsou uloženy na té samé straně povrchu materiálu na bázi papíru, na které probíhá povrchová úprava plazmou.

Významná část posuvného elektrického proudu procházejícího mezi soustavami elektrod, které jsou napájené periodickým elektrickým napětím, a které jsou oddělené vrstvou tuhého dielektrického materiálu, tj. tělesem z dielektrického materiálu, kde více než 10 % velikosti celkového posuvného proudu neprochází přes povrch opracovávaného materiálu protilehlý povrchu kde je umístěný elektrodový systém. Elektrický výkon přiváděný na elektrody je vyšší než 2 W na 1 cm² části povrchu tělesa z dielektrického materiálu, na kterém je generováno plazma.

Překvapivě bylo zjištěno, že způsobem podle vynálezu je možné generovat plazma s vysokým objemovým výkonem, které je vhodné na rychlou povrchovou aktivaci papíru, kde se doba opracování pohybuje řádově kolem 0,1 s a homogenita výboje, na rozdíl od všech známých plazmových zařízení použitelných pro aktivaci materiálů na bázi papíru, narůstá s rostoucím výkonem plazmatu. Dalším překvapujícím poznatkem je, že takto generované plazma je bezpečné při kontaktu s povrchem lidského těla. Dalším překvapujícím zjištěním je, že při způsobu podle vynálezu při kontaktu elektrod s kapkami vody, hustým aerosolem, nebo silnou vrstvou prachu nedochází k nežádoucímu a nebezpečnému vzniku jiskrového výboje a elektrickým zkratům. Dalším překvapujícím poznatkem je, že při vhodně volených podmínkách účinky plazmatu generovaného podle vynálezu pronikají do objemu opracovaného materiálu na bázi papíru i při malých rozměrech pórů řádu 0,1 až 2 μm. Dalším překvapujícím poznatkem je, že plazma může být generováno i v malých pórech pod povrchem materiálu na bázi papíru, když se tento nachází přímo na povrchu elektrodového systému.

Navrhovaná technologie se vyznačuje tím, že se materiál na bázi papíru nachází na povrchu elektrodového systému. U další výhodné realizace vynálezu se materiál posouvá podél povrchu elektrodového systému. U další výhodné realizace vynálezu je materiál na bázi papíru umístěn, nebo se pohybuje ve vzdálenosti menší než 1 mm od povrchu elektrodového systému rovnoběžně s povrchem elektrodového systému.

U další výhodné realizace zařízení kromě elektrodového systému obsahuje aspoň jednu další pomocnou elektrodu nacházející se na opačné straně materiálu než je umístěný elektrodový systém. Úlohou takové elektrody je vhodně ovlivňovat tloušťku vrstvy plazmatu.

U další výhodné realizace zařízení kromě dvou soustav elektrod obsahuje aspoň jednu další pomocnou elektrodu nacházející se uvnitř elektrodového systému. Úlohou této pomocné elektrody je snížit zápalné a pracovní napětí výboje nutné ke generaci vrstvy plazmatu.

U další výhodné realizace se elektrodové systémy nachází na obou stranách materiálu na bázi papíru.

Elektrodový systém se nachází v pracovním plynu o tlaku 10 až 1000 kPa.

Elektrodový systém je rovinného tvaru, válcového tvaru, nebo tvaru části pláště válce.

S výhodou se na povrch materiálu na bázi papíru aktivovaný uvedeným způsobem následně nanáší další materiál ve formě aerosolu, elektricky nabitého aerosolu, prášku, elektricky nabitého prášku, potiskem, laminací, extruzním nanášením, očkováním polymerních molekul z plynné i kapalně fáze a jinými známými způsoby.

Objasnění výkresů

Příklady elektrodových systémů podle vynálezu jsou schematicky znázorněny na přiložených výkresech. Na výkresech jsou vyobrazeny pouze elektrody rovinného tvaru. Obr. 1 představuje v řezu elektrodový systém jako součást zařízení sloužícího k plazmovému opracování materiálů na bázi papíru bez pomocné elektrody. Materiál na bázi papíru se posouvá po povrchu nebo ve vzdálenosti max. 1 mm od povrchu rovinného nebo zakřiveného či válcového elektrodového systému.

