



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

241131

(11) (B2)

/22/ Přihlášeno 24 11 82
/21/ PV 8432-82
/32/ /31//33/ Právo přednosti od 25 11 81
/3516/81/ Maďarská lidová republika

(40) Zveřejněno 16 07 85

(45) Vydáno 15 12 87

(51) Int. Cl.⁴

D 21 H 1/34,
D 21 J 1/08
/D 21 H 1/34, 1/36,
1/40, 1/44/

(72) Autor vynálezu

(73) Majitel patentu

ALMÁSI ZSOLT; BÁLINT GYULA; HORVÁTH GYULA; HORVÁTH LÁSZLÓNÉ;
KOÓS JÁNOS; SÜMEGI MIHÁLY dr.; TURNER LAJOS; VÁRSZEGI GYULA,
DUNAUJVÁROS /MLR/
ALKOTÓ IFJUSÁG EGYESÜLÉS, BUDAPEŠT /MLR/

(54) Způsob modifikace smáčecích nebo/a adhezních vlastností hydrofilních povrchů

Vynález se týká způsobu modifikace smáčecích nebo/a adhezních vlastností hydrofilních povrchů obalových materiálů na bázi celulózy, jako papíru a papírových výrobků, lisovaných dřevovláknitých desek a dřevotřískových desek.

Při tomto způsobu se na metr čtvereční povrchu nanáší 0,1 až 30,0 g látky, kterou je přírodní pryskyřice, parafin, ataktický polypropylen, montánní vosk nebo jejich směs ve formě emulze typu olej ve vodě, obsahující emulgátor a stabilizátor, přičemž v emulzním prostředí jsou přítomné, nebo/a při emulgaci vznikají nebo/a se současně s emulzí na povrch aplikují pevné částice anorganické látky, maximálně 50 µm velké v hmotnostním množství 1 až 35 %, vztaženo na emulgovanou látku, načež se vodné prostředí nanášené emulze odstraní sušením, s výhodou při teplotě nad 100 °C.

Pomocí způsobu podle vynálezu lze v širokém rozmezí měnit součinitel tření vytvořených povrchů, odolnost vůči vodě je dobrá a s ohledem na zvláštní strukturu vzniklé povrchové vrstvy je možné je dobře slepovat vodními lepidly.

Vynález se týká způsobu modifikace smáčecích nebo/a adhezních vlastností hydrofilních povrchů obalových materiálů na bázi celulózy.

V mnoha průmyslových oblastech, například v obalové technice, je potřebné vytvořit vnitřní povrch obalového prostředku odolný vůči vlhkosti zboží a vnější povrch odolný vůči vnější vlhkosti, způsobenou například klimatickými podmínkami.

Obalové prostředky, vyrobené například z vlnité lepenky, lisovaných dřevovláknitých desek a dřevotřískových desek, odpovídají normálně požadavkům, týkajícím se obalové techniky co do jednotnosti, ochrany zboží a ekonomičnosti, v případě, že zboží samo o sobě není vlhké, nebo se nedostává do styku s povrchem obalového prostředku, nebo i v případě, kdy obalový materiál sám není vystaven žádnému klimatickému působení, například dešti, sněhu, skladování v chladírnách atd.

Jestliže toto vše nelze během dopravního řetězce zaručit, pak se obalový prostředek, vyrobený z takového materiálu, který sám o sobě odpuzuje vlhkost, nebo se odolnost obalových materiálů, které nejsou samy o sobě odolné vůči vlhkosti, zvyšuje.

Odolnost vůči vodě se může zvýšit, když se během výroby uvedených typů obalových prostředků přimíchají do hmoty pomocné látky nebo se pomocné látky, které se přidávají, nanášejí na povrch.

Pro zvýšení odolnosti vlnité lepenky vůči vodě je široce rozšířeno například nanášení nebo impregnace levnými taveninami parafínu, které jsou k dispozici v odpovídajících množstvích.

