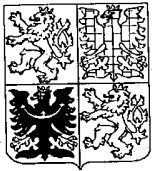


# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 24.12.1999  
(32) Datum podání prioritní přihlášky: 24.12.1998  
(31) Číslo prioritní přihlášky: 1998/9816596  
(33) Země priority: FR  
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 14.11.2001  
(Věstník č. 11/2001)  
(86) PCT číslo: PCT/IB99/02049  
(87) PCT číslo zveřejnění: WO00/39222

(21) Číslo dokumentu:  
2001 - 2312

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl. 7:  
C 09 C 1/02  
C 09 C 3/06

(71) Přihlašovatel:  
PLÜSS-STAUFER AG, Oftringen, CH;

(72) Původce:  
Gane Patrick A. C., Rothrist, CH;  
Buri Matthias, Rothrist, CH;  
Blum Remé Vinzenz, St. Urgan, CH;  
Karth Beat, Oberoenz, CH;

(74) Zástupce:  
Jírotková Ivana Ing., Nad Štolou 12, Praha 7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:  
**Nové upravené plnidlo, pigment nebo minerál  
pro papír, zejména pigment obsahující přírodní  
CaCO<sub>3</sub>, způsob jeho výroby, kompozice jej  
obsahující a jejich použití**

(57) Anotace:  
Pigment, plnidlo nebo minerál obsahující přírodní uhličitán vápenatý upravený jedním nebo více donory iontů H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> a plynným CO<sub>2</sub>, umožňujícími snížení plošné hmotnosti papíru bez ztráty fyzikálních vlastností při použití ve výrobě uvedeného papíru jako pigment nebo nátěrová hmota.  
Pigment, plnidlo nebo minerál obsahující přírodní uhličitán vápenatý nebo dolomit, nebo směs mastek-uhličitán vápenatý, kaolin-uhličitán vápenatý samotné nebo v kombinaci s přírodními a/nebo syntetickými vlákny a podobně, upravené jedním nebo více donory iontů H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> středně silnými až silnými v přítomnosti plynného CO<sub>2</sub>. Využití má zejména v papírenství a jeho výsledkem jsou zvláště dobré vlastnosti listu, to znamená snížení jeho hmotnosti při dané tloušťce.

CZ 2001 - 2312 A3

64328

28.08.01

TV 2001-2372

Nové upravené plnidlo, pigment nebo minerál pro papír, zejména pigment obsahující přírodní  $\text{CaCO}_3$ , způsob jeho výroby, kompozice jej obsahující a jejich použití

#### Oblast techniky

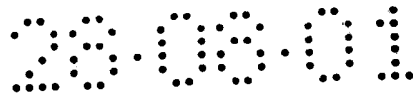
Tento vynález se týká technické oblasti minerálních plnidel zvláště pro papírenské aplikace a jejich zlepšování vhodnými úpravami pro zlepšení jednak způsobu výroby listu papíru, jednak jeho vlastností.

#### Dosavadní stav techniky

Podobná plnidla jsou odborníkům dobře známa a je možno uvést například přírodní uhličitan vápenatý, uhličitan vápenatý syntetický nebo precipitovaný ("PCC"), a různá plnidla jako dolomit, smíšená plnidla na bázi uhličitanů různých kovů jako zejména vápník vázaný na hořčík a podobně, různá plnidla jako mastek nebo podobné materiály a směsi uvedených plnidel, například směs mastek-uhličitan vápenatý, uhličitan vápenatý-kaolin, nebo také směsi přírodního uhličitanu vápenatého s hydroxidem hlinitým, slídou nebo také se syntetickými vlákny nebo s přírodními vlákny.

Těž je zbytečné podrobně popisovat způsob výroby listu papíru, kartonu a podobných výrobků. Odborník ví, že se vytvoří papírenská buničina ("pulp") kterou v podstatě představují vlákna (celulózová přírodní vlákna z jehličnanů nebo listnáčů, vlákna syntetická nebo jejich směsi), výše definované plnidlo a vhodný podíl vody.

V zásadě se připraví hustá vláknina nebo "thick stock", která se zředí vodou na zředěnou vlákninu nebo "thin stock". K této vláknině se přidají různé přísady jako různé polymery pro zlepšení podmínek flokulace a tím "tvorby" listu, retence plnidel a odvodňování pod síto. Vodné médium pod sítem podtlakově odtahované, obsahující počáteční frakci plnidla se nazývá "bílá voda". List se posléze podrobí



různým úpravám, mezi nimiž je velmi důležité tak zvané natírání. Je známo, že při této operaci natírání dochází ke ztrátám nátěrové směsi a natíraného papíru. Tento natřený papír se recykluje zpět do výroby jako plnidlo ve hmotě a nazývá se "výmět z natírání".

Vynález se zvláště týká způsobu úpravy pigmentů, plnidel nebo minerálů kombinací jednoho nebo více donorů iontů  $H_3O^+$  středně silných až silných a aktivního plynného prostředí ve vodné suspenzi obsahující přírodní uhličitany jako je přírodní uhličitany vápenatý nebo jakékoliv pigmenty obsahující přírodní uhličitany vápenaté v kombinaci s jinými minerály. Je tedy logické, že se přírodní uhličitany vápenatý musí smísit s minerály inertními vůči donorům iontů  $H_3O^+$  středně silným až silným dobře známým v papírenství.

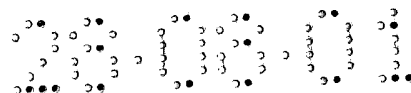
Vynález má uplatnění zvláště v papírenství, protože umožňuje získat stejné nebo lepší vlastnosti listu především z hlediska opacity, stupně bělosti a snížení hmotnosti při dané tloušťce. Toto snížení hmotnosti papíru při konstantní tloušťce listu při zachování nebo zlepšení vlastností listu se v této přihlášce napříště bude označovat jako vlastnost "bulk".

Jedno zvláštní a zajímavé užití tohoto vynálezu se týká, aniž by se na ně aplikace omezovaly, zlepšení vlastností při digitálním tisku jako je nástřik barvy (ink-jet) na papír nenatíraný, ale plněný pigmentem upraveným podle vynálezu nebo také na povrchově upravený papír nebo také natíraný pigmenty podle vynálezu.

Zvláště při tisku způsobem ink-jet - ale nejen při něm - se vynález vztahuje ke kompozicím, v nichž má plnidlo zvýšenou zrnitost, tedy hrubší, při zvětšeném povrchu.

Jiné speciální užití vynálezu představují nátěrové hmoty.

Je tedy hlavním cílem vynálezu snížit hmotnost papíru při daných rozměrových charakteristikách a při zachování



stejných nebo vytvoření lepších vlastností papíru.

Jiným významným cílem vynálezu je úprava a natírání papírových listů nebo plochých papírenských výrobků v širším smyslu, včetně kartonů a podobných výrobků, za pomoci kompozic podle vynálezu, a zvláště úprava pigmentovaných povrchů listů papíru.

Snížení hmotnosti papíru při dané tloušťce je zajímavé z hlediska dopravy a zvláště nákladů poštovní služby stejně jako z ekologického hlediska, zvláště úspory přírodních surovin a energetických zdrojů.

Naproti tomu patent WO 92/06038, jehož cílem je zlepšení opacity a stupně bělosti papíru obsahujícího činidlo pro vlastnost "bulk" v listu, nebo také natíraného nátěrovou směsí obsahující takové činidlo, navrhuje řešení, které energetické úspory neumožňuje.

Charakteristiky opacity a zlepšené bělosti vznikají ve složitých postupech, k nimž dochází již při tvorbě listu papíru. Jak známo, list se tvoří na sítu cestou flokulace, aglomerace nebo zesíťení různých složek papíroviny především na úrovni vláken nebo jejich fibril. Tato aglomerace je podporována podtlakovým odsáváním vody pod síto. Některé z těchto fyzikálně chemických dějů se tedy mohou projevit již na úrovni nátokové skříně, nebo se tam mohou objevit alespoň určité transformace nebo interakce, které favorizují vznik té nebo oné vlastnosti již na sítu nebo za ní.

Aniž by chtěl být vázán kteroukoli teorií, přihlašovatel soudí, že plnidlo - pokud bylo příslušně upraveno - reaguje s fibrilami a vlákny rozdílně. Vynález se zakládá na zvláštní úpravě, která v těchto souvislostech vede k vlastnosti "bulk", tedy k dobré interakci se sítí vláken. Jak se shodně uvádí v dokumentu WO 92/06038, vlastnost "bulk" se projevuje lepší disperzí světla listem.

Problém je přitom komplikován skutečností, že způsob vedoucí k získání vlastnosti "bulk", což je zvětšení objemu

pórů uvnitř papíru (WO 96/32449, s. 2 od řádky 15) zpomaluje odvodňování a tím i proces výroby papíru, což je opačná tendence než používání stále rychlejších strojů.

Vynález též významně zlepšuje finální abrazivitu pigmentu při výrobě papíru, což znamená že omezuje abrazi síťového třídiče z kovového nebo polymerního materiálu a abrazivitu pigmentu při natírání papíru, což znamená, že snižuje abrazi nožového stěrače. Patent WO 96/32449 zdůrazňuje důležitost této vlastnosti když uvádí, že pigment  $TiO_2$  je dobré činidlo na podporu "bulk", ale je příliš abrazivní, s. 1 od řádky 35 (a navíc je drahý).

Tento vynález posléze znamená možnost zachovat tuhost papíru se sníženou hmotností pro specifické aplikace jako například při výrobě obálek.

Jak již bylo uvedeno výše a jak se podrobně uvádí v patentech WO 96/32448 a WO 96/32449, jsou dva hlavní typy uhličitanu vápenatého, jeden přírodní a druhý syntetický.

Syntetický uhličitan vápenatý ("PCC") se získá známým způsobem reakcí nehašeného nebo hašeného vápna s  $CO_2$ ; tím se získá syntetický uhličitan vápenatý, který se podle reakčních podmínek vyskytuje v různých formách, například v jehličkách nebo v jiných krystalických konfiguracích. Syntézy PCC popisuje množství patentů.

Patent USA 5 364 610 popisuje čistě dokumentárně způsob výroby uhličitanu vápenatého pro získání PCC ve sklenoedrické podobě. Popisuje způsoby jejich výroby karbonatací pomocí  $CO_2$  na základě starších patentových spisů. PCC se označuje za faktor propůjčující papíru lepší vlastnosti, zvláště bělost. Rovněž budeme citovat patent USA 5 075 093.

Rovněž je známo, že PCC může přinést vlastnost "bulk" zahrnující interakce oslabující vláknitou síť. Již uvedený patent WO 93/06038 mimo jiné popisuje způsob karbonace vápna na PCC-s vlastnostmi "bulk".

Přírodní uhličitan naopak nevykazuje tuto vlastnost, takže by bylo nepochybně zajímavé aby ji získal, aby nebylo nutno průmyslově používat syntetický uhličitan.