Obr. 2 představuje součást zařízení sloužícího k plazmovému opracování materiálů na bázi papíru s pomocnou elektrodou. Materiál na bázi papíru se posouvá po povrchu nebo ve vzdálenosti max. 1 mm od povrchu rovinného nebo zakřiveného či válcového elektrodového systému.

Příklady uskutečnění vynálezu

15

Příklad 1

Zařízení na povrchové aktivace vrstev celulóзовých vláken, materiálů na bázi papíru a kartónových desek na rychlé zvýšení povrchové energie, sterilizaci a tvorbu radikálů na povrchu vláken nacházejících se v celém objemu materiálu na bázi papíru bez změny vlastností povrchu vláken nacházejících se v objemu a na opačné straně materiálu i pro změny vlastností povrchu vláken včetně vláken pokrytých i nepokrytých vrstvou polymerního materiálu, obsahující elektrodový systém 1 skládající se alespoň ze dvou soustav elektricky vodivých elektrod 2 a 3 uložených uvnitř tělesa 4 z dielektrického materiálu a nacházející se na té samé straně materiálu 5 na bázi papíru kde se generuje vrstva 6 plazmatu, přičemž povrch dielektrického tělesa 4, na kterém se generuje vrstva 6 plazmatu, má tvar roviny, zakřivené roviny, nebo pláště válce. Zařízení obsahuje pomocnou soustavu elektrod 7, uloženou uvnitř tělesa 4 z dielektrického materiálu, která je částí elektrodového systému 1 a která je na potenciálu odlišném od jiných soustav elektrod elektrodového systému 2 a 3.

Příklad 2

Způsob povrchové aktivace vrstev celulóзовých vláken, materiálů na bázi papíru a kartónových desek na rychlé zvýšení povrchové energie, sterilizaci a tvorbu radikálů na povrchu vláken nacházejících se v celém objemu materiálu na bázi papíru bez změny vlastností povrchu vláken nacházejících se v objemu a na opačné straně materiálu i pro změny vlastností povrchu vláken včetně vláken pokrytých i nepokrytých vrstvou polymerního materiálu, kde frekvence napětí přiváděného mezi soustavy vodivých elektrod 2 a 3 je v intervalu 5 kHz až 1 MHz a amplituda napětí přiváděného mezi soustavy vodivých elektrod 2 a 3 je v intervalu 1 až 100 kV, přičemž vrstva elektrického plazmatu 6 je generovaná na části povrchu dielektrického tělesa 4, přičemž minimální vzdálenost části povrchu dielektrického tělesa 4, na kterém je generováno plazma, od povrchu materiálu 5 na bázi papíru je menší než 1 mm, elektrický výkon přiváděný na elektrody je vyšší než 2 W na 1 cm² části povrchu dielektrického tělesa 4, na kterém je generováno plazma a vrstva plazmatu 6 je mimo kontakt s elektricky vodivými elektrodami 2 a 3.

Příklad 3

50

Zařízení podle vynálezu bylo použito na aktivaci jedné strany povrchu kartonu o plošné hustotě 250 g/m² a vlhkosti 5 % zhotoveného z mokré sulfitové papíroviny vnitřně hydrofobizované přísadkou AKD s povrchovou energií 40 N/m. Cílem aktivace bylo zlepšit adhezi povrchu kartonu k vrstvě polyetylénu naneseného na povrch kartonu extruzním způsobem. Kartón byl před extruzním pokrytím vrstvou polyetylénu jednostranně aktivován v plazmatu generovaném v atmo-

55

sférickém vzduchu při frekvenci napájecího napětí 75 kHz, délce aktivní části elektrodového systému 0,5 m, čase opracování 0,15 s a plošné hustotě výkonu 8 W/cm², což odpovídá energii opracování rovné 200 W.min/cm² tak, že se posouval podél elektrodového systému v kontaktu s povrchem elektrodového systému. Pro porovnání byl stejný materiál aktivován i standardním průmyslovým korónovým výbojem se stejnou energií aktivace 200 W.min/cm². Následně byla na aktivovaný povrch kartonu v laboratorním extruderu při rychlosti 200 m/min, teplotě 315 °C teplotě chladicího válce 18 °C, vzdálenosti mezi hubicí a povrchem kartónu 17 cm a tlaku mezi válci 600 kPa, nanese vrstva polyetylenu Bralen FB 2–30 (Slovnaft) plošné hmotnosti 30 g/m². Adheze vrstvy polyetylenu ke kartonu byla stanovena metodou TAPPI Test Standard T539 (Určení adheze PE k porézním substrátům). Při aktivaci podle vynálezu při uvedených parametrech byla dosažena velmi dobrá adheze, když k separaci materiálů došlo na 100 % v objemu kartonu. Při aktivaci korónou byla tato hodnota jen 50 %, což indikuje nedostatečnou adhezi vrstvy PE ke kartonu.