Použití parafínu nebo látek na bázi parafínu, jak jeho dávkováním do hmoty při výrobě produktu, tak i jeho nanášením na povrch, způsobuje vedle zvýšení odolnosti povrchu vůči vodě nejen lesk, ale i zvýšení jeho klouzavosti a hladkosti.

To opět ztěžuje dopravu, skladování zpracovávaného materiálu, další zpracování na obalový prostředek a působí nepříznivě při skladování a dopravě jak prázdných, tak i produkty naplněných obalových prostředků.

Další problém spočívá v tom, že zpracování obalových materiálů od přírody hydrofilních, například nanášením tavenin nebo impregnací taveninami, znamená samo o sobě dodatečný pracovní krok. Odpad, odpadající při výrobě obalových prostředků, jako například odpad lepenky při výrobě kartonáže - a spotřebovaný obalový prostředek jako například kartony z vlnité lepenky, které se dostanou do sběru starého papíru, se mohou opět použít jako surovina pro výrobu papíru jen po komplikovaném zpracování, například po odstranění parafínu jakýmkoliv způsobem, nejčastěji za vysoké spotřeby energie a chemikálií.

Problémy se objevují i při slepování impregnovaných nebo povlečených povrchů, vodnými disperzemi, například při výrobě kartónů, jejich uzavírání, opatřování etiketami atd. V těchto případech se musí používat podstatně dražší, často organická a proto nebezpečnější a škodlivější lepidla.

Uvedené nevýhody byly odstraněny u způsobu modifikace smáčecích nebo/a adhezních vlastností hydrofilních povrchů obalových materiálů na bázi celulózy podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se na metr čtvereční povrchu nanáší 0,1 až 30,0 g látky, zvolené ze souboru, zahrnujícího přírodní pryskyřice, parafin, ataktický polypropylén, montánní vosk a jejich směsi, ve formě emulze typu olej ve vodě, obsahující emulgační a stabilizační činidlo, přičemž v emulzním prostředí jsou přítomné nebo/a při emulgaci vznikají nebo/a se současně s emulzí na povrch aplikují pevné částice anorganické látky maximálně 50 mikrometrů velké, v hmotnostním množství 1 až 35 %, vztaženo na emulgovanou látku, načež se vodné prostředí nanášené emulze odstraní sušením, s výhodou při teplotě nad 100 °C.

Obalovým materiálem na bázi celulózy se zde rozumí přírodní látky obsahující celulózu, například dřevo, pazdeří, slupky, zpracované přírodní látky obsahující celulózu, například piliny, dřevní vlákna, dřevný obrus, a chemicky zpracované látky obsahující celulózu, například celulóza, polocelulóza, papírový odpad.

Výhodně se jako látky nanášené ve formě emulze použije kalafuna nebo/a tálová pryskyřice.

Pevné částice, přítomné v emulzním prostředí nebo/a vzniklé při emulgaci jsou s výhodou hydroxid železa nebo/a kyselina křemičitá nebo/a hydroxid hlinitý nebo/a hydroxid olovnatý nebo/a hydroxid cínu nebo/a hydroxid antimonitý, a dávkované jemné částice jsou bentonit nebo/a kaolin nebo/a křemelina nebo/a síran barnatý nebo/a síran vápenatý nebo/a uhličitán vápenatý nebo/a uhličitán hořečnatý nebo/a kysličník titaničitý.

Způsobem podle vynálezu se dosáhlo u hydrofilních obalových materiálů odolnosti vůči vodě, požadované obalovou technikou tak, aby zpracovávané povrchy nebyly klouzavější než nezpracované, a pokud je to požadováno, aby byly méně klouzavé.

Výroba povrchů o požadované smáčivosti a třecích vlastnostech nepotřebuje speciální zařízení nebo další pracovní pochody, nýbrž je proveditelná na obvykle používaných zařízeních bez zásahů do další výroby.

Odpad, který odpadá při výrobě obalových prostředků a spotřebované obalové prostředky jsou opětovně použitelné, aniž by tomu bránila povrchová úprava sloužící ke zlepšení odolnosti vůči vodě.

