



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 27 04 79
(21) (PV 2935-79)

(51) Int. Cl.³

D 21 D 3/00
D 21 H 3/00

(40) Zveřejněno 31 08 81

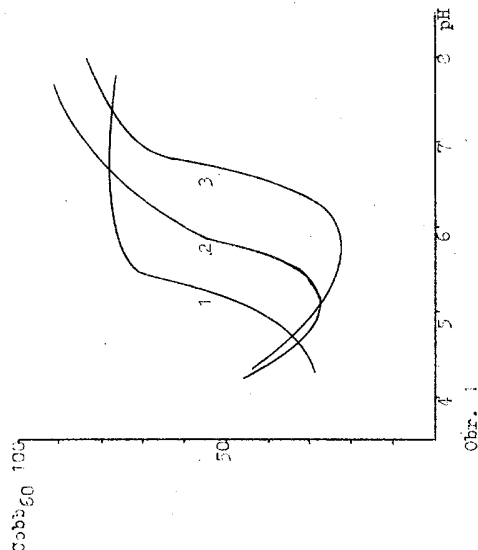
(45) Vydáno 15 06 84

(75)
Autor vynálezu

CHARVÁT IVO ing., VĚTRNÍ, JOCH HYNEK ing., ČESKÝ KRUMLOV, MILICHOVSKÝ
MILOSLAV ing. CSc., PARDUBICE, PROKOP VLASTIMIL ing., VĚTRNÍ

(54) Způsob klížení papíru a lepenky

Vynález řeší možnost rozšíření klížení papíru a lepenky klasickými terpenickými klíždly k neutrální oblasti pH. Současně řeší možnost použití terpenických klíždil při povrchovém klížení. Podstatou vynálezu je využití komplexních sloučenin hliníku, připravovaných z vodorozpustných solí hlinitých a polyelektrolytů, například polyethyleniminu, k fixaci terpenického klíždla na vlákna buničiny. Nejvhodnějším způsobem aplikace je předběžná úprava vláken komplexními sloučeninami hliníku s následným přidavkem klížicího prostředku. Při povrchové aplikaci je možné nanášet klíždlo nástřikem, klížícím lisem, případně ve formě pěny. Podstatu vynálezu při aplikaci klížení ve hmotě nejlépe ilustruje obr. č. 1, při aplikaci povrchové, tabulka č. 1.



Vynález se týká klížení papíru a lepenky ve hmotě a/nebo povrchově, zejména s použitím klíždidel na bázi terpenických kyselin.

V současné době se používá ke klížení papíru ve hmotě především tzv. klasických terpenických klíždidel a jejich modifikací, k povrchovému klížení pak obvykle speciální syntetické produkty. Tato klíždidla vyžadují k zachycení na vlákna přítomnost rozpustných solí vícemocných kovů, zejména hliníku a to ve značném množství. Nejčastěji se používá síran hlinitý zanášený obvykle v hmotnostním poměru 2:1 až 4:1 k zanášenému klíždidlu. Další nutnou podmínkou zejména u klížení ve hmotě je dodržení určité hodnoty pH papíroviny, obvykle ve velmi úzkém rozsahu pH 4,5 až 5,5. V této oblasti je optimum využití efektu terpenického klíždidla přidávaného do hmoty. Při povrchovém klížení se prakticky tato klíždidla nedají uplatnit.

I když v uvedené oblasti pH se vyrábí většina papírů, některé speciální druhy vyžadují práci v neutrální oblasti pH, kdy je již klížení v uvedené kombinaci, tj. terpenické klíždido a síran hlinitý, prakticky neúčinné. V souvislosti s ekologickými otázkami jsou stále častěji uzavírány vodní systémy papírenských strojů, což při uvedené hodnotě kyselosti vod vede k nadměrné korozi zařízení. Je proto snaha přiblížit klížení co nejvíce do neutrální oblasti pH při výrobě všech druhů zařízení lepenek. Jednou z možností je použití syntetických klíždidel, která jsou schopna vytvářet přímou chemickou vazbu s vlákny, a to ať při aplikaci povrchové, nebo i ve hmotě. Například jsou známá klíždidla na bázi dimerketenů, chloridů a anhydridů karboxylových kyselin, stearany chromité a perfluorované sloučeniny.