15

Příklad 4

Na základní papír o plošné hmotnosti 120 g/m² a tloušťce 30 mikrometrů byl oboustranně extruzním způsobem pokrytý vrstvou polyetylenu Bralen FB 2–30 (Slovnaft) o tloušťce 20 mikrometrů. Takto připravený materiál na bázi papíru s povrchovou energií 31 mN/m byl jednostranně aktivován v dusíkovém plazmatu při frekvenci napájecího napětí 75 kHz, čase opracování 0,15 s a plošné hustotě výkonu 8 W/cm², což odpovídá energii opracování 200 W.min/cm². Papír pokrytý vrstvou PE se pohyboval rychlostí 200 m/min v střední vzdálenosti 0,1 mm od povrchu elektrodového systému. Cílem aktivace bylo snížit povrchovou energii a zlepšit adhezní vlastnosti jedné strany PE pokrytého papíru. Aktivovaný povrch byl 30 s vystaven působení atmosférického vzduchu a potom byl na takto opracovaný materiál s povrchovou energií 52 mN/m válečkem nanesen vodní roztok želatiny a polyvinylalkoholu. Nanese vrstva byla následně sušena 30 s při teplotě 75 °C. Tímto byla na povrchu PE pokrytého papíru vytvořena rovnoměrná vrstva směsi želatiny a PVA o tloušťce přibližně 0,15 mikrometru s dobrou adhezí k vrstvě PE, která byla použita jako výhodný podklad pro následně nanesení porézní vrstvy absorbující inkoust.

30

Bez aktivace plazmatem nebylo možné na hydrofobní vrstvu PE, kterou vodní roztok želatiny a polyvinylalkoholu nesmácel, vrstvu želatiny a polyvinylalkoholu nanést.

35

Pro porovnání byl PE pokrytý papír povrchově aktivován standardním způsobem průmyslovým kořenovým výbojem v atmosféře dusíku. Na dosažení stejné hodnoty povrchové energie 52 mN/m byla potřebná 0,5 s expozice odpovídající energii 320 W.min/cm² a při této expozici došlo ve vrstvě PE ke vzniku otvorů („pinholing“). Následně nanese vrstva želatiny a PVA byla nižší kvality, když na jejím povrchu byly nerovnoměrnosti a mikrootvory. Byly zjištěny i nežádoucí nerovnoměrné změny povrchové energie na opačné straně pokrytého papíru způsobené nežádoucím elektrickým výbojem na této straně materiálu na bázi papíru („back-side corona treatment“).

40

Příklad 5

45

PE pokrytý papír stejný jako v Příkladu 2 byl oboustranně aktivován v plazmatu buzeném v atmosférickém vzduchu při frekvenci napájecího napětí 75 kHz, čase opracování 0,15 s a plošné hustotě výkonu 8 W/cm² každého z obou elektrodových systémů, což odpovídá energii opracování 200 W.min/cm² na jednu stranu materiálu. Při aktivaci se materiál na bázi papíru posouval mezi dvěma elektrodovými systémy vzdálenými 0,25 mm. Cílem úpravy bylo zlepšit povrchové vlastnosti materiálu na bázi papíru při flexo tisku. Metodou XPS byl po opracování změřen poměr atomů kyslíku a uhlíku, který byl roven 0,2. Povrchová energie takto opracovaného materiálu na bázi papíru měřená 2 h po opracování měla hodnotu 48 mN/m. Následně byl opracovaný

50

povrch 10 s vytíráním filtračním papírem zvlhčeným destilovanou vodou a opláchnut v destilované vodě. Po vytírání byl změřen měrný pokles hodnoty povrchové energie ze 48 na 46 mN/m.