Slepování nevyžaduje žádných speciálních lepidel, potřebnou vazebnou sílu zabezpečí lepidla tvořená vodnými disperzemi.

Při provozním ověření vynálezu za použití obvyklých technologií, bez přídavných strojů a bez dalších pracovních kroků bylo v zařízení pro výrobu vlnité lepenky instalováno stříkací zařízení a povrch lepenky byl postříkán emulzí parafínu.

Potom se po usušení odstranilo emulzní prostředí. Přitom bylo shledáno, že částice povrchu obklopené hydrofilními emulgátory a stabilizátory, které lpí na povrchu vlnité lepenky, snižují smáčivost povrchu vodou.

Tento účinek před použitím způsobu podle vynálezu nevznikal, neboť když emulze této kvality byla přidána do hmoty, snižovala smáčivost papíru vodou jen tehdy, když se její emulgátory a stabilizátory s charakterem solí alkalického kovu převedly v soli s vícemocnými ionty kovů, například Ca^{2+} , Al^{3+} .

V případě, že emulze neobsahuje pouze asociované a lyofilní makromolekulární koloidní emulgátory a stabilizátory, nýbrž i jemné pevné částice - takové jsou například Pickeringovy emulze - potom způsobem podle vynálezu vytvořený povrch odolný vůči vodě - i při zachování lesku a třpytu - není klouzavý.

Naopak tření může být ještě vyšší, než tomu bylo u původního povrchu. Tento účinek je ještě podivuhodnější, neboť přítomnost hydrofilních emulgátorů a stabilizátorů, přítomných v emulzním prostředí a obklopujících částice parafínu, není na povrchu pozorovatelná, odolnost vůči vodě se nezhorší, účinek jemných pevných částic, které obklopují částice parafínu, popř. jsou přítomny v emulzním prostředí, je ale zjistitelná; hladkost povrchu se zmenší.

Další výhodou je, že přes odolnost vůči vodě nebylo nutné používat organická nebo tzv. hot-melt lepidla, ale že i vodné disperze poskytly dostatečnou lepivost. Dobrá upravovatelnost krajových odpadů, odpadajících při výrobě vlnité lepenky, odpadků při výrobě kartónů a spotřebované kartonáže v obvyklých zařízeních pro úpravu odpadních materiálů v papírenském

průmyslu byl dalším neočekávaným účinkem. Na to vše je nutné pohlížet v souvislosti se zvláštní strukturou vytvořené vrstvy.

Technologie povrchové úpravy podle vynálezu vylučuje tedy nepříznivé účinky zpracování hydrofilních povrchů a naopak přináší nové výhodné účinky.

Podrobný popis způsobu podle vynálezu je uveden v následujících příkladech provedení.

P ř í k l a d 1

Ze 350 g parafínu, 14 g kaseinu, 1 g hydroxidu sodného a 11 g při Diels-Alderově syntéze ze 100 % mol. maleinizované vyšší alifatické karboxylové kyseliny se obvyklým způsobem vyrobí při 90 °C 1 litr parafinové emulze.

Z této se nanese množství 50 ml/m² pomocí nanášecích válců na povrch přitlačných těles, používaných při výrobě vlnité lepenky. Po usušení při 100 °C byl změřen konkávní a konvexní okrajový úhel destilované vody na neupraveném a upraveném povrchu papíru při 25 °C pomocí Lorentzen-Wettresovým měřičem okrajových úhlů, který je opatřen klimatizační komorou, která zajišťuje 100 % relativní vlhkost. /viz : Papiripari anyagvizsgálat, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1980/.

Konkávní okrajový úhel byl 95°, konvexní krajový úhel byl 26° u neupraveného papíru, měření se provádělo 1 minutu po nakapání, u upraveného papíru byl konkávní okrajový úhel 120°, konvexní okrajový úhel 98°.