Dále je známá celá řada polymerních reaktivních klíždidel, zejména na bázi kyseliny akrylové a jejích derivátů, resp. akroleinu. Pokud tato klíždidla nemají kationaktivní charakter, používá se k jejich fixaci ve hmotě obvykle kationaktivních syntetických polyelektrolytů, případně se aplikují povrchově, obvykle v klížicím lisu. Ve srovnání s klasickými terpenickými klíždidy jsou tyto prostředky přes své nesporné technologické výhody značně dražší a jejich použití je omezeno prakticky pouze na úzký sortiment speciálních papírů. Povrchová aplikace je pak omezena pouze na stroje vybavené patřičně, tj. klížicím lisem, který znamená, kromě značných nákladů na jeho výstavbu, podstatné zvýšení nároků na sušení takto klížených papírů.

Dále u většiny syntetických klíždidel je komplikujícím faktorem poměrně omezená doba jejich skladovatelnosti. Proto se jejich použití omezuje pouze na případy, kdy se současně požaduje docílení některé další vlastnosti, jinak při klasickém klížení nedosažitelné, např. zvýšení povrchové pevnosti, odolnosti vůči alkáliím, teplu atd. V poslední době se jako další progresivní postupy objevují některé možnosti povrchových aplikací speciálních klíždidel, např. nástřikem nebo nanášením pěny.

Uvedené nedostatky řeší vynález tím, že používá pro fixaci klíždidel ve hmotě a/nebo povrchově nanášených komplexních sloučenin hliníku s polymerními látkami, obsahujícími volný elektronový pár, výhodně ze skupiny vodorozpustných polyaminových a/nebo polyamidaminových sloučenin, v kyselé i neutrální oblasti pH při podstatně snížení množství zanášeného hliníku i klíždidla. Komplexní sloučeniny hliníku se připraví smícháním vodného roztoku hlinité soli, např. síranu hlinitého, s roztokem polyelektrolytu shora uvedených skupin, např. modifikovaného polyetylénilinu v poměrech 5:1 až 500:1, aniž by bylo třeba takto připravenou komplexní sloučeninu izolovat.

Při klížení ve hmotě spočívá postup podle vynálezu v přidavku 0,01 až 3 % komplexní sloučeniny hliníku, vztaženo na polymerní složku komplexu, k papírovině o pH 4 až 9, načež se za intenzivního míchání přidá 0,01 až 5 % terpenického klíždidla ve formě vodného roztoku nebo disperse, počítáno vše na a. s. hmotnost papíroviny. Vzájemná dávka komplexní sloučeniny hliníku a klíždidla se volí tak, aby poměr Al_2O_3 k zanášenému množství klíždidla byl 0,01:1 až 2:1. Pokud je třeba z některého důvodu zvýšit množství hliníku v papírovině, např. pro úpravu hodnoty pH, je možné použít i přidavku dalších

vodorozpustných solí hliníku, jako je např. síran hlinitý nebo hlinitan sodný. Vhodné je dávkování látek před přidávkem komplexních sloučenin hliníku a klíždla.

Při povrchovém klížení klasickými klíždly je vhodné po předběžné úpravě hodnoty pH papíroviny výše uvedeným postupem přidat k papírovině 0,01 až 3 % komplexní sloučeniny hliníku a z této papíroviny připravený list dále povrchově klížit klasickými klíždly ve formě roztoků, případně s výhodou ve formě nanášení pěny. V posledním případě je vhodné klíždlo kombinovat s prostředky, zlepšujícími další sledované parametry papíru, případně pro některé účely použít i kombinaci se syntetickými klíživými prostředky. Klíždlo se nanáší na papír o sušině 30 až 100 % v množství 0,01 až 10 g/m² papíru.