5 Pro porovnání byl PE pokrytý papír oboustranně aktivován standardním způsobem průmyslovým kořenovým výbojem v atmosféře vzduchu. Na dosažení stejné hodnoty povrchové energie 48 mN/m změřené 2 h po opracování byla potřebná 0,6 s expozice odpovídající energii 420 W.min/cm² a při této expozici došlo na povrchu vrstvy PE ke vzniku oblastí („ostrovů“) pokrytých vrstvou zoxidovaného nízkomolekulárního materiálu. Toto bylo potvrzeno i už popsaným experimentem s vytíráním a opláchnutím povrchu destilovanou vodou, kde došlo k poklesu povrchové energie vzorku na 40 mN/m.

15 Na testování kvality flexo tisku vzorků aktivovaných, jak bylo výše popsáno, byl použit IGT F1 Printability Tester při následujících parametrech tisku: anilox síla: 50 N, síla tisku: 250 N, rychlost tisku 0,3 m/s, flexo inkoust: 35 % C + 65 % SA, hustota tisku 1.02. Následně byla standardním Ink Wet Rub Resistance testem tisků testovaná kvalita tisku. Pro plazmatem neaktivovaný materiál byl podíl bílé tiskem nepokryté plochy 14 %, pro materiál aktivovaný podle vynálezu 2,5 % a pro materiál aktivovaný standardní průmyslovou korónou 9,5 %.

20 Příklad 6

Papír s plošnou hmotností 51,5 g/m² se aktivoval plazmatem za atmosférického tlaku v dusíkové atmosféře v trvání 0,5 s a energií expozice 350 W.min/cm². Při aktivaci byl papír přitlačen k povrchu elektrodového systému. Na takto upravený papír formátu A5 se ve formě aerosolu nanasly 25 4 ml roztoku 0,33 až 1 % roztoku vysokomolekulárního chitosanu roztokem chitosanu v 0,1 MCH₃COOH. Cílem opracování bylo vytvořit na povrchu papíru volné radikály a polární skupiny, které umožňují imobilizaci vrstvy chitosanu a následné zlepšení mechanických a jiných vlastností papíru. Papír se nechal vysušit při laboratorní teplotě a po 24 hodinách se měřila jeho pevnost na trhačce TIRATEST podle normy STN ISO 527-2. Šířka pásku byla 15 mm, počáteční vzdálenost čelistí 100 mm a rychlost posunu čelistí 2 mm/min. Výsledky uvedené v tabulce ukazují zlepšení mechanických vlastností takto opracovaného papíru.

35 Tabulka 1

Označení papíru	Pevnost v tahu, MPa
Původní papír	209
Papír aktivovaný plazmou v N ₂	213
Papír natřený chitosanem bez aktivace	219
Papír aktivovaný a natřený chitosanem	252

40 Příklad 7

Papír s plošnou hmotností 45 g/m², dřevitý neklížený s obsahem sulfátové buničiny 20 % hmotnostních se povrchově upravoval vodou rozpustným derivátem chitosan laktátem (CHL) při pou-

žití 1% vodního roztoku, který se v množství 4 ml ve formě aerosolu rovnoměrně nanese na papír formátu A5. Po vysušení byl takto upravený papír přitisknut k povrchu elektrodového systému a aktivován 0,5 s způsobem podle vynálezu při energii aktivace 300 W.min/cm². Při aktivaci byly na makromolekulách celulózy a chitosan laktátu vytvořeny radikály. Následnou rekombinací radikálů vznikla na povrchu vrstva chitosan laktátu provázaná s povrchem papíru, která měla za následek zvýšení tržného zatížení vztahovaného na jednotku šířky papíru uvedené v tabulce 2.

Tabulka 2

Způsob úpravy	Tržné zatížení, kNm ⁻¹
Papír bez CHL a bez aktivace	1,78
Papír s CHL a bez aktivace	2,05
Papír s CHL a aktivovaný v plazmy	3,14