Objektivně tedy existuje značná potřeba získat přírodní uhličitan s vlastnostmi "bulk" nebo s příznivými účinky na povrchové vlastnosti. Navíc se zjistila překvapující skutečnost, že zatímco PCC vykazuje nepříznivou interakci vůči pevnosti sítě z vláken, nový pigment podle vynálezu nejen že má tytéž vlastnosti jako PCC, ale zároveň si zachovává výhodné vlastnosti přírodního uhličitanu vápenatého.

Překvapivě se podařilo realizovat pigment s ideálními synergickými vlastnostmi.

V papírenském průmyslu již byly navrženy různé úpravy.

Patent WO 96/32448 popisuje postup úpravy disperze uhličitanu vápenatého (v tomto odvětví označovaného jako "slurry - suspenze") se slabou koncentrací uhličitanu (1 až 30 % pevných látek) pomocí látky polyDIMDAC (dimethylallylamoniový homopolymer), což je kationické agregační činidlo s nízkou molekulovou hmotností 10.000 až 500.000, s cílem získat vlastnost "bulk". V tomto patentu se používá stejně PCC jako mletého uhličitanu vápenatého známého pod označením G(N)CC ("ground natural calcium carbonate - mletý přírodní uhličitan vápenatý") nebo též jejich směsí. Tento způsob se v podstatě zakládá na flokulaci, na agregaci malých částic na větších a jejich interakce s vlákny se dociluje tím, že částice mají výrazně hrubou granulometrii. Fyzikální vlastnosti papíru jsou tedy sníženou hmotností ovlivněny nepříznivě.

Patent WO 96/32449 popisuje prakticky tentýž případ. Cílem je získat selektivní agregát jemných a ultrajemných částic pomocí agregačního činidla, což představuje plnidlo s opačnými charakteristikami než má celková zanáška plnidla.

Patent USA 4 367 207 citovaný v patentu WO 92/06038

popisuje způsob úpravy  $\text{CaCO}_3$  oxidem uhličitým ( $\text{CO}_2$ ) v přítomnosti anionického elektrolytu organopolyfosfonátového typu, ale cílem je jen získat jemně dispergovanou suspenzi uhličitanu.

Patent EP 0 406 662 popisuje přípravu syntetického uhličitanu, podle kterého se nejdříve smísí  $\text{CaCO}_3$  aragonitové konfigurace s vápnem, potom se do této suspenze přidá "derivát kyseliny fosforečné" jako je kyselina fosforečná, její soli nebo různé fosfáty, (viz s. 4, od řádky 17) a potom se uvádí  $\text{CO}_2$  jako při klasické karbonataci. Cílem tohoto patentu je získat specificky PCC s částicemi značných rozměrů a speciální krystalické konfigurace (jehličky), kterou nebylo možno vyrábět průmyslově. Tento patent cituje jako starší patentové spisy k témuž tématu další patenty týkající se způsobu výroby PCC karbonatů, jako je zlepšení spočívající v uvádění  $\text{CO}_2$  v následných etapách, nebo přidavek nukleačních center odpovídající krystalické konfigurace.

Fosforečná kyselina se používá podle patentu EP 0,406.662 pro vytvoření specificky aragonitové konfigurace přes nejmenovanou sloučeninu typu "vápenaté soli kyseliny fosforečné" (s. 4, od řádky 46), poskytující nukleační centra pro vznik požadované krystalické formy (řádka 52 a 55).

Na straně 5 od řádky 2 se uvádějí užití pro získaný uhličitan. Kromě dalších vlastností například izolačních a jiných je uhličitan použitelný v papírenství, protože umožňuje zanášet do papíru zvýšená množství minerálů, což je důležité pro nehořlavé papíry obytných interiérů. V tomto patentu se neuvádějí žádné vlastnosti jako opacita papíru, vysoký lesk nebo vlastnost "bulk" a zřejmě nejsou předmětem tohoto patentu. Jediný aplikační příklad se ostatně týká kompozice uhličitan/pryskyřice.

Jsou též známy způsoby jak uhličitanům propůjčit

- zvláštní vlastnosti.

Mezi jinými se uvádí způsob získání odolnosti vůči kyselinám, jež je potřebná, když se uhličitan použije jako plnidlo v kyselém procesu výroby papíru, což je jeden z klasických papírenských výrobních postupů. Rovněž patent USA 5 043 017 popisuje stabilizaci uhličitanu vápenatého, zvláště PCC (sloupec 1, řádka 27) působením chelatačního činidla s vápníkem jako je hexametafosfát vápenatý s vázanou bází, jíž může být sůl alkalického kovu a slabé kyseliny (fosforečné, citronové, bóríté, octové a podobně). Tento dokument uvádí starší patentový spis v němž se hexametafosfát sodný používá jako dispergační činidlo, nebo v němž se sůl slabé kyseliny používá při výrobě PCC po primární karbonataci nebo naopak v první výrobní fázi. Tento dokument rovněž uvádí cituje USA 4 219 590, který uvádí suchý způsob zlepšování vlastností uhličitanu vápenatého úpravou "kyselým, bezvodým a zcela suchým plynem". V tomto dokumentu jde o již známý způsob zlepšení povrchové úpravy, který se prováděl mastnou kyselinou nebo kyselou pryskyřicí nebo podobnými látkami (sloupec 1, řádka 17). V tomto dokumentu se uhličitan upravuje parami získanými varem kyseliny fosforečné, chlorovodíkové, dusičné, kaprinové, akrylové, nebo chloridy či fluoridy hlinitými nebo fumarových kyselin atd. Cílem je rozpad částic uhličitanu na jemnější částice (sloupec 2, od řádky 65). Tento dokument doporučuje použití HF, SO<sub>2</sub> nebo oxidu fosforečného a celý příklad je zaměřen na použití HF nebo chloridu titaničitého (který zlepšuje opacitu papíru, sloupec 3, od řádky 12).

Rovněž je znám patent USA 5 230 734, který používá CO<sub>2</sub> pro výrobu uhličitanu Ca-Mg.

Patent WO 97/08247 též popisuje formulaci uhličitanu jako plnidla do papíru ve slabě kyselém prostředí. Uhličitan se upravuje směsí slabé báze a slabé kyseliny (spolu s kyselinou fosforečnou), přičemž má být jeden z obou činidel

derivátem organické kyseliny.

Patent WO 97/14847 též popisuje formulaci uhličitanu odolného proti kyselinám, rovněž jako plnidla do papíru, který se upravuje směsí dvou slabých kyselin pro aktivaci povrchu uhličitanu.

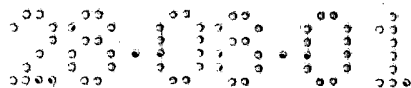
Patent WO 98/20079 rovněž popisuje způsob jak učinit uhličitan, zvláště PCC, rezistentním vůči kyselinám přidáním křemičitanu vápenatého a slabé kyseliny nebo kamence. Tento dokument uvádí jako starší patentový spis patent USA 5 164 006, který užívá úpravu oxidem  $\text{CO}_2$  pro získání odolnosti v kyselém prostředí. Avšak přídavek výrobků jako je chlorid zinečnatý je zde nezbytný, i když nejsou v souladu se směrnicemi na ochranu prostředí. Ostatně pigment podle vynálezu není odolný vůči kyselinám a jeho reaktivita, kupodivu pozitivní, umožňuje dobrou interakci s vlákny.

V tomto odvětví tedy již desetiletí existuje snaha zlepšit vlastnosti přírodního uhličitanu a/nebo vyrábět syntetické uhličitaný PCC vykazující specifické vlastnosti. Mezi těmito studii se vyskytují určité pokusy týkající se vlastnosti "bulk", ale je zřejmé, že žádný z nich nepředpokládá použití  $\text{CO}_2$ . Použití tohoto plynu se omezuje na úpravy usilující vnést do výrobku odolnost vůči kyselinám bez jakéhokoliv vztahu k "bulk", nebo na výrobu PCC karbonatů. I tam docházelo ke kombinacím kyseliny fosforečné a  $\text{CO}_2$ , ale jen pro zlepšení výroby PCC.

Vzhledem k lepším vlastnostem získaným pomocí PCC se proto odvětví především snažilo vyrábět syntetické uhličitaný se stále lepšími a lepšími vlastnostmi. Je zásluhou tohoto vynálezu, že se snažil hledat řešení na bázi přírodních uhličitanů.

#### Podstata vynálezu

Vynález se tedy týká nabídky nových vodných suspenzí jednoho nebo více pigmentů, plnidel nebo minerálů, případně



obsahujících polymerní dispergační prostředek jako stabilizátor reologických vlastností suspenze, přičemž uvedené pigmenty umožňují snížení hmotnosti papíru při konstantní ploše.

Tyto nové vodné suspenze se vyznačují tím, že

a) obsahují přírodní uhličitan a reakční produkt nebo produkty tohoto uhličitanu s plynným  $\text{CO}_2$  a reakční produkt nebo produkty tohoto uhličitanu s jedním nebo více donory iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$  středně silnými až silnými a

b) mají při 20 °C pH vyšší než 7,5.

Také se vyznačují tím, že pigment, plnidlo nebo minerál mají specifický povrch BET měřený podle normy ISO 9277 mezi 5  $\text{m}^2/\text{g}$  a 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , výhodně mezi 20  $\text{m}^2/\text{g}$  a 80  $\text{m}^2/\text{g}$  a nejvýhodněji mezi 30  $\text{m}^2/\text{g}$  a 60  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Zvláště se vodné suspenze podle vynálezu vyznačují tím, že pigment, plnidlo nebo minerál vykazují tyto vlastnosti:

- střední průměr zrna měřený sedimentačním způsobem na přístroji Sédigraph 5100<sup>TM</sup> je mezi 50 a 0,1 mikrony.
- specifický povrch BET, měřený podle normy ISO 9277 je mezi 15 a 200  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Mezi jejich ještě význačnější zvláštnosti patří, že pigment, plnidlo nebo minerál mají tyto vlastnosti:

- střední průměr zrna měřený sedimentačním způsobem na přístroji Sédigraph 5100<sup>TM</sup> je mezi 25 a 0,5 mikrony a ještě raději mezi 7 a 0,7 mikrony.
- specifický povrch BET, měřený podle normy ISO 9277 je mezi 20 a 80  $\text{m}^2/\text{g}$  a ještě raději mezi 30 a 60  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Kromě toho se vynález týká pigmentů nebo plnidel v suchém stavu jako je přírodní uhličitan vápenatý nebo jakýkoliv pigment obsahující přírodní uhličitan vápenatý získaný vysušením vodné suspenze podle vynálezu, přičemž se toto vysušení uskutečňuje za použití odborníkům známých sušících způsobů a prostředků.

Vynález se též týká úpravy pigmentů nebo plnidel ve

vodné suspenzi, jako je například přírodní uhličitan vápenatý nebo jakýkoliv pigment obsahující přírodní uhličitan vápenatý, nebo jejich směsi včetně směsí s jinými plnidly nebo pigmenty neobsahujícími uhličitanové ionty, kompozic které je obsahují a jejich uplatnění v papírenství, zvláště pro získání dobré vlastnosti "bulk", a papírů takto plněných nebo natíraných.