Výhodou způsobu klížení do hmoty podle vynálezu oproti stávajícím postupům je především malá citlivost zaklížení papíru a lepenky na pH papíroviny, umožňující dosažení požadovaného stupně zaklížení v neutrální oblasti pH, obvykle nižší spotřeba hliníku a klíždla, zvýšení retence vláken, plnidel a dalších přísad a s tím spojené zlepšení čištění odpadních vod a celkové snížení spotřeby surovin. Postup klížení do hmoty je bez jakýchkoliv úprav aplikovatelný na všech papírenských strojích, klíživými terpenickými klíždly. Při povrchovém klížení je největší výhodou možnost použití levnějších a celkově dostupnějších terpenických klíždil namísto speciálních klíždil, resp. jako jejich částečná náhrada.

Povrchově klížený papír může být vyráběn v širokém rozsahu pH podle požadavků na finální produkt. Obdobně jako u klížení ve hmotě lze uvažovat při klížení povrchovém na přísady komplexních sloučenin hliníku s celkovou úsporou surovin. Při aplikaci klíždil ve formě pěny se upletňují komplexní sloučeniny hliníku příznivě na rychlosti rozkladu pěny při styku s papírem a tím dávají možnost výroby i za vyšších rychlostí papírenských strojů, která při aplikaci pěny je umožněna též podstatně menším zvlhčením papíru, a tím nižšími nároky na sušení, než je tomu v případě nástřiku klíživého roztoku nebo v klíživém lisu.

Podstata vynálezu a jeho nový a vyšší účinek jsou znázorněny na přiložených obrázcích, kde obr. 1 znázorňuje závislost stupně zaklížení na pH papíroviny po klížení, obr. 2 znázorňuje hladiny konstantní hodnoty zaklížení pro různé dávky klíždla a fixative, obr. 3 znázorňuje závislost stupně zaklížení na pH papíroviny po klížení. Bližší význam obrázků je zřejmý z následujících příkladů.

P ř í k l a d 1

Nebělená sulfitová buničina byla rozvlákněna na 25°SR a upravena hodnota pH přidávkem H₂SO₄ nebo NaOH tak, aby po klížení se pohybovala v rozsahu pH 4 až 8. Při konzistenci 2 % a. s. buničiny byla přidána 2 % pryskyřičného zesíleného klíždla a po promíchání 2 % síranu hlinitého. Po naředění byly na laboratorním listovači připraveny aršíky o plošné hmotnosti 60 g/m², u nichž byl stanoven stupeň zaklížení podle Cobba - ČSN 50 0335.

P ř í k l a d 2

Shodný postup s příkladem 1 s tím, že pořadí dávkování klíždla a síranu hlinitého bylo obrácené.

P ř í k l a d 3

Shodný postup s příkladem 2 s tím, že pro fixaci klíždla bylo použito 2 % komplexní sloučeniny hliníku, počítáno na síran hlinitý, resp. 0,04 % počítáno na polymerní složku, tj. modifikovaný polyethylenimin.

Výsledky příkladů 1 až 3 jsou uvedeny na obr. č. 1, kde závislost odpovídá příkladu 1, závislost 2 příkladu 2 a závislost 3 příkladu 3.

P ř í k l a d 4

Nebělená sulfitová buničina byla rozvlákněna na 40°SR při konzistenci 2 %. Přídavkem H_2SO_4 byla nastavena hodnota pH = 4. Bylo přidáno zesílené pryskyřičné klíždlo v dávkách 0,5; 1; 2; 3; 4 % a po promíchání síranu hlinitý v dávkách 0,5; 1; 2; 3; 4 %. Po naředění byly z takto připravené vodolátky na laboratorním listovači vyrobeny aršíky o plošné hmotnosti 60 g/m^2 , u nichž byl stanoven stupeň zaklížení podle Cobba - ČSN 50 0335. Výsledky byly statisticky zpracovány a vyneseny jako hladiny konstantní hodnoty zaklížení do obrázku č. 2, přičemž závislost 1 je hladina 20 g/m^2 , závislost 2 je 30 g/m^2 , závislost 3 je 40 g/m^2 , závislost 4 je 50 g/m^2 a závislost 5 je 60 g/m^2 povrchové vsákavosti $Cobb_{60}$. V obr. č. 2 je na ose X_1 vynesena dávka klíždla v %, na ose X_2 dávka síranu hlinitého v %.