Příklad 8

Na obě strany povrchu papíru s plošnou hmotností 51,5 g/m² byl válečkem nanesený vodní roztok PVA obsahující dispergované částice SiO₂. Následně byl takto upravený materiál na bázi papíru na obou stranách aktivovaný plazmatem generovaným v atmosférickém vzduchu pomocí dvou elektrodových systémů podle vynálezu při střední vzdálenosti elektrod a povrchu papíru přibližně 0,05 mm v trvání 0,15 s při frekvenci napájecího napětí 75 kHz, čase opracování 0,15 s a plošné hustotě výkonu 8 W/cm². Při aktivaci byly na makromolekulách PVA vytvořeny volné radikály, jejichž následnou rekombinací vznikla zesíťovaná rovnoměrná a hydrofilní vrstva PVA obsahující částice SiO₂. Po vysušení byl takto připravený materiál použit jako rozměrově stabilní papír s vysoce hydrofilním povrchem pro použití v tryskových tiskárnách, na kterém nedochází k zvlhnutí a jiným geometrickým změnám ani při vysoké vlhkosti v důsledku hustého oboustranného tisku barevným inkoustem.

Příklad 9

Strana papíru určeného pro ofsetový tisk, o plošné hmotnosti 75 g/m², který má nízkou a nestálou adhezi ke xerografickému toneru a proto nevhodné vlastnosti pro použití v xerografii, byla jednostranně opracována 0,2 s v plazmatu generovaném v laboratorním vzduchu při energii opracování 250 W.min/m². Jak bylo potvrzeno výsledky XPS, aktivace způsobila oxidaci látek na povrchu tohoto typu pokrytého papíru a měla za následek významné zlepšení adheze papíru ke xerografickému toneru. Taková aktivace umožnila použít papír určený speciálně pro ofsetový tisk také jako xerografický papír.

Příklad 10

Jedna vrstva tenkého papíru o plošné hmotnosti 20g/m², který se používá v několika vrstvách na výrobu papírových kapesníků a jiných hygienických potřeb byla aktivována plazmatem generovaným v kyslíkové atmosféře za atmosférického tlaku v trvání 0,075 s a celkovou energií opracování 400 W.min/m². Během aktivace se tento materiál pohyboval rychlostí 750 m/min mezi dvěma elektrodovými systémy vzdálenými 0,25 mm. Metodou XPS a titrací hydroxylaminem bylo stanoveno, že aktivace měla za následek vznik aldehydových skupin na povrchu celulózo-

vých vláken s hustotou přibližně 5 aldehydových skupin na 100 molekul celulózy. Takto plazmatem upravený aktivovaný papír má zvýšenou schopnost imobilizovat na svém povrchu bakterie a má hemostatické účinky. Může být proto výhodně použit v hygienických a medicínských materiálech, jako např. papírové kapesníky, utěrky a tampony.

5

Příklad 11

Papír o plošné hmotnosti 50 g/m^2 povrchově upravený apretací na bázi škrobu byl jednostranně povrchově upraven podle vynálezu aktivací v plazmatu CO_2 v trvání $0,25 \text{ s}$ a energii opracování $300 \text{ W}\cdot\text{min/m}^2$. Na takto aktivovaný povrch papíru byl ve formě aerosolu vodného roztoku nanesen přípravek Quilon (DuPont) v množství 2 g/m^2 . Po tepelné úpravě se molekuly Quilonu přes atomy chrómu navázaly na aldehydové a jiné polární skupiny vytvořené aktivací a vytvořili na povrchu nerozpuštěnou hydrofobní a oleofobní vrstvu.

15

Bez aktivace plazmatem nebylo na papíru tohoto typu možné takovou úpravu uskutečnit, protože skupiny mastných kyselin, které Quilon obsahuje, se na škrobem pokrytém povrchu správně neořientovaly.

20

Příklad 12

Papír o plošné hmotnosti 50 g/m^2 byl oboustranně aktivován plazmatem generovaným v technickém dusíku v trvání $0,1 \text{ s}$ a celková energie opracování byla $500 \text{ W}\cdot\text{min/m}^2$. Takto upravený papír a původní neupravený papír byly impregnovány fenolovou živicí o koncentraci 60% při 6% obsahu katalyzátoru na obsah živice 15% hmotnostních a následně vytvrzené 3 min. při teplotě $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Plazmatem aktivovaný a následně impregnovaný papír vykazoval 45% zvýšení pevnosti v tahu v porovnání s neupraveným takto impregnovaným papírem.

30

Příklad 13

Papír o plošné hmotnosti 50 g/m^2 byl jednostranně aktivovaný plazmatem generovaným v technickém dusíku v trvání $0,1 \text{ s}$ a celkové energii opracování $300 \text{ W}\cdot\text{min/m}^2$.