Přesněji, vynález se týká vodné suspenze pigmentů, plnidel nebo minerálů, která může obsahovat polymerní dispergační prostředek pro stabilizaci reologických vlastností suspenze a obsahující přírodní uhličitan jako například přírodní uhličitan vápenatý nebo dolomit, upravený kombinací jednoho nebo více donorů iontů  $H_3O^+$  středně silných až silných a plynného  $CO_2$ .

Jako příklady lze uvést různé přírodní uhličitanové získané například z křídly, zvláště z Champagne, z kalcitu nebo mramoru, a jejich směsi například s mastkem, s kaolinem anebo s dolomitem, a/nebo s oxidem titaničitým, oxidem hořečnatým a podobnými oxidy nebo hydroxidy známými v tomto odvětví.

V této přihlášce budou tato různá plnidla a směsi plnidel nebo smíšená plnidla zařazeny pro jednoduchost pod všeobecné označení "plnidlo", ledaže by bylo nezbytné některé plnidlo nebo kategorii plnidel označit přesněji.

Používaná kyselina bude jakákoliv kyselina středně silná až silná nebo každá směs těchto kyselin, které v podmínkách úpravy vytvářejí ionty  $H_3O^+$ .

Podle rovněž preferovaného způsobu provedení se silná kyselina zvolí mezi kyselinami s  $pK_a$  0 nebo nižším při 22 °C a jmenovitě se zvolí ze skupiny kyselina sírová, kyselina chlorovodíková nebo jejich směsí.

Podle rovněž preferovaného způsobu provedení se středně silná kyselina zvolí mezi kyselinami s  $pK_a$  od 0 do 2,5 včetně při 22 °C a jmenovitě se zvolí ze skupiny  $H_2SO_3$ ,



$\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , kyselina oxalová nebo jejich směsi. Lze uvést, že  $\text{pK}_{a1}$  kyseliny  $\text{H}_3\text{PO}_4$  je 2,161 (Römpf Chemie, Edition Thieme).

Podle rovněž preferovaného způsobu provedení se kyselina nebo kyseliny střední síly mohou míchat se silnou kyselinou nebo kyselinami.

Podle vynálezu se molární poměr donorů iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$  střední síly až silných a  $\text{CaCO}_3$  pohybuje mezi 0,1 a 2, výhodněji mezi 0,25 a 1.

Podle vynálezu se způsob úpravy pigmentů, plnidel nebo minerálů ve vodné suspenzi obsahující přírodní uhličitan vyznačuje tím, že se uvedený pigment upravuje kombinací jednoho nebo více donorů iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$  středně silných až silných a plynného  $\text{CO}_2$ .

Ve výhodném provedení se úprava pigmentů, plnidel nebo minerálů podle vynálezu ve vodné suspenzi obsahující přírodní uhličitan a umožňující snížení plošné hmotnosti papíru vyznačuje tím, že sestává ze 3 následujících etap:

a) úprava donorem nebo donory iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$  středně silnými až silnými

b) úprava plynným  $\text{CO}_2$ , přičemž tato úprava může být integrující součástí etapy a), nebo se může provést současně s etapou a) nebo až po ukončení etapy a)

c) zvýšení pH měřené při 20 °C nad 7,5 po ukončení etap a) a b) za dalších 1 až 10 hodin, výhodně za 1 až 5 hodin bez přidání báze, nebo bezprostředně po ukončení etap a) a b) s přidáním báze, přičemž etapa c) je poslední etapou tohoto způsobu úpravy.

V rovněž výhodném provedení pochází plynný  $\text{CO}_2$  z vnějšího zdroje nebo z recirkulace  $\text{CO}_2$  nebo také z kontinuálního přidávání téhož donoru iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$  střední síly až silného, který se použil v etapě a) této úpravy nebo také jiného donoru iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$  střední síly až silného, nebo také z přetlaku  $\text{CO}_2$  a to výhodně z přetlaku 0,05 až 5 barů. V této

souvislosti je třeba připomenout, že úpravnická kád' naplněná plnidlem se specifickou hmotností 1 až 2 může mít výšku například 20 m a tím vytvářet přetlak  $\text{CO}_2$  dosahující více barů až asi kolem 5 barů a to zvláště u dna kádě nebo v uzavřené kádě.

Podle jednoho výhodného způsobu provedení se etapy a) a b) mohou několikrát opakovat.

Podobně je v jednom výhodném provedení pH měřené při 20 °C během etap úpravy a) a b) mezi 3 a 7,5 a teplota se při úpravě pohybuje mezi 5 a 90 °C a výhodně je mezi 45 a 60 °C.

Podle dalšího výhodného způsobu provedení je pH při teplotě prostředí v rozmezí 1 až 10 hodin a speciálně mezi 1 a 5 hodinami od ukončení úpravy nad hodnotou 7,5 a to bez přidání jakékoliv báze. Přidá-li se však jakákoliv báze, pH stoupne bezprostředně. Kromě toho stojí za zmínku, že se po několika dnech nepozoruje žádná odolnost vůči kyselinám.

Způsob úpravy pigmentů, plnidel nebo minerálů ve vodné suspenzi obsahující přírodní uhličitán a umožňující snížení plošné hmotnosti podle vynálezu se vyznačuje tím, že koncentrace plynného  $\text{CO}_2$  v suspenzi je v objemových jednotkách stejná jako objemový poměr suspenze k plynnému  $\text{CO}_2$  a to v rozmezí 1 : 0,05 až 1 : 20, přičemž je tento poměr v etapě a) 1 : 1 až 1 : 20 a v etapě b) 1 : 0,05 až 1 : 1.

Při velmi preferovaném provedení je koncentrace plynného  $\text{CO}_2$  v suspenzi v objemových jednotkách stejná jako objemový poměr suspenze k plynnému  $\text{CO}_2$  a to v rozmezí 1 : 0,05 až 1 : 5, přičemž je tento poměr v etapě a) 1 : 0,5 až 1 : 10 a v etapě b) 1 : 0,05 až 1 : 1.

Plynný  $\text{CO}_2$  se může dávkovat v kapalně nebo bezvodé formě.

Při podobně výhodném provedení trvá etapa b) úpravy 0 až 10 hodin a výhodně 2 až 6 hodin.

Podle vynálezu se způsob úpravy vodné fáze suspenze

děje při koncentracích sušiny nízkých, středně silných nebo silných, ale také se může uskutečnit u směsí suspenzí vytvořených z těchto různých koncentrací. Je výhodné, když je obsah sušiny mezi 1 a 80 % hmotnostními.

Aniž by chtěl být vázán jakoukoli teorií, přihlašovatel se domnívá, že plynný  $\text{CO}_2$  má mimo jiné úlohu regulátoru pH a regulátoru adsorpce/desorpce.

Podle jednoho způsobu provedení vynálezu se postup přípravy vodné suspenze podle vynálezu vyznačuje tím, že po třech etapách způsobu úpravy podle vynálezu se upravený produkt převede do vodné suspenze pomocí dispergačního prostředku a eventuálně se znovu zahustí.

Vodná suspenze plnidla získaná podle vynálezu se může zařadit do procesu výroby papírového listu, kartonu nebo podobných výrobků na úrovni přípravy husté vlákniny, nebo zředěné vlákniny nebo na obou úrovních procesu papírenské výroby. Plnidlo se v praxi aplikuje jednou nebo vícekrát podle běžných zvyklostí výrobce.

Po vytvoření papírového listu představuje plnidlo upravené podle vynálezu jistou hodnotu a je zejména možno toto plnidlo podle vynálezu uvádět zpět do recyklovaných bílých vod nebo do rovněž recyklovaného výmětu z natírání.

Alternativně je též možno úpravu podle vynálezu aplikovat na bílé vody nebo na recyklovaný výmět z natírání; potom se upravuje recyklované vodné prostředí podle etap způsobu úpravy podle vynálezu jak uvedeno výše.

Vynález se aplikuje při výrobě papíru z celulózových vláken ze dřeva a to ze dřeva listnáčů i jehličnanů.

Vynález se rovněž aplikuje na papír získaný z vláken, které nepocházejí ze dřeva nýbrž naopak ze syntetických vláken.

Vynález se tedy rovněž týká postupu výroby papíru, kartonu a podobných výrobků takto modifikovaných pro integraci způsobu podle vynálezu.

Vynález se rovněž týká nových výrobků získaných způsobem který byl právě popsán.

Následující příklady ilustrují vynález, aniž by jakkoli omezovaly jeho rozsah.

Byla provedena řada pokusů se suspenzemi s nízkým obsahem pevných látek, to znamená řádu maximálně 30 %, a jiná řada pokusů se suspenzemi se zvýšeným obsahem pevných látek, to znamená kolem 80 %.

Vyšší obsahy plnidla budí v odvětví velký zájem, ale vyvolávají specifické problémy s viskozitou. Proto je třeba často, ale přesto nezávazně, použít dispergačního prostředku, který může v procesu vyvolat velké problémy (například s interferencí disperzního činidla kompetitivními reakcemi na úrovni adsorpčních jevů na povrchu uhličitanu nebo jiných typů plnidla).

#### Příklady provedení vynálezu

##### PŘÍKLAD 1

Tento příklad ilustruje vynález a týká se úprav suspenzí s nízkým obsahem sušin.

Za tímto cílem se při všech pokusech v příkladu 1 týkajících se vodných suspenzí s nízkým obsahem sušiny připraví  $\text{CaCO}_3$  nebo směs minerálů obsahující uhličitan vápenatý ve formě suspenze ("slurry"), v níž obsah pevné nebo suché složky je mezi 5 a 30 % hmotnostními, nebo ve formě filtračního koláče, nebo v suché práškovité formě, a to ve vhodném reaktoru a v případě potřeby se suspenze zředí na potřebnou koncentraci pevných složek demineralizovanou vodou nebo vodou z kohoutku.

Při pokusu týkajícím se vodné suspenze se středním obsahem sušiny se  $\text{CaCO}_3$  připraví ve formě suspenze s obsahem pevné nebo suché složky kolem 45 % hmot.

Při všech těchto pokusech se užívá skleněný reaktor

obsahu 1 nebo 10 litrů, plastová nádoba s obsahem 100 litrů nebo nádrž s obsahem 40 m<sup>3</sup> opatřená míchadlem typu rotor/stator a vysokorychlostním míchadlem vybaveným rotačním diskem o průměru 50 mm pro reaktory o obsahu 1 a 10 litrů, nebo 200 mm pro plastovou nádobu o obsahu 100 litrů nebo 1500 mm pro nádrž o obsahu 40 m<sup>3</sup>.

V některých pokusech uváděných v dalších příkladech se používá mísič s fluidním ložem o obsahu 6 litrů nebo 600 litrů typu Lödige.

Po dosažení homogenní směsi se suspenze přizpůsobí teplotě odpovídající pokusu.