P ř í k l a d 5

Nebělená sulfitová buničina byla rozvlákněna na 40°SR při konzistenci 2 %. Přídavkem NaOH byla nastavena hodnota pH = 8. Byla přidávána komplexní sloučenina hliníku, připravená ze síranu hlinitého a modifikovaného polyethyleniminu v poměru 40:1, v dávkách 0,5; 1; 2; 3; 4 % a po promíchání bylo přidáno zesílené pryskyřičné klíždlo v dávkách 0,5; 1; 2; 3; 4 %. Další postup byl shodný s příkladem 4. Výsledky statistického zpracování jsou vyneseny v obr. č. 2, přičemž závislost 1' je hladina 20 g/m^2 , závislost 2' je 30 g/m^2 , závislost 3' je 40 g/m^2 , závislost 4' je 50 g/m^2 a závislost 5' je 60 g/m^2 povrchové vsákavosti $Cobb_{60}$.

P ř í k l a d 6

Nebělená sulfitová buničina byla rozvlákněna na 35°SR a upravena hodnota pH přídavkem H_2SO_4 nebo NaOH tak, aby po klížení se pohybovala na hodnotách pH 4; 5; 6; 7; 8. Při konzistenci 2 % a. s. buničiny byla přidána 2 % zesíleného pryskyřičného klíždla a po promíchání 2 % síranu hlinitého. Po naředění byly na laboratorním listovači připraveny aršíky o plošné hmotnosti 60 g/m^2 , u nichž byla stanovena hodnota zaklížení podle Cobba - ČSN 50 0335.

P ř í k l a d 7

Postup shodný s příkladem 6 s tím, že pořadí dávkování síranu hlinitého a klíždla bylo obrácené a před přípravou aršíků bylo přidáno k vodné suspenzi vláken 0,04 % modifikovaného polyethyleniminu.

P ř í k l a d 8

Postup shodný s příkladem 6 s tím, že k fixaci klíždla byla použita komplexní sloučenina hliníku v dávce 2 % vztaženo na síran hlinitý, resp. 0,04 % vztaženo na modifikovaný polyethylenimin a pořadí dávkování bylo obrácené, tj. napřed byla dávkována komplexní sůl hliníku.

Výsledky příkladů 6 až 8 jsou uvedeny na obr. 3, kde závislost 1 odpovídá příkladu 6, závislost 2 příkladu 7, závislost 4 příkladu 8.

P ř í k l a d 9

Na list papíru o plošné hmotnosti 60 g/m^2 , připravený z nebělené sulfitové buničiny rozvlákněné na 40°SR při pH = 5, obsahující 1 % síranu hlinitého, je v klíčicím lisu nanášen jednostranně roztok terpenického klíždla v množství 1 g/m^2 .

P ř í k l a d 10

Na list papíru z nebělené sulfitové buničiny připravený podle příkladu 9, obsahující komplexní sloučeninu hliníku, připravenou ze síranu hlinitého a modifikovaného polyetyléni-
minu v poměru 50:1 v dávce 1 %, vztaženo na síran hlinitý a dávkované v množství 1 % na
papírovinu, je v klíživém lisu nanášen jednostranně roztok terpenického klížividla v množství
1 g/m².

P ř í k l a d 11

Na list papíru z nebělené sulfitové buničiny připravený podle příkladu 9, obsahující
1 % síranu hlinitého, je nanášena jednostranně v klíživém lisu pěna terpenického klížividla
v množství 0,5 g/m².

P ř í k l a d 12

Na list papíru z nebělené sulfitové buničiny připravený podle příkladu 9, obsahující kom-
plexní sloučeninu hliníku, připravenou ze síranu hlinitého a modifikovaného polyetyléni-
minu v poměru 50:1 v dávce 1 %, vztaženo na síran hlinitý a dávkované množství 1 % na papí-
rovinu, je v klíživém lisu nanášena jednostranně pěna terpenického klížividla v množství
0,5 g/m².