35

Následně se na aktivovaný povrch papíru elektrostatickou metodou „ion–blast“ nanesly částice pigmentu o rozměrech menších než 100 nm . Pro porovnání byly částice pigmentu nanesené na povrch stejnou metodou bez aktivace plazmatem. Adheze pigmentových částic k povrchu papíru byla testována Tape Test metodou. Bylo prokázáno významné zlepšení adheze v důsledku aktivace plazmatem.

40

Příklad 14

Papír o plošné hmotnosti 50 g/m^2 byl jednostranně aktivován plazmatem generovaným v technickém dusíku v trvání $0,1 \text{ s}$ a celkové energii opracování $300 \text{ W}\cdot\text{min/m}^2$. Následně byl takto aktivovaný papír vystaven při teplotě $60 \text{ }^\circ\text{C}$ a trvání 60 s působení par fotoiniciátoru aminoakrylátu Ebecryl RTM P115 (UCB Chemicals). Radikály vytvořené při plazmové aktivaci reagují s akrylovou skupinou a zakotví fotoiniciátor na povrchu prostřednictvím pevné kovalentní vazby. Tímto způsobem je možné na povrchu papíru připravit tenkou vrstvu částečně polymerizovaného fotoiniciátoru pro následnou povrchovou úpravu metodou „smart priming“.

50

PATENTOVÉ NÁROKY

5 1. Zařízení na povrchové aktivace vrstev celulózových vláken, materiálů na bázi papíru a kartónových desek na rychlé zvýšení povrchové energie, sterilizaci a tvorbu radikálů na povrchu vláken nacházejících se v celém objemu materiálu na bázi papíru bez změny vlastností povrchu vláken nacházejících se v objemu a na opačné straně materiálu i pro změny vlastností povrchu vláken včetně vláken pokrytých i nepokrytých vrstvou polymerního materiálu, obsahující elektro-
10 trodový systém (1) skládající se alespoň ze dvou soustav elektricky vodivých elektrod (2) a (3) uložených uvnitř tělesa (4) z dielektrického materiálu a nacházející se na té samé straně materiálu (5) na bázi papíru, kde se generuje vrstva (6) plazmatu, přičemž povrch dielektrického tělesa (4), na kterém se generuje vrstva (6) plazmatu, má tvar roviny, zakřivené roviny, nebo pláště válce, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahuje pomocnou soustavu elektrod (7), uloženou uvnitř tělesa (4) z dielektrického materiálu, která je částí elektrodového systému (1) a která je na
15 potenciálu odlišném od jiných soustav elektrod elektrodového systému (2) a (3).

2. Způsob povrchové aktivace vrstev celulózových vláken, materiálů na bázi papíru a kartónových desek na rychlé zvýšení povrchové energie, sterilizaci a tvorbu radikálů na povrchu vláken nacházejících se v celém objemu materiálu na bázi papíru bez změny vlastností povrchu vláken nacházejících se v objemu a na opačné straně materiálu i pro změny vlastností povrchu vláken včetně vláken pokrytých i nepokrytých vrstvou polymerního materiálu, kde frekvence napětí přiváděného mezi soustavy vodivých elektrod (2) a (3) je v intervalu 5 kHz až 1 MHz a amplituda napětí přiváděného mezi soustavy vodivých elektrod (2) a (3) je v intervalu 1 kV až 100 kV, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že vrstva elektrického plazmatu (6) je generovaná na části povrchu dielektrického tělesa (4), přičemž minimální vzdálenost části povrchu dielektrického tělesa (4), na kterém je generováno plazma, od povrchu materiálu (5) na bázi papíru je menší než 1 mm, elektrický výkon přiváděný na elektrody je vyšší než 2 W na 1 cm² části povrchu dielektrického tělesa (4), na kterém je generováno plazma a vrstva plazmatu (6) je mimo kontakt s
30 elektricky vodivými elektrodami (2) a (3).