Součinitel adheze povrchů byl měřen měřicím přístrojem, pracujícím na podobné bázi jako měřič rýsovacích úhlů podle Buzágha /viz: Buzágh A.: A koloidika praktikuma, Tankönyvkiadó, Budapest, 1962/.

Název měřicího přístroje je Inclined Plane Friction Tester. Součinitel adheze neupraveného papíru je 0,33. Součinitel adheze upraveného papíru na neupraveném povrchu ale 0,20.

P ř í k l a d 2

Postupovalo se podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se při výrobě emulze parafínu použilo místo 1 g hydroxidu sodného 25 ml prodejného vodního skla. Při reakci vodního skla a maleinizované vyšší alifatické karboxylové kyseliny vznikla in situ koloidní kyselina křemičitá.

Z této emulze byl na povrch papíru nastříkán 1 ml/m². Po usušení při 110 °C byly provedeny stejné zkoušky jako v příkladu 1, konkávní okrajový úhel byl 104°, konvexní okrajový úhel 92°, součinitel adheze mezi upraveným a neupraveným papírem byl 0,29.

P ř í k l a d 3

Postupovalo se podle příkladu 1 tak, že se při výrobě parafinové emulze přidalo 122,5 bentonitu, obsahujícího maximálně 50 mikrometrů velké částice. Tato emulgovaná látka se nanášela v množství 75 ml/m² nanášecím válcem na povrch.

Po usušení při 120 °C se provedly zkoušky podle příkladu 1, jako výsledek byly získány hodnoty 108° pro konkávní a 96° pro konvexní okrajový úhel, adhezní součinitel mezi upraveným a neupraveným povrchem byl 0,27.

P ř í k l a d 4

Postupovalo se podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se vyrobilo za použití katexové syntetické pryskyřice 550 ml solu kyseliny křemičité s koncentrací 50 g/l /viz: Dr. Buzágh A.:

A kolloidika praktikuma, Tankönyvkiadó, Budapest, 1962/ a tento se použil jako prostředí pro parafinovou emulzi místo vody. Množství 5 ml/m^2 takto vyrobené emulze bylo nastříkáno na povrch papíru. Výsledky zkoušek podle příkladu 1 : Okrajový úhel : konkávní 118° , konvexní 106° , součinitel adheze mezi neupraveným a upraveným povrchem byl 0,36.

Do oblastí vynálezu patří ještě řada pevných částic /například kaolinu, rutilu, bauxitu, kalcitu atd./, které zvyšují součinitel adheze upraveného povrchu; jako organické složky emulze olej ve vodě mohou být místo parafínu použity i směsi parafínu a ataktického polypropylenu, kalafuny a talové pryskyřice.

Dále bylo zjištěno, že jako emulgované složky látky vyrobené emulgováním se hodí látky, které nanesený jako film se smáčí destilovanou vodou při 25°C a poskytují jak konkávní tak i konvexní okrajový úhel větší než 90° /viz: Wolfram E.: Kontakt nedvesedés, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1971/.

Kromě toho bylo zjištěno, že účinek jemných pevných částic nezávisí v první řadě na kvalitě látky, nýbrž spíše na tvaru a velikosti částic. Tím je okruh obou skupin látek velmi velký. Pro podepření toho co bylo uvedeno slouží následující příklad provedení.

P ř í k l a d 5

Vyšlo se z příkladu 1 s tím rozdílem, že se dialýzou vyrobilo 550 ml solu hydroxidu hlinitého s koncentrací 10 g/l /viz: Buságh A.: A kolloidika praktikuma, Tankönyvkiadó, Budapest, 1962/ a tento se použil jako emulzní prostředí, jako emulgované látky byly použity kalafuna a montánní vosk v poměru 1 : 1, místo hydroxidu sodného bylo dávkováno 10 ml vodního skla, které reagovalo jak s maleinovanou vyšší alifatickou karboxylovou kyselinou, tak i s kalafunou a vznikla kyselina křemičitá.