U papírů, připravených podle příkladů 9 až 12, byl stanoven stupeň zaklížení upravený
a neupravené strany podle Nolla a Cobba. Výsledky jsou uvedeny v tab. č. 1.

P ř í k l a d 13

Na list papíru připravený ze směsi 30 % sulfitové nebělené buničiny, rozvlákněné
na 28°SR a 70 % bělené dřevoviny, rozvlákněné na 65°SR, o plošné hmotnostní 60 g/m² s
obsahem 15 % kaolinu a obsahující komplexní sloučeninu hliníku, připravenou ze síranu
hlinitého a modifikovaného polyetyléni-
minu v poměru 50:1 v dávce 1 %, vztaženo
na síran hlinitý a dávkované v množství 1 % na papírovinu, je nanášena pěna terpenického
klížividla, obsahující gel bramborového škrobu v celkovém množství 1 g/m². U takto upravené-
ho papíru byly stanoveny základní ukazatele a v porovnání s neupraveným papírem jsou
uvedeny v tabulce č. 2.

Principy, výhodné úpravy a způsoby provádění našeho vynálezu byly podány v předcho-
zím popise. Vynález, který zde má být chráněn, však nemá být vykládán ve smyslu omezeném
na zvláštní případy, které jsme zde podali, protože ty je třeba považovat za vysvětlující
a nikoliv za omezující. Odborníci zběhlí v oboru mohou učinit obměny a změny, aniž by se
odchýlili od ducha našeho vynálezu.

Tabulka č. 1

postup podle příkladu	zaklížení podle Nolla		Cobb ₆₀	
	upravená strana	neupravená strana	upravená strana	neupravená strana
	mm	mm	mm	mm
9	0	0	68	75
10	0,8	0,2	21	30
11	0,2	0	26	52
12	0,8	0	18	64

T a b u l k a č. 2

postup dle příkladu	tržná délka podél km	průtlak kPa	povrch. pevnost podle Dennisona	prodyšnost podle Gurley sec.	zaklížení podle Nolla mm
neupravený papír	3,76	65	6	68	0
13	5,20	118	9	320	0,2

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob klížení papíru a lepenky ve hmotě a/nebo povrchově s pomocí komplexních sloučenin hliníku vyznačený tím, že k suspenzi papíroviny o pH 4 až 9 se přidá 0,01 až 3 % komplexní sloučeniny hliníku, načež se papírovina zaklíží ve hmotě 0,01 až 5 % klíždla a/nebo se klíží povrchově použitím 0,01 až 10 g klíždla na čtvereční metr papíru, přičemž klíždlo se dávkuje ve formě roztoku, disperse a/nebo pěny.

2. Způsob klížení papíru a lepenky podle bodu 1 vyznačený tím, že jako komplexní sloučeniny hliníku se používají komplexní sloučeniny hliníku s polymerními látkami, obsahujícími volný elektronový pár na dusíku, ze skupiny polyaminů a polyamidaminů.