Potom se během určité doby přidá donor iontů H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> středně silný až silný, výhodně zvolený mezi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>-</sup>, kyselinou šťavelovou, nebo jejich směsmi, ve formě roztoku s koncentrací mezi 1 a 85 % hmotn. Odchytky se popisují v dalším.

Potom se během doby, jež se specifikuje v dalším, vnáší CO<sub>2</sub> buď dnem nádrže nebo pomocí přívodní trubky ústící ve spodní části nádrže.

Srovnávací pokus se provádí s papírem plošné hmotnosti 75 g/m<sup>2</sup> současně vyrobeným při stejných parametrech, se stejným obsahem neupraveného plnidla a z téže šarže celulózy.

#### Pokus č. 1

Destilovanou vodou se v nádobě o obsahu 100 l rozředí 5 kg (v přepočtu na suchý pigment) přírodního uhličitanu vápenatého typu norského mramoru ve formě filtračního koláče s takovým granulometrickým složením, že 75 % hmotnostních částic má průměr menší než 1 μm při měření přístrojem Sédigraph 5100 spol. Micromeritics, a to tak, aby se získala suspenze o obsahu sušiny 10 % hmotn. Potom se takto vzniklá suspenze upravuje pomocí kyseliny sírové v roztoku 10 % hmotn. odpovídajícím 0,20 molům H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> na mol CaCO<sub>3</sub> při 20

°C, za míchání po dobu 2 minut a při 500 otáčkách za minutu. Po 15 minutách se suspenzí uhličitanu vápenatého nechá 5 hodin probublávat CO<sub>2</sub> za přetlaku 50 mbar tak, aby objemový poměr suspenze : objem plynného CO<sub>2</sub> byl asi 1 : 0,15.

Po 24 hodinách skladování se vytvářejí papírové listy obsahující jako plnidlo suspenzi testovaného uhličitanu vápenatého.

Z tím účelem se připraví papírové listy z buničiny nebo celulózové vlákniny stupně SR 23 obsahující sulfátovou buničinu ze dřeva a vlákna připadající z 80 % na břízu a z 20 % na borovici. Zředí se 45 g (za sucha) této buničiny v 10 litrech vody v přítomnosti asi 15 g (za sucha) kompozice zkoušených plnidel tak, aby se pokusně získal obsah plnidla od 20 do asi 0,5 %. Po 15 minutách míchání a přidání retenčního činidla polyakrylamidového typu v množství 0,06 % hmotnostních za sucha z hmotnosti papíru za sucha se vytvoří list v plošné hmotnosti 75 g/m<sup>2</sup> a plněný na (20 ± 0,5 %). Zařízení pro výrobu listu je systému Rapid-Köthen model 20,12 MC společnosti Sociétés Haage.

Takto vytvořené listy se suší 400 sekund při 92 °C a vakuu 940 mbar. Obsah plnidla se kontroluje analýzou popele.

Po vytvoření listu se změří jeho tloušťka.

Tloušťka papíru nebo listu kartonu je kolmá vzdálenost mezi dvěma rovnoběžnými povrchy.

Vzorky se uvádějí do rovnovážného stavu s prostředím během 48 hodin (německá norma DIN EN 20187).

Tato norma stanoví, že papír je hygroskopický materiál a jako takový je schopen přizpůsobit svůj obsah vlhkosti v poměru k obsahu vlhkosti v okolním ovzduší. Vlhkost se absorbuje, když v okolním ovzduší stoupne vlhkost a naopak se evakuuje při poklesu obsahu vlhkosti v okolním ovzduší.

I když relativní vlhkost zůstává na konstantní úrovni, obsah vlhkosti v papíru nezůstane nutně stejný, pokud se v určitých limitech neudrží teplota. Při zvýšení nebo snížení

obsahu vlhkosti se fyzikální vlastnosti papíru mění.

Z těchto důvodů je třeba vzorky kondicionovat (dosáhnout rovnovážného stavu s prostředím) během nejméně 48 hodin. Rovněž vzorky se zkoušejí v klimaticky identických podmínkách.

Klimatické podmínky pro tyto testy papíru se ustálily na těchto hodnotách:

Relativní vlhkost	50 % ( $\pm 3$ )
Teplota	23 °C ( $\pm 1$ )

Tloušťka se stanovuje podle německé normy DIN EN 20534 za použití tloušťkoměru, jehož zkušební tisk ("test print") se zvýší na 10 n/cm<sup>2</sup>. Výsledek zkoušky se stanoví výpočtem průměru z 10 měření. Výsledek se vyjadřuje v mikronech.

Srovnávací vzorek (slepý pokus) představuje papír vyrobený současně při těchto parametrech, s tímtéž množstvím plnidla, ale neupravovaný, s plošnou hmotností 75 g/m<sup>2</sup> a z téže šarže celulózy.

Výsledky jsou:

a) V případě pigmentu:

5 hodin po ukončení úpravy testovaného uhličitanu vápenatého je pH suspenze 7,6, což znamená nulovou stabilitu vůči kyselinám.

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus: 112  $\mu\text{m}$  při 75 g/m<sup>2</sup>.
- Testovaný vzorek: 120  $\mu\text{m}$  při 75 g/m<sup>2</sup>, což při přepočtu na tloušťku 112  $\mu\text{m}$  znamená plošnou hmotnost 70 g/m<sup>2</sup>.

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 112  $\mu\text{m}$ , získá se úbytek plošné hmotnosti 5 g/m<sup>2</sup> nebo 6,6 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

## Pokus č. 2

Ve skleněném reaktoru s obsahem 10 litrů se za míchání upravují při teplotě 20 °C 3 kg pigmentu v přepočtu na hmotnost za sucha typu norského mramoru ve formě filtračního koláče s takovým granulometrickým složením, že 75 % hmotnostních částic má průměr menší než 1  $\mu\text{m}$  při měření přístrojem Sédigraph 5100 spol. Micromeritics, a to tak, aby se získala suspenze o obsahu sušiny 10 % hmotn. v prostředí roztoku kyseliny fosforečné koncentrace 10 % hmotn., což odpovídá 0,15 molu  $\text{H}_3\text{O}^+$  na mol  $\text{CaCO}_3$ . Potom se suspenzí nechá probublávat  $\text{CO}_2$  v přetlaku kolem 100 mbar po dobu 5 hodin tak, aby objemový poměr suspenze : objem plynného  $\text{CO}_2$  byl roven asi 1 : 0,1. Hodnota pH se měří jednak ihned po přípravě, dále po 1 hodině, 2 hodinách, 3 hodinách, 4 hodinách a 5 hodinách. Ze suspenze s nízkým obsahem sušiny se vytváří papír. Při použití 0,53 % hmotnostních dispergačního činidla typu sodného polyakrylátu (v poměru k hmotnosti suchého pigmentu) se specifickou viskozitou 0,75 bylo možno zvýšit koncentraci sušiny na hodnotu 47 % hmotn.

Specifická viskozita anionických dispergačních činidel, v příkladech označovaná řeckým písmenem "eta", se stanoví následujícím způsobem: pro toto měření se připraví roztok polymeru stoprocentně neutralizovaný roztokem hydroxidu sodného (pH 9) rozpuštěním 50 g polymeru v přepočtu na hmotnost za sucha v 1 litru destilované vody obsahující 60 g NaCl. Potom se změří kapilárním viskozimetrem s konstantou Baumé 0,000105 v lázni s teplotou udržovanou na 25 °C čas potřebný k tomu, aby protekl přesně stanovený objem alkalického roztoku polymeru kapilárou a srovná se s časem průtoku kapilárou téhož objemu roztoku 60 g NaCl v litru vody.

Specifická viskozita "eta" se stanoví takto:

doba průchodu roztoku polymeru - průchod rozt. NaCl  
 $\eta = \frac{\text{doba průchodu roztoku polymeru} - \text{průchod rozt. NaCl}}{\text{doba průchodu roztoku NaCl}}$

doba průchodu roztoku NaCl

Nejlepších výsledků se dosáhne, když se průměr kapiláry zvolí tak, aby doba potřebná pro průchod roztoku polymeru minus doba potřebná pro průchod roztoku NaCl byla mezi 90 a 100 sekundami.

Po 24 hodinách skladování se vytvoří listy papíru stejným způsobem jako v pokusu 1 s plošnou hmotností 75 g/m<sup>2</sup>, a změří se jejich tloušťka stejným způsobem jako v pokusu 1.

Výsledky jsou:

a) V případě pigmentu:

3 hodiny po ukončení úpravy testovaného uhličitanu vápenatého je pH suspenze 7,5, což znamená nulovou stabilitu vůči kyselinám.

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus (neupravené plnidlo): 113 μm při 75 g/m<sup>2</sup>.

- Testovaný vzorek: 123 μm při 75 g/m<sup>2</sup>, což při přepočtu na tloušťku 113 μm znamená plošnou hmotnost 68,9 g/m<sup>2</sup>.

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 113 μ, získá se úbytek plošné hmotnosti 6,1 g/m<sup>2</sup> nebo 8,8 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

Stejně se postupuje při měření opacity a bělosti vytvořených listů.

Opacita se u listů měří jako index translucence (kontrastní poměr) papíru pomocí spektrofotometru Data Color Elrepho 2000 podle normy DIN 53 146.

Bělost papíru se měří podle normy ISO Brightness R 457

na filtru TAPPI s použitím UV světla pomocí spektrofotometru Data Color Elrepho 2000. Měření se provádí na hromádce 10 listů kvůli eliminaci vlivu průsvitnosti.

Výsledky získané tímto pracovním postupem jsou:

- Bělost zkušební vzorku podle vynálezu: 89,6.
- Opacita zkušební vzorku podle vynálezu: 89,4.
- Bělost srovnávacího neupraveného vzorku: 88,4.
- Opacita srovnávacího neupraveného vzorku: 86,4.

### Pokus č. 3

Ve skleněném reaktoru se upravuje při teplotě 20 °C 75 g pigmentu v přepočtu na hmotnost za sucha typu norského mramoru ve formě filtračního koláče s takovým granulometrickým složením, že 75 % hmotnostních částic má průměr pod 1  $\mu\text{m}$  při měření přístrojem Sédigraph 5100 spol. Micromeritics, tak aby se získala suspenze o obsahu sušiny 10 % hmotn., v prostředí roztoku kyseliny fosforečné v koncentraci 10 % hmotn., což odpovídá 0,25 molu  $\text{H}_3\text{O}^+$  na mol  $\text{CaCO}_3$ . Potom se suspenzí nechá probublávat  $\text{CO}_2$  v za atmosférického tlaku po dobu 5 hodin tak, aby objemový poměr suspenze : objem plynného  $\text{CO}_2$  byl roven asi 1 : 0,05.

Po 24 hodinách skladování se vytvoří listy papíru stejným způsobem jako při pokusu č. 1 s plošnou hmotností 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , a změří se jejich tloušťka stejným způsobem jako v pokusu č. 1.

Výsledky jsou:

a) V případě pigmentu:

5 hodin po ukončení úpravy testovaného uhličitanu vápenatého je pH suspenze 7,7, což znamená nulovou stabilitu vůči kyselinám.