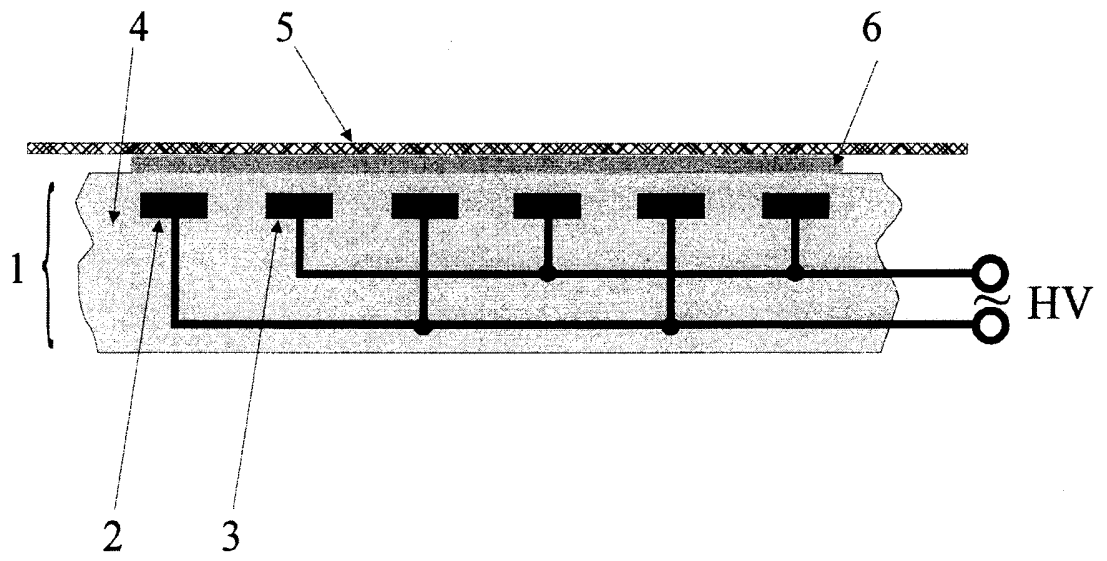
35

1 výkres

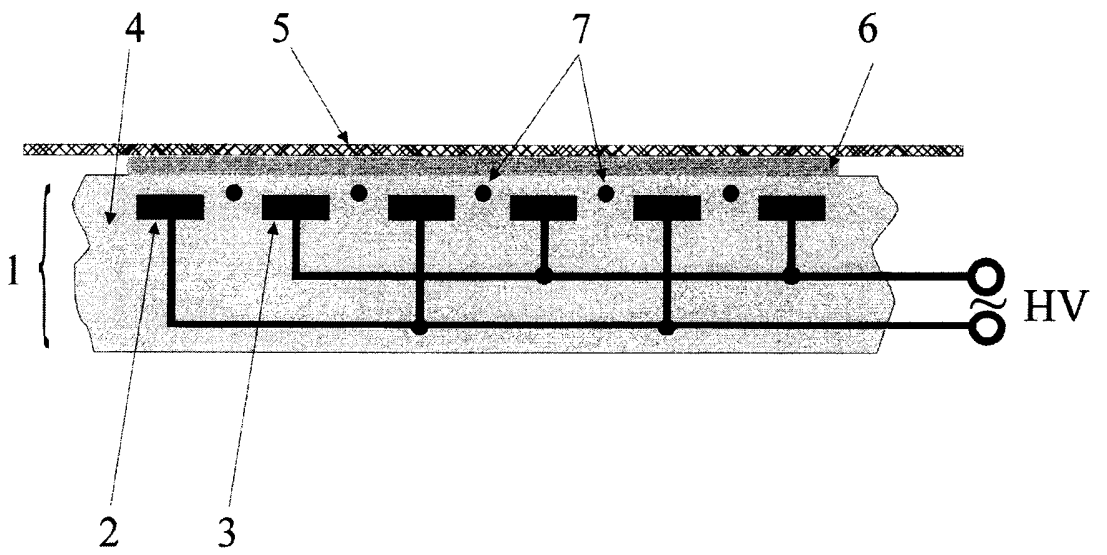
Seznam vztahových značek:

40

- 1 – elektrodový systém
- 2 – soustava elektricky vodivých elektrod
- 3 – těleso z dielektrického materiálu
- 4 – materiál na bázi papíru
- 45 5 – vrstva elektrické plazmy
- 6 – pomocná soustava elektrod



Obr. 1



Obr. 2

Konec dokumentu