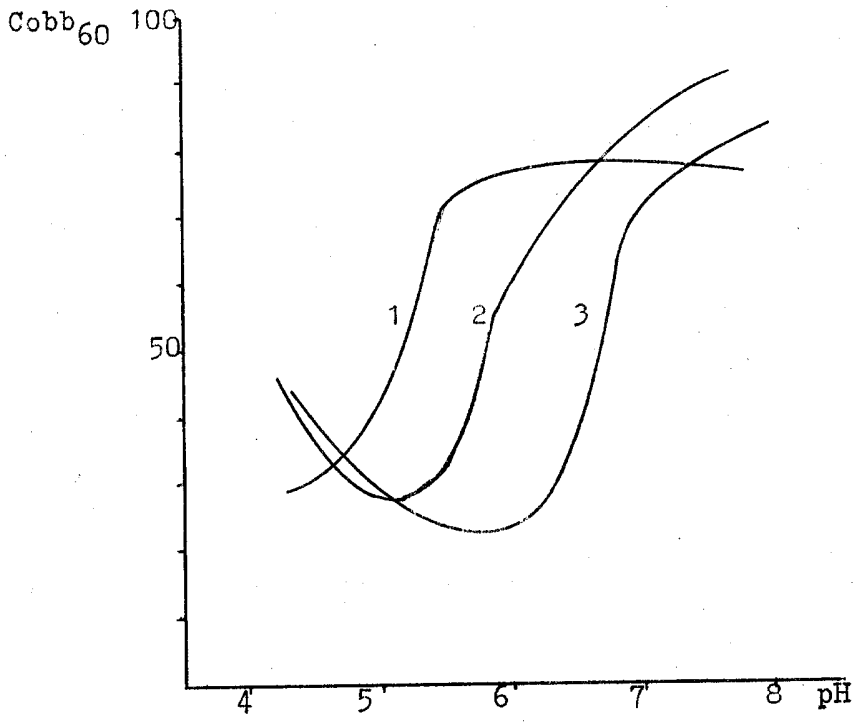
3. Způsob klížení papíru a lepenky podle bodu 1 a 2 vyznačený tím, že pro klížení se s výhodou používají klíždla terpenických kyselin.

4. Způsob klížení papíru a lepenky podle bodů 1 až 3 vyznačený tím, že vzájemný poměr zanášené komplexní sloučeniny hliníku a klíždla přidávaného ve hmotě je v rozsahu 0,01:1 až 2:1 vztaženo na Al_2O_3 a terpenickou složku klíždla.

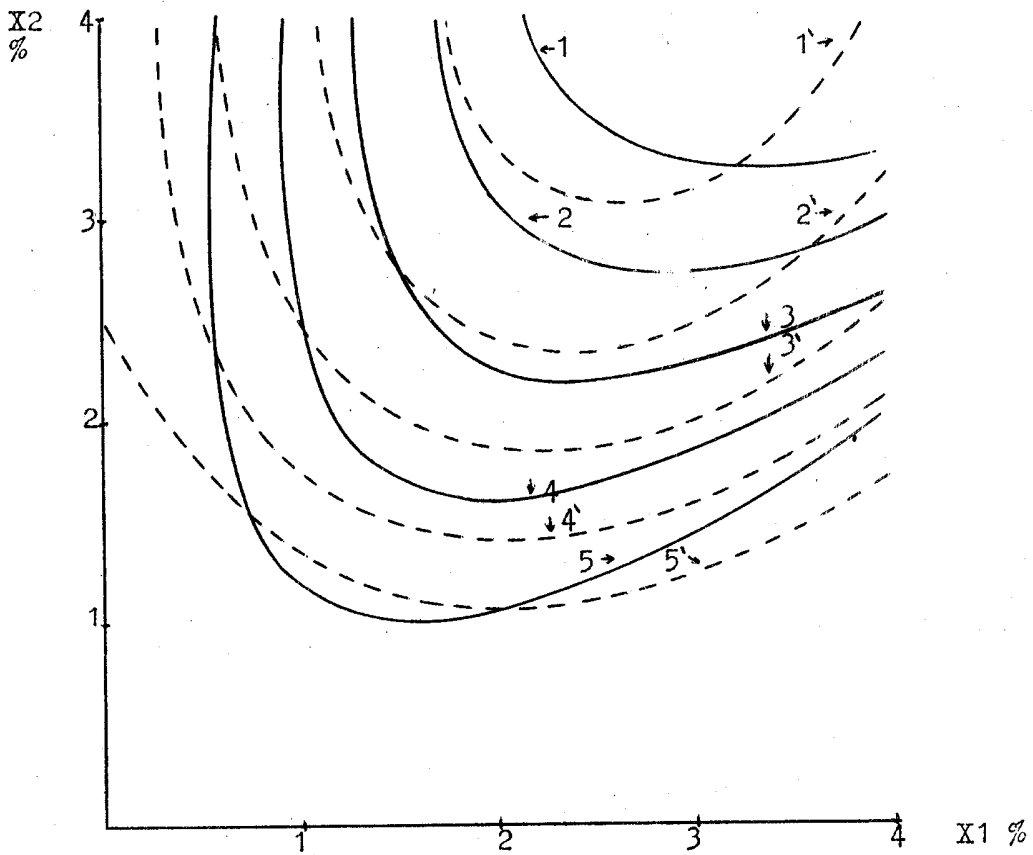
5. Způsob klížení papíru a lepenky podle bodů 1 až 3 vyznačený tím, že při povrchovém klížení se nanáší roztok a/nebo pěna, obsahující přísady zlepšující reologické chování nanášeného prostředku, přičemž se používají zejména přísady ze skupiny přírodních a modifikovaných polysacharidů.