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus (neupravené plnidlo): 113  $\mu$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .

- Testovaný vzorek: 119  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , což při přepočtu na tloušťku 113  $\mu\text{m}$  znamená plošnou hmotnost 71,1  $\text{g}/\text{m}^2$ .

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 113  $\mu\text{m}$ , získá se úbytek plošné hmotnosti 3,9  $\text{g}/\text{m}^2$  nebo 5,2 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

#### Pokus č. 4

Upravuje se 1 kg pigmentu uhličitanu vápenatého v přepočtu na hmotnost za sucha typu finského mramoru s takovým granulometrickým složením, že 63 % hmotnostních částic má průměr menší než 1  $\mu\text{m}$  při měření přístrojem Sédigraph 5100 spol. Micromeritics, mletého za mokra při koncentraci sušiny 75 % s přidavkem 0,55 % polyakrylátu sodného se specifickou viskozitou 0,54 a zředěného při teplotě 20 °C na koncentraci suspenze s obsahem sušiny 45 % hmotn., v prostředí roztoku kyseliny fosforečné v koncentraci 10 % hmotn., což odpovídá 0,15 molu  $\text{H}_3\text{O}^+$  na mol  $\text{CaCO}_3$ . Potom se suspenzí nechá probublávat  $\text{CO}_2$  za přetlaku kolem 100 mbar po dobu 5 hodin tak, aby objemový poměr suspenze : objem plynného  $\text{CO}_2$  byl roven 1 : 0,01.

Produkt jde na síťový třídíč a po 24 hodinách skladování se tvoří listy stejným způsobem jako v pokusu č. 1 při plošné hmotnosti 75  $\text{g}/\text{m}^2$ . Potom se změří tloušťka rovněž stejným způsobem jako v pokusu 1, načež se výsledky srovnávají s neupraveným produktovým uhličitanem vápenatým s takovou granulometrií, že 63 % hmotnostních částic má průměr pod 1  $\mu\text{m}$  měřený přístrojem Sédigraph 5100 firmy Mitromeritics.

Výsledky jsou: -

a) V případě pigmentu:

2 hodiny po ukončení úpravy testovaného přírodního uhličitanu vápenatého je pH suspenze 7,6, což znamená

nulovou stabilitu vůči kyselinám.

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus (neupravené plnidlo): 113  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .

- Testovaný vzorek: 116  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , což při přepočtu na tloušťku 113  $\mu\text{m}$  znamená plošnou hmotnost 72,9  $\text{g}/\text{m}^2$ .

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 113  $\mu\text{m}$ , získá se úbytek plošné hmotnosti 2,1  $\text{g}/\text{m}^2$  nebo 2,8 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

#### Pokus č. 5

Ve skleněném reaktoru se upravuje při teplotě 35 °C 75 g pigmentu (v přepočtu na hmotnost za sucha) uhličitanu vápenatého typu norského mramoru s takovým granulometrickým složením, že 75 % hmotnostních částic má průměr menší než 1  $\mu\text{m}$  při měření přístrojem Sédigraph 5100 spol. Micromeritics, ve formě suspenze o obsahu sušiny 10 % hmotn. v prostředí roztoku kyseliny fosforečné v koncentraci 10 % hmotn., což odpovídá 0,15 molu  $\text{H}_3\text{O}^+$  na mol  $\text{CaCO}_3$ . Potom se suspenzí nechá probublávat  $\text{CO}_2$  za atmosférického tlaku po dobu 5 hodin tak, aby objemový poměr suspenze : objem plynného  $\text{CO}_2$  byl 1 : 0,05.

Po 24 hodinách skladování se vytvoří listy papíru stejným způsobem jako v pokusu č. 1 s plošnou hmotností 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , a změří se jejich tloušťka stejným způsobem jako v pokusu č. 1.

Výsledky jsou:

a) V případě pigmentu:

5 hodin po ukončení úpravy testovaného přírodního uhličitanu vápenatého je pH suspenze 7,8, což znamená nulovou stabilitu vůči kyselinám.

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus (neupravené plnidlo): 113  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .

- Testovaný vzorek: 118  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , což při přepočtu na tloušťku 113  $\mu\text{m}$  znamená plošnou hmotnost 71,8  $\text{g}/\text{m}^2$ .

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 113- $\mu\text{m}$ , získá se úbytek plošné hmotnosti 3,2  $\text{g}/\text{m}^2$  nebo 4,2 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

#### Pokus č. 6

Ve skleněném reaktoru se upravuje při teplotě 45 °C 75 g (v přepočtu na suchý pigment) uhličitanu vápenatého typu norského mramoru s takovým granulometrickým složením, že 75 % hmotnostních částic má průměr menší než 1  $\mu\text{m}$  při měření přístrojem Sédigraph 5100 spol. Micromeritics, ve formě suspenze o obsahu sušiny 10 % hmotn. v prostředí roztoku kyseliny fosforečné s koncentrací 10 % hmotn., což odpovídá 0,30 molu  $\text{H}_3\text{O}^+$  na mol  $\text{CaCO}_3$ . Potom se suspenzí nechá probublávat  $\text{CO}_2$  v za atmosférického tlaku po dobu 5 hodin tak, aby objemový poměr suspenze : objem plynného  $\text{CO}_2$  byl 1 : 0,05.

Po 24 hodinách skladování se vytvoří listy papíru stejným způsobem jako v pokusu č. 1 s plošnou hmotností 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , a změří se jejich tloušťka rovněž stejným způsobem jako v pokusu č. 1.

Výsledky jsou:

a) V případě pigmentu:

4 hodiny po ukončení úprav testovaného přírodního uhličitanu vápenatého je pH suspenze 7,9, což znamená nulovou stabilitu vůči kyselinám.

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus (neupravené plnidlo): 113  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .
- Testovaný vzorek: 118  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , což při přepočtu na tloušťku 113  $\mu\text{m}$  znamená plošnou hmotnost 71,8  $\text{g}/\text{m}^2$ .

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 113  $\mu\text{m}$ , získá se úbytek plošné hmotnosti 3,2  $\text{g}/\text{m}^2$  nebo 4,2-% hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

#### Pokus č. 7

Ve skleněném reaktoru se upravuje při teplotě 35 °C 36 g (v přepočtu na suchý pigment) uhličitanu vápenatého typu finského mramoru s takovým granulometrickým složením, že 65 % hmotnostních částic má průměr menší než 1  $\mu\text{m}$  při měření přístrojem Sédigraph 5100 spol. Micromeritics, při 21,6 % hmotn., v suspenzi o obsahu sušiny 4,8 % hmotn. (to znamená zředěnější) v prostředí roztoku kyseliny fosforečné s koncentrací 5 % hmotn., což odpovídá 0,32 molu  $\text{H}_3\text{O}^+$  na mol  $\text{CaCO}_3$ . Potom se suspenzi nechá probublávat  $\text{CO}_2$  za atmosférického tlaku po dobu 5 hodin tak, aby objemový poměr suspenze : objem plynného  $\text{CO}_2$  byl 1 : 0,05.

Po 24 hodinách skladování se vytvoří listy papíru stejným způsobem jako v pokusu č. 1 s plošnou hmotností 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , a změří se jejich tloušťka stejným způsobem jako v pokusu č. 1.

Výsledky jsou:

a) V případě pigmentu:

6 hodin po ukončení úpravy testovaného přírodního uhličitanu vápenatého je pH suspenze 7,5, což znamená nulovou stabilitu vůči kyselinám.

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus (neupravené plnidlo): 113  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .

- Testovaný vzorek: 121  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , což při přepočtu na tloušťku 113  $\mu\text{m}$  znamená plošnou hmotnost 70,0  $\text{g}/\text{m}^2$ .

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 113  $\mu\text{m}$ , získá se úbytek plošné hmotnosti 5  $\text{g}/\text{m}^2$  nebo 6,6 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

#### Pokus č. 8

Ve skleněném reaktoru se upravuje při teplotě 60 °C 3 750 g (v přepočtu na suchý pigment) uhličitanu vápenatého typu norského mramoru s takovým granulometrickým složením, že 65 % hmotn. částic má průměr menší než 1  $\mu\text{m}$  při měření přístrojem Sédigraph 5100 spol. Micromeritics, při 75 % hmotn., v podobě suspenze o obsahu sušiny 20 % hmotn. v prostředí roztoku kyseliny fosforečné s koncentrací 5 % hmotn., což odpovídá 0,5 molu  $\text{H}_3\text{O}^+$  na mol  $\text{CaCO}_3$ . Potom se suspenzí nechá probublávat  $\text{CO}_2$  za atmosférického tlaku po dobu 2 hodin tak, aby objemový poměr suspenze : objem plynného  $\text{CO}_2$  byl 1 : 0,1.

Po 24 hodinách skladování se vytvoří listy papíru stejným způsobem jako při pokusu č. 1 s plošnou hmotností 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , a změří se jejich tloušťka stejným způsobem jako v pokusu č. 1.

Výsledky jsou:

a) V případě pigmentu:

6 hodin po ukončení úpravy testovaného přírodního uhličitanu vápenatého je pH suspenze 7,8, což znamená nulovou stabilitu vůči kyselinám.

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus (neupravené plnidlo): 113

$\mu\text{m}$  při  $75 \text{ g/m}^2$ .

- Testovaný vzorek:  $132 \mu\text{m}$  při  $75 \text{ g/m}^2$ , což při přepočtu na tloušťku  $113 \mu\text{m}$  znamená plošnou hmotnost  $64,2 \text{ g/m}^2$ .

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu  $113 \mu\text{m}$ , získá se úbytek plošné hmotnosti  $10,8 \text{ g/m}^2$  nebo  $14,4 \%$  hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

#### Pokus č. 9

Ve skleněném reaktoru se upravuje při teplotě  $45 \text{ }^\circ\text{C}$   $36 \text{ g}$  (v přepočtu na suchý pigment) uhličitanu vápenatého typu finského mramoru s takovým granulometrickým složením, že  $65 \%$  hmotnostních částic má průměr menší než  $1 \mu\text{m}$  při měření přístrojem Sédigraph 5100 spol. Micromeritics, při  $21,6 \%$  hmotn., ve formě suspenze o obsahu sušiny  $4,8 \%$  hmotn. v prostředí roztoku kyseliny fosforečné v koncentraci  $5 \%$  hmotn., což odpovídá  $0,32 \text{ molu H}_3\text{O}^+$  na  $\text{mol CaCO}_3$ . Potom se suspenzí nechá probublávat  $\text{CO}_2$  za atmosférického tlaku po dobu  $5 \text{ hodin}$  tak, aby objemový poměr suspenze : objem plynného  $\text{CO}_2$  byl  $1 : 0,05$ .

Po  $24 \text{ hodinách}$  skladování se vytvoří listy papíru stejným způsobem jako v pokusu č. 1 s plošnou hmotností  $75 \text{ g/m}^2$ , a změří se jejich tloušťka stejným způsobem jako v pokusu č. 1.

Výsledky jsou:

a) V případě pigmentu:

$8 \text{ hodin}$  po ukončení úpravy testovaného přírodního uhličitanu vápenatého je pH suspenze  $8,1$ , což znamená nulovou stabilitu vůči kyselinám.

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus (neupravené plnidlo):  $113 \mu\text{m}$  při  $75 \text{ g/m}^2$ .

- Testovaný vzorek: 126  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , což při přepočtu na tloušťku 113  $\mu\text{m}$  znamená plošnou hmotnost 67,1  $\text{g}/\text{m}^2$ .

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 113  $\mu\text{m}$ , získá se úbytek plošné hmotnosti 7,9  $\text{g}/\text{m}^2$  nebo 10,5 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

Z měření oděru vyplývá hodnota 1,7 mg, již je třeba srovnat s oděrem srovnávacího vzorku 4,5 mg.

#### Pokus č. 10

Ve skleněném reaktoru se upravuje tentokrát při teplotě 90 °C 36 g v přepočtu na suchý pigment uhličitanu vápenatého typu finského mramoru s takovým granulometrickým složením, že 65 % hmotnostních částic má průměr menší než 1  $\mu\text{m}$  při měření přístrojem Sédigraph 5100 spol. Micromeritics, při 21,6 %, ve formě suspenze o obsahu sušiny 4,8 % hmotn. v prostředí roztoku kyseliny fosforečné v koncentraci 5 % hmotn., což odpovídá 0,32 molu  $\text{H}_3\text{O}^+$  na mol  $\text{CaCO}_3$ . Potom se suspenzí nechá probublávat  $\text{CO}_2$  v za atmosférického tlaku po dobu 5 hodin tak, aby objemový poměr suspenze : objem plynného  $\text{CO}_2$  byl 1 : 0,05.

Po 24 hodinách skladování se vytvoří listy papíru stejným způsobem jako v pokusu č. 1 s plošnou hmotností 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , a změří se jejich tloušťka stejným způsobem jako v pokusu č. 1.

Výsledky jsou:

a) V případě pigmentu:

2 hodiny po ukončení úpravy testovaného přírodního uhličitanu vápenatého je pH suspenze 7,5, což znamená nulovou stabilitu vůči kyselinám.

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus (neupravené plnidlo): 113

$\mu\text{m}$  při  $75 \text{ g/m}^2$ .

- Testovaný vzorek:  $125 \mu\text{m}$  při  $75 \text{ g/m}^2$ , což při přepočtu na tloušťku  $113 \mu\text{m}$  znamená plošnou hmotnost  $67,7 \text{ g/m}^2$ .

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu  $113 \mu\text{m}$ , získá se úbytek plošné hmotnosti  $7,3 \text{ g/m}^2$  nebo  $9,7 \%$  hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

Z měření oděru na přístroji Einlehner typ 2000 vyplývá hodnota  $2,0 \text{ mg}$ , kterou je třeba srovnat s hodnotou oděru srovnávacího vzorku  $4,5 \text{ mg}$ .

Výše uvedené příklady ukazují, že výhody vynálezu spočívají ve snížení hmotnosti při stejné tloušťce listu a ve zmenšeném oděru, stejně jako v lepší hladkosti při lepší bělosti a navíc se získá zlepšená retence plnidel.

#### Pokus č. 11

V reaktoru o obsahu  $40 \text{ m}^3$  a výšce  $12 \text{ m}$  se při teplotě  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  upravuje  $3.600 \text{ kg}$  (v přepočtu na suchý pigment) uhličitanu vápenatého typu kararského mramoru s takovým granulometrickým složením, že  $65 \%$  hmotnostních částic má průměr menší než  $1 \mu\text{m}$  při měření přístrojem Sédigraph 5100 spol. Micromeritics, při  $28,6 \%$  hmotn., ve formě suspenze o obsahu sušiny  $24 \%$  hmotn. v prostředí roztoku kyseliny fosforečné s koncentrací  $10 \%$  hmotn., což odpovídá  $0,30 \text{ molu}$   $\text{H}_3\text{O}^+$  na mol  $\text{CaCO}_3$ . Současně s touto reakcí a po ní se suspenzí nechá po dobu  $5 \text{ hodin}$  probublávat  $\text{CO}_2$  v uzavřeném vnitřním okruhu, za přívodu  $\text{CO}_2$  na dno reaktoru a pod tlakem  $1,2 \text{ barů}$  tak, aby objemový poměr suspenze : objem plynného  $\text{CO}_2$  byl roven asi  $1 : 5$ .

Po  $24 \text{ hodinách}$  skladování se vytvoří listy papíru stejným způsobem jako v pokusu č. 1 s plošnou hmotností  $75 \text{ g/m}^2$ , a změří se jejich tloušťka stejným způsobem jako v pokusu č. 1.

Výsledky jsou:

a) V případě pigmentu:

5 hodin po ukončení úpravy testovaného přírodního uhličitanu vápenatého je pH suspenze 7,7, což znamená nulovou stabilitu vůči kyselinám.

Specifický povrch BET je 35,5 m<sup>2</sup>/g.

Toto měření specifického povrchu BET se provádí způsobem BET podle normy ISO 9277, takže se děje ochlazením kapalným dusíkem a v proudu dusíku na vysušený vzorek až do dosažení konstantní hmotnosti a jejím udržováním v termostatu nastaveném na 250 °C po dobu jedné hodiny v dusíkové atmosféře. Jsou to podmínky zmiňované normou ISO 9277 uvedenou v nárocích.

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus (neupravené plnidlo): 113 μm při 75 g/m<sup>2</sup>.

- Testovaný vzorek: 126 μm při 75 g/m<sup>2</sup>, což při přepočtu na tloušťku 113 μm znamená plošnou hmotnost 67,3 g/m<sup>2</sup>.

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 113 μm, získá se úbytek plošné hmotnosti 7,7 g/m<sup>2</sup> nebo 10,3 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

#### Pokus č. 12

Tento pokus ilustruje vynález a týká se příkladu natírání plastového podkladu v různých gramážích s použitím jednak nátěrové směsi s nízkou koncentrací neupravených plnidel, jednak směsi s nízkou koncentrací plnidel upravených podle vynálezu.

Postupovalo se podle obecné metodiky v pokusu č. 11 při úpravě suspenze s mletým uhličitanem vápenatým koncentrace 17,2 % (v přepočtu na suchý pigment) dispergačním

prostředkem typu polyakrylátu v koncentraci 0,5 % do dosažení granulometrického složení, při němž 65 % částic mělo průměr pod 1 mikron podle měření přístrojem Sédigraph 5100 společnosti Micromeritics.

Metodika natírání spočívá v natírání natíracím strojem typu Erichsen Bechcoater<sup>TM</sup> polomatného plastového listu prodáváného společností Mühlebach Švýcarsko.

Obě použité nátěrové směsi mají složení obsahující 100 hmotnostních dílů suspenze zkoušeného pigmentu a 12 hmotnostních dílů latexu na bázi kopolymeru styren/akrylát prodáváného firmou BASF pod jménem ACRONAL S 360 D<sup>TM</sup>.

V prvním případě představuje suspenzi testovaného pigmentu suspenze neupraveného mletého uhličitanu vápenatého v koncentraci 17,2 % za sucha s 0,5 % hmotn. dispergačního prostředku polyakrylátového typu s granulometrickým složením 65 % částic s průměrem menším než 1 mikron měřeným přístrojem Sédigraph 5100 firmy Micromeritics.

Ve druhém případě představuje suspenzi pigmentu suspenze s obsahem 17,2 % uhličitanu vápenatého za sucha, upraveného podle uvedeného způsobu.

V následující tabulce a grafu jsou shrnuty výsledky měření tloušťky ve třech pokusech, z nichž jeden se vztahuje k plastovému podkladu, druhý k podkladu natřenému výše uvedenou neupravenou suspenzí uhličitanu vápenatého a konečně poslední k podkladu natřenému výše uvedenou suspenzí upraveného uhličitanu vápenatého.

	Nenatřený podklad Tloušťka v mikronech	Nátěr neupraveným CaCO <sub>3</sub> Tloušťka v mikronech	Plošná hmotnost nátěru g/m <sup>2</sup>	Nátěr CaCO <sub>3</sub> upraveným podle vynálezu Tloušťka v mikronech	Plošná hmotnost nátěru g/m <sup>2</sup>
	79,59				
Stírač-3		81,19	4,78	95,19	4,28

Stírač 4		83,19	8,44	104,1	7,09
Stírač 5		85,19	11,09	109,59	8,78

Z této tabulky vyplývá, že:

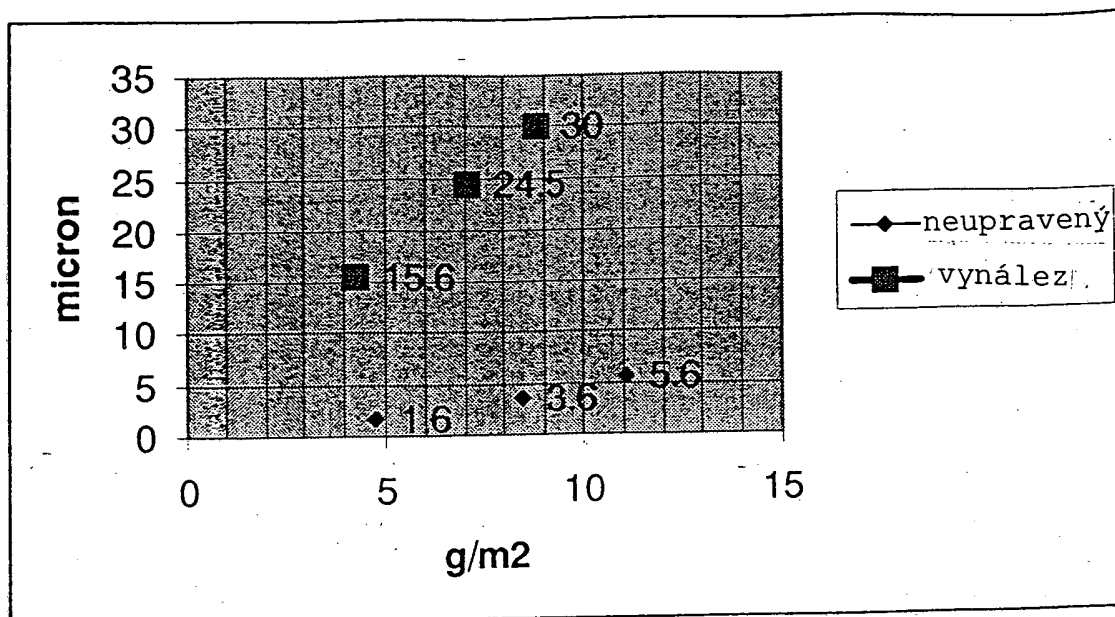
- v nepřítomnosti nátěru je tloušťka papíru 79,59,
- při klasickém nátěru se tloušťka papíru zvětší jen na 81,19 mikronů při plošné hmotnosti 4,78 g/m<sup>2</sup>.
- při nátěru kompozicí podle vynálezu tloušťka papíru silně stoupne až na 95,19 při gramáži 4,28 g/m<sup>2</sup>.

Tloušťka nátěru se pochopitelně zjišťuje jako rozdíl mezi tloušťkou natřeného papíru a tloušťkou nenatřeného papíru.

Zvětšení tloušťky vlivem nátěru je tedy 15,6 mikronů jako rozdíl mezi výrobkem natřeným podle vynálezu a neupraveným papírem (95,19 ve srovnání s 79,59), tloušťka papíru je 79,5 při plošné hmotnosti 4,28 g/m<sup>2</sup>, proti jen 1,6 mikronů jako rozdíl mezi tloušťkou při nátěru klasickou kompozicí a neupraveným papírem (81,19 proti 79,59) pro plošnou hmotnost 4,78 g/m<sup>2</sup>.

Zvýšení tloušťky (zde označované jako vlastnost "bulk") je tedy při použití kompozice podle tohoto vynálezu přibližně 10x větší při téže plošné hmotnosti.

Na základě téhož výpočtu pro různé hmotnosti lze narýsovat graf vyjadřující tloušťku v mikronech jako funkci plošné hmotnosti (g/m<sup>2</sup>).



Na základě interpretace uvedeného grafu lze konstatovat, že v referenčním, pokusu, tj. v pokusu bez ošetření, je spád tloušťky nátěru  $0,5 \mu\text{m}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ , zatímco v pokusu podle vynálezu je  $3,5 \mu\text{m}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ .

Je zřejmé, že se díky použití produktu podle vynálezu dosáhne mnohem lepšího pokrytí („coverage“) listu, mnohem lepší zpracovatelnosti („calendrability“) a vyššího objemu pórů.

#### Pokus č. 13

Tento pokus ilustruje vynález a používá 150 g sušiny filtračního koláče uhličitanu vápenatého typu norského mramoru s takovým granulometrickým složením, že 65 % částic má průměr pod  $1 \mu\text{m}$ , což se určí přístrojem Sédigraph 5100, obsahujících 0,5 % hmotnostních za sucha polyakrylátu sodného se specifickou vikožitou 0,75 %, zředěných vodou na koncentraci 20 %. 1 litr tohoto výrobku se zahřívá ve skleněném reaktoru na  $70^\circ\text{C}$ . Po kapkách se přidává během 1 hodiny 10% vodný roztok chlorovodíkové kyseliny v množství odpovídajícím 0,507 molu  $\text{H}_3\text{O}^+$  na mol  $\text{CaCO}_3$ . Potom produkt

znovu reaguje 30 minut při uvádění  $\text{CO}_2$  na dno reaktoru v uzavřeném vnitřním cyklu a následuje skladování v horizontální poloze na dvou otáčivých válcích do dosažení pH 7,6.

Po 24 hodinách skladování se vytvoří listy papíru stejným způsobem jako v pokusu č. 1 s plošnou hmotností  $75 \text{ g/m}^2$  a jejich tloušťka se změří stejným způsobem jako v pokusu č. 1.

Výsledky jsou:

a) V případě pigmentu:

5 hodin po ukončení úpravy testovaného přírodního uhličitanu vápenatého je pH suspenze 7,6, což znamená nulovou stabilitu vůči kyselinám.

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus:  $114 \mu\text{m}$  při  $75 \text{ g/m}^2$ .
- Testovaný vzorek:  $120 \mu\text{m}$  při  $75 \text{ g/m}^2$ , což při přepočtu na tloušťku  $114 \mu\text{m}$  znamená plošnou hmotnost  $71,2 \text{ g/m}^2$ .

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu  $114 \mu\text{m}$ , získá se úbytek plošné hmotnosti  $3,8 \text{ g/m}^2$  nebo 5 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

#### Pokus č. 14

Tento pokus ilustruje vynález a pracuje se 150 g suchého filtračního koláče uhličitanu vápenatého typu norského mramoru s takovým granulometrickým složením, že 65 % částic má průměr pod  $1 \mu\text{m}$ , což se určí přístrojem Sédigraph 5100, obsahujícího 0,5 % hmotnostních za sucha polyakrylátu sodného se specifickou viskozitou 0,75, a zředěného vodou na koncentraci 20 %. 1 litr tohoto výrobku se zahřívá ve skleněném reaktoru na  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Po kapkách se přidává během 1 hodiny vodný roztok 10% hydratované štaveřové kyseliny (2

H<sub>2</sub>O) - v množství odpovídajícím 0,335 molu H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> na mol CaCO<sub>3</sub>.

Potom se 30 minut uvádí CO<sub>2</sub> na dno reaktoru v uzavřeném vnitřním cyklu a následuje skladování v horizontální poloze na dvou otáčivých válcích do dosažení pH 7,7.

Po 24 hodinách skladování se vytvoří listy papíru stejným způsobem jako v pokusu č. 1 s plošnou hmotností 75 g/m<sup>2</sup>, a změří se jejich tloušťka stejným způsobem jako v pokusu č. 1.

Výsledky jsou:

a) V případě pigmentu:

5 hodin po ukončení úpravy testovaného přírodního uhličitanu vápenatého je pH suspenze 8,0, což znamená nulovou stabilitu vůči kyselinám.

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus: 114 μm při 75 g/m<sup>2</sup>.
- Testovaný vzorek: 121 μm při 75 g/m<sup>2</sup>, což při přepočtu na tloušťku 114 μm znamená plošnou hmotnost 70,4 g/m<sup>2</sup>.

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 114 μm, získá se úbytek plošné hmotnosti 4,6 g/m<sup>2</sup> nebo 6,1 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

## PŘÍKLAD 2

Tento příklad se týká úpravy suspenzí se zvýšeným obsahem sušin.

Za tím účelem se ve všech pokusech příkladu 2 připraví ve vhodném reaktoru minerální složka ve formě suspenze, jejíž obsah sušiny nebo pevných látek může dosahovat až 80 % hmotn., nebo ve formě filtračního koláče, nebo ve formě suchého prášku a - v případě potřeby se zředí na požadovaný obsah demineralizovanou vodou nebo vodou z kohoutku.

*Pokus č. 15*

V tomto pokusu ilustrujícím provedení podle starších patentových spisů se příprava vodné kompozice uskuteční v míchadle za míchání těchto složek:

- 750 g za sucha norského mramoru s takovým granulometrickým složením, že 75 % částic má průměr nižší než 1  $\mu\text{m}$  změřený přístrojem Sédigraph 5100,
- 250 g za sucha finského mastku s takovou granulometrií, že 45 % částic má průměr pod 2  $\mu\text{m}$  změřenou přístrojem Sédigraph 5100,
- 5 g za sucha akrylového pojidla složeného z 90 % hmotn. kyseliny akrylové a 10 % tristyrilfenylmethakrylátu při 25 molech ethylenoxidu,
- vody v množství potřebném pro vodnou kompozici s 65 % sušiny.

Po 30 minutách míchání a vytvoření vazebných struktur mezi zrny mramoru a mastku pomocí pojidla se přidají 5,2 g polyakrylátu částečně neutralizovaného sodou a se specifickou viskozitou 0,5, dále voda a soda pro získání vodné suspenze obsahující 59,4 % sušiny.

Vytvoří se listy s plošnou hmotností 75  $\text{g}/\text{m}^2$  stejným způsobem jako v pokusu č. 1, změří se jejich tloušťka stejným způsobem jako v pokusu 1. Naměřená tloušťka při plošné hmotnosti 75  $\text{g}/\text{m}^2$  je 116  $\mu\text{m}$ .

*Pokus č. 16*

V tomto pokusu, který ilustruje provedení podle starých patentových spisů, se připraví stejným způsobem jako v pokusu č. 1 listy papíru s plošnou hmotností 75  $\text{g}/\text{m}^2$  za použití vodné suspenze obsahující 77,5 % sušiny norského mramoru s takovým granulometrickým složením, že 63 % částic má průměr pod 1  $\mu\text{m}$  změřený přístrojem Sédigraph 5100.

Naměřená tloušťka je 115  $\mu\text{m}$  při plošné hmotnosti 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .

g/m<sup>2</sup>.

Opacita stanovená stejným způsobem jako v pokusu č. 2 a podle normy DIN 53 146 je 86,4.

Bělost stanovená stejným způsobem jako v pokusu č. 2 a podle normy ISO Brightness R 457, filtr Tappi, je 88,4.

#### Pokus č. 17

V tomto pokusu, který ilustruje provedení podle starých patentových spisů, se připraví stejným způsobem jako v pokusu č. 1 listy papíru s plošnou hmotností 75 g/m<sup>2</sup> za použití vodné suspenze obsahující 67,2 % sušiny norského mramoru v podobě filtračního koláče s takovým granulometrickým složením, že 75 % částic má průměr pod 1 μm změřený přístrojem Sédigraph 5100, 0,5 % hmotn. za sucha polyakrylátu sodného se specifickou viskozitou 0,75.

Naměřená tloušťka je 114 μm při plošné hmotnosti 75 g/m<sup>2</sup>.

#### Pokus č. 18

V tomto pokusu ilustrujícím vynález se v míchadle s fluidním ložem typu Lödige připraví 4.000 g kompozice z pokusu č. 15, což je směs 25 % hmotn. za sucha mastku a 75 % hmotn. za sucha CaCO<sub>3</sub> v podobě norského mramoru ve formě suspenze obsahující 59,4 % sušiny, a po kapkách se během 45 minut přidá takové množství kyseliny fosforečné ve formě vodného 20% roztoku, které odpovídá 0,15 molům H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> na mol CaCO<sub>3</sub>.

Po této operaci se přístroj Lödige nechá ještě hodinu běžet. Tento přístroj s fluidním ložem během dalšího provozu umožní výměnu vzduchu za oxid uhličitý vzniklý touto reakcí a tím nahrazuje uvádění oxidu uhličitého do reakčního prostředí.

Potom se získaný produkt skladuje ve vodorovné poloze na dvou otáčivých válčích do dosažení pH 7,6.

Po 24 hodinách skladování se vytvoří listy papíru stejným způsobem jako v pokusu č. 1 s plošnou hmotností 75 g/m<sup>2</sup> a změří se jejich tloušťka stejným způsobem jako v pokusu č. 1.

Výsledky jsou:

a) V případě pigmentu:

5 hodin po ukončení úpravy testovaného přírodního uhličitanu vápenatého je pH suspenze 7,8, což znamená nulovou stabilitu vůči kyselinám.

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus (pokus č. 15): 116 μm při 75 g/m<sup>2</sup>.
- Testovaný vzorek: 118 μm při 75 g/m<sup>2</sup>, což při přepočtu na tloušťku 116 μm znamená plošnou hmotnost 73,9 g/m<sup>2</sup>.

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 116 μm, získá se úbytek plošné hmotnosti 1,1 g/m<sup>2</sup> nebo 1,5 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

#### Pokus č.19

V tomto pokusu ilustrujícím vynález se v míchadle s fluidizovaným ložem typu Lödige připraví 3.290 g kompozice z pokusu č. 16, což je 75,8 % hmotn. za sucha přírodního uhličitanu vápenatého ve formě norského mramoru jako suspenze obsahující 75,8 % sušiny a po kapkách se během 45 minut přidá takové množství kyseliny fosforečné ve formě vodného 20% roztoku, které odpovídá 0,5 molům H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> na mol CaCO<sub>3</sub>.

Po této operaci se přístroj Lödige nechá ještě hodinu běžet. Tento přístroj s fluidizovaným ložem během dalšího provozu umožní výměnu vzduchu za oxid uhličitý vzniklý touto reakcí a tím nahrazuje uvádění oxidu uhličitého do reakčního

prostředí.

Potom se získaný produkt skladuje ve vodorovné poloze na dvou otáčivých válcích do dosažení pH 7,6.

Po 24 hodinách skladování se vytvoří listy papíru stejným způsobem jako v pokusu č. 1 s plošnou hmotností 75 g/m<sup>2</sup>, a změří se jejich tloušťka stejným způsobem jako v pokusu č. 1.

Výsledky jsou:

a) V případě pigmentu:

7 hodin po ukončení úpravy testovaného přírodního uhličitanu vápenatého je pH suspenze 7,6, což znamená nulovou stabilitu vůči kyselinám.

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus (pokus č. 16): 115 μm při 75 g/m<sup>2</sup>.

- Testovaný vzorek: 130 μm při 75 g/m<sup>2</sup>, což při přepočtu na tloušťku 115 μm znamená plošnou hmotnost 66,5 g/m<sup>2</sup>.

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 115 μm, získá se úbytek plošné hmotnosti 8,5 g/m<sup>2</sup> nebo 11,3 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

#### *Pokus č. 20*

V tomto pokusu ilustrujícím vynález se v míchadle s fluidním ložem typ Lödige během 30 minut intenzivně míchá s vysokým stříhovým napětím 1.600 g uhličitanu vápenatého typu norského mramoru s takovým granulometrickým složením, že 75 % částic má průměr pod 1 μm určený přístrojem Sédigraph 5100, vykazujícího v nedispergované podobě jako filtrační koláč určité vlastnosti, s 400 g jiného odlišného uhličitanu získaného podle výše uvedeného pokusu č. 18 na kompozici s obsahem sušiny 52,8 (srovnej výše) a potom se disperguje

přídavkem 0,5 % hmotn. dispergačního prostředku sodného polyakrylátu se specifickou viskozitou 0,75 %, načež se koncentrace upraví na 60 %. Potom se produkt skladuje ve vodorovné poloze na dvou otáčivých válcích do dosažení pH 8,5.

Po 24 hodinách skladování se vytvoří listy papíru stejným způsobem jako v pokusu č. 1 s plošnou hmotností 75 g/m<sup>2</sup>, a změří se jejich tloušťka stejným způsobem jako v pokusu č. 1.

Výsledky jsou:

a) V případě pigmentu:

5 hodin po ukončení úpravy testovaného přírodního uhličitanu vápenatého je pH suspenze 8,5, což znamená nulovou stabilitu vůči kyselinám.

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus (pokus č. 17): 114 μm při 75 g/m<sup>2</sup>.
- Testovaný vzorek: 118 μm při 75 g/m<sup>2</sup>, což při přepočtu na tloušťku 114 μm znamená plošnou hmotnost 72,2 g/m<sup>2</sup>.

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 114 μm, získá se úbytek plošné hmotnosti 2,8 g/m<sup>2</sup> nebo 3,7 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

#### Pokus č. 21

V tomto pokusu ilustrujícím vynález se míchá s vysokým stříhovým napětím 1.200 g uhličitanu vápenatého typu norského mramoru s takovým granulometrickým složením, že 65 % částic má průměr pod 1 μm určený přístrojem Sédigraph 5100, v nedispergované podobě jako filtrační koláč, s 300 g jiného uhličitanu upraveného podle výše uvedeného pokusu č. 18 na kompozici s obsahem sušiny 52,8, a to v přítomnosti

vody aby se získala koncentrace 60 %. Děje se to v míchadle s fluidizovaným ložem (přístroj Lödige) po dobu 30 minut, načež se přidá 500 g finského mastku s takovým granulometrickým složením, že 35 % částic má průměr pod 1  $\mu\text{m}$  měřený přístrojem Sédigraph 5100, přičemž se mastek předběžně upravil přidavkem 1,2 % pojidla typu akrylového kopolymeru a vody, tak aby výsledná koncentrace byla 60 %. Znovu se intenzivně míchá 30 minut za vstřikování  $\text{CO}_2$  (100 ml/min) a potom se disperguje přidavkem 0,5 % hmotn. za sucha dispergačního prostředku sodného polyakrylátu se specifickou viskozitou 0,75. Potom se produkt skladuje ve vodorovné poloze na dvou otáčivých válcích do dosažení pH 8,4.

Po 24 hodinách skladování se vytvoří listy papíru stejným způsobem jako v pokusu č. 1 s plošnou hmotností 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , a změří se jejich tloušťka stejným způsobem jako v pokusu č. 1.

Výsledky jsou:

a) V případě pigmentu:

5 hodin po ukončení úpravy testovaného přírodního uhličitanu vápenatého je pH suspenze 8,5, což znamená nulovou stabilitu vůči kyselinám.

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus: 114  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .
- Testovaný vzorek: 116  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , což při přepočtu na tloušťku 114  $\mu\text{m}$  znamená plošnou hmotnost 73,9  $\text{g}/\text{m}^2$ .

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 114  $\mu\text{m}$ , získá se úbytek plošné hmotnosti 1,5  $\text{g}/\text{m}^2$  nebo 2 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

## Pokus č. 22

V tomto pokusu ilustrujícím vynález se uvádí  $\text{CO}_2$  do suspenze získané v předchozím pokusu průtokovou rychlostí 100 ml/min po dobu 5 hodin a potom se získaný produkt skladuje ve vodorovné poloze na dvou otáčivých válcích do dosažení pH 8,1.

Po 24 hodinách skladování se vytvoří listy papíru stejným způsobem jako v pokusu č. 1 s plošnou hmotností 75 g/m<sup>2</sup>, a změří se jejich tloušťka stejným způsobem jako v pokusu č. 1.

Výsledky jsou:

a) V případě pigmentu:

5 hodin po ukončení úpravy testovaného přírodního uhličitanu vápenatého je pH suspenze 8,1, což znamená nulovou stabilitu vůči kyselinám.

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus: 114  $\mu\text{m}$  při 75 g/m<sup>2</sup>.
- Testovaný vzorek: 117  $\mu\text{m}$  při 75 g/m<sup>2</sup>, což při přepočtu na tloušťku 114  $\mu\text{m}$  znamená plošnou hmotnost 73,1 g/m<sup>2</sup>.

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 114  $\mu\text{m}$ , získá se úbytek plošné hmotnosti 1,9 g/m<sup>2</sup> nebo 2,5 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

## Pokus č. 23

V tomto pokusu ilustrujícím vynález se připraví 6.000 g uhličitanu vápenatého typu norského mramoru s takovým granulometrickým složením, že 65 % částic má průměr pod 1  $\mu$  určený přístrojem Sédigraph 5100, ve formě disperze nebo suspenze s koncentrací sušiny 77,8 % v míchadle s fluidním ložem typu Lödige, načež se zředí vodou na koncentraci 75,7 %.. Po kapkách se během 45 minut přidá 0,15 molu  $\text{H}_3\text{O}^+$  na mol

$\text{CaCO}_3$  v podobě kyseliny fosforečné v 20% vodném roztoku.

Potom se během 5 hodin nechá průtokovou rychlostí 100 ml/min produktem probublávat  $\text{CO}_2$ , načež se získaný produkt uloží ve vodorovné poloze na dva otáčivé válce jednak na 1 týden, jednak na 4 týdny.

Výsledky jsou:

a) V případě pigmentu:

3 hodiny po ukončení úpravy testovaného přírodního uhličitanu vápenatého je pH suspenze 7,6, o týden později 7,8 stejně jako po 4 týdnech, což znamená nulovou stabilitu vůči kyselinám.

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

Po týdenním skladování se vytvoří listy papíru stejným způsobem jako v pokusu č. 1 s plošnou hmotností  $75 \text{ g/m}^2$  a změří se jejich tloušťka stejným způsobem jako v pokusu č. 1.

- Srovnávací vzorek, slepý pokus:  $115 \mu\text{m}$  při  $75 \text{ g/m}^2$ .

- Testovaný vzorek:  $119 \mu\text{m}$  při  $75 \text{ g/m}^2$ , což při přepočtu na tloušťku  $115 \mu\text{m}$  znamená plošnou hmotnost  $72,2 \text{ g/m}^2$ .

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu  $115 \mu\text{m}$ , získá se úbytek plošné hmotnosti  $2,8 \text{ g/m}^2$  nebo  $3,7 \%$  hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

Po čtyřtýdenním skladování se vytvoří listy papíru stejným způsobem jako v pokusu č. 1 s plošnou hmotností  $75 \text{ g/m}^2$ , a změří se jejich tloušťka stejným způsobem jako v pokusu č. 1.

Výsledky měření tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus:  $115 \mu\text{m}$  při  $75 \text{ g/m}^2$ .

- Testovaný vzorek:  $119 \mu\text{m}$  při  $75 \text{ g/m}^2$ , což při přepočtu na tloušťku  $115 \mu\text{m}$  znamená plošnou hmotnost  $72,2 \text{ g/m}^2$ .

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na

společnou hodnotu 115  $\mu\text{m}$ , získá se úbytek plošné hmotnosti 2,8  $\text{g}/\text{m}^2$  nebo 3,7 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

#### Pokus č. 24

Tento pokus ilustruje vynález a recirkulaci oxidu uhličitého míchadlem typu rotor/stator firmy Silverson.

V poloprovozní jednotce o obsahu 1  $\text{m}^3$  a výšce 2 m se nejdříve za teploty 62  $^{\circ}\text{C}$  do reaktoru vybaveného míchadlem Silverson 284 l uvede suspenze s obsahem 27 % suchého přírodního uhličitanu vápenatého typu kararského mramoru s takovým granulometrickým složením, že 65 % částic má průměr nižší než 1  $\mu\text{m}$  změřený přístrojem Sédigraph 5100, která se zředila množstvím vody potřebným pro dosažení koncentrace sušiny 23,1 %, načež se míchá s 50% roztokem  $\text{H}_3\text{PO}_4$  v množství odpovídajícím 0,26 molů  $\text{H}_3\text{O}^+$  na mol  $\text{CaCO}_3$ . Na počátku přidávání kyseliny trvajících 1 hodinu 45 minut je teplota 52  $^{\circ}\text{C}$  a provádí se ručně. Po přidání vody a kyseliny je koncentrace suspenze 15,8 % sušiny.

Potom se suspenze upravuje 4 hodiny účinkem 60 kg recirkulovaného  $\text{CO}_