Pak se do emulze přidalo 5 g síranu vápenatého s velikostí částic maximálně 50 mikrometrů . Množství 20 ml/m^2 této emulgované látky se nastříkalo na povrch papíru, sušení se provádělo při 160°C .

Konkávní okrajový úhel byl 112° , konvexní okrajový úhel byl 104° , naměřená hodnota adhezního součinitele činila 0,34.

Při způsobu podle vynálezu se na povrchy nanáší s výhodou rozprašováním, natíráním nebo tiskem látky, obsahující jemné pevné částice, získané emulgováním, typu "olej ve vodě".

V popisu uváděný pojem látky získané emulgováním znamená, že se jedná o takové systémy, které při výrobní teplotě mohou sestávat minimálně ze dvou, navzájem nemísitelných složek, popřípadě samy o sobě mohou obsahovat více složek a u nichž se kapalná fáze vyrobily tak, že jemné kapičky jedné z fází se v prostředí rozdělí do druhé fáze a tyto se stabilizují vůči pění nebo usazování popřípadě opětovnému aglomerování na fázi.

Pro stabilizování se používají emulgační a stabilizační činidla, které tím, že povléknou povrchy částic, vytvoří dobré podmínky pro jejich smáčivost v uvedeném prostředí. Tak například u organické látky s charakterem tuk-olej, jako je například parafin, kalafuna, bitumen, vytvářejí emulgátory, vyrobené z pryskyřičných kyselin, vyšší karboxylové alifatické kyseliny, sulfonáty a sírany s vyššími alifatickými alkoholy, jakož i hydrofilní makromolekulární stabilizátory, jako například kožní klič, zásaditý roztok kaseinu, sodná sůl karboxymethylcelulózy hydrofilní povrch olejové kapičky a přispívají k jeho dobré smáčivosti vodou tím, že tuto obklopují.

Při teplotě místnosti se ale částice látek získaných emulgováním mohou nacházet v pevném skupenství, jako například u parafínu nebo kalafuny /viz: P. Becher: Emulziók, Műszaki, Könyvkiadó, Budapest, 1965/.

V popisu se na makroskopické povrchy pohlíží jako na hydrofilní, jestliže je hodnota konkávního okrajového úhlu, měřeno při teplotě místnosti s destilovanou vodou, větší a hodnota kovevního okrajového úhlu menší než 90° /viz: Wolfram E.: Kontakt nedvesedés, Akadémiai Kiadó, Budapešť /1971/.

P R E D M Ě T V Y N Ā L E Z U

1. Způsob modifikace smáčecích nebo/a adhezních vlastností hydrofilních povrchů obalových materiálů na bázi celulózy, vyznačující se tím, že se na metr čtvereční povrchu nanáší 0,1 až 30,0 g látky, zvolené ze souboru, zahrnujícího přírodní pryskyřice, parafin, ataktický polypropylén, montánní vosk a jejich směsi, ve formě emulze typu olej ve vodě, obsahující emulgační a stabilizační činidlo, přičemž v emulzním prostředí jsou přítomné nebo/a při emulgaci vznikají nebo/a se současně s emulzí na povrch aplikují pevné částice anorganické látky maximálně 50 mikrometrů velké, v hmotnostním množství 1 až 35 %, vztaženo na emulgovanou látku, načež se vodné prostředí nanášené emulze odstraní sušením, s výhodou při teplotě nad 100°C .

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že látkou nanášenou ve formě emulze je kalafuna nebo/a táhlová pryskyřice.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že pevné částice, přítomné v emulzním prostředí nebo/a vzniklé při emulgaci jsou hydroxid železa nebo/a kyselina křemičitá nebo/a hydroxid hlinitý nebo/a hydroxid olovnatý nebo/a hydroxid cínu nebo/a hydroxid antimonitý, a dávkované jemné částice jsou bentonit nebo/a kaolin nebo/a křemelina nebo/a síran barnatý nebo/a síran vápenatý nebo/a uhličitan vápenatý nebo/a uhličitan hořečnatý nebo/a kysličník titaničitý.