6. Způsob klížení papíru a lepenky podle bodů 1 až 5 vyznačený tím, že pH papíroviny se upraví vodorozpustnými solemi hliníku, s výhodou sírenem hlinitým a hlinitanem sodným, které se dávkuje do papíroviny před přidávkem komplexních sloučenin hliníku.

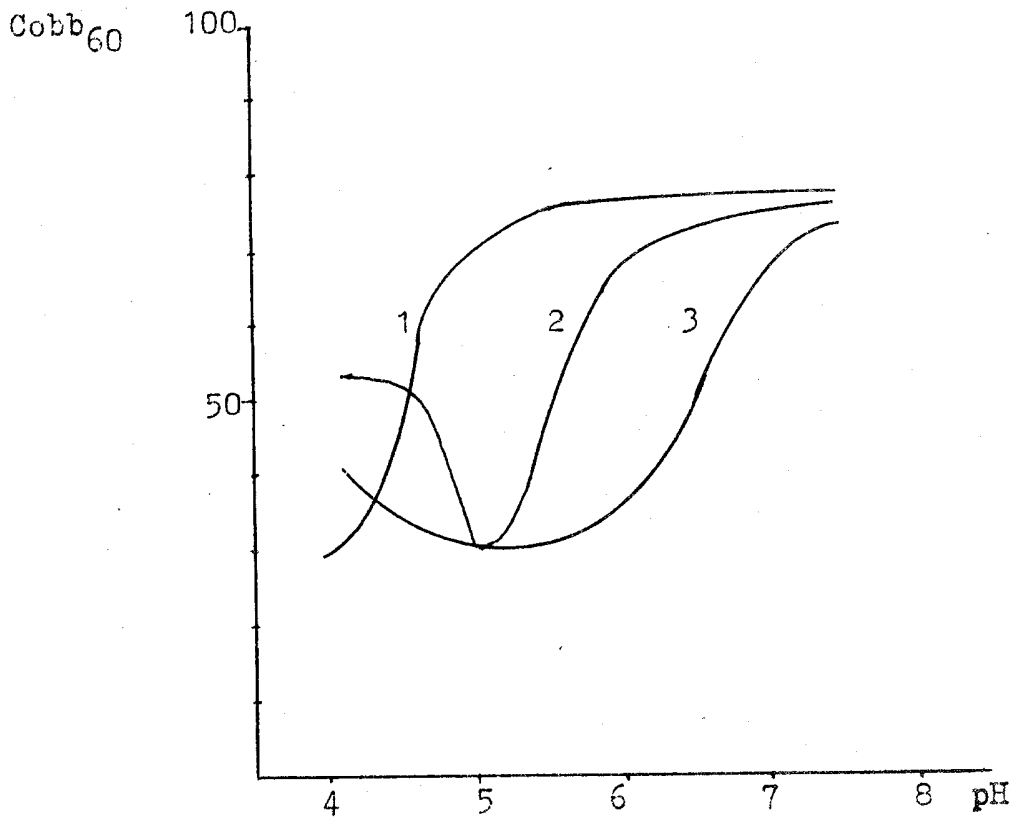
2 listy výkresů



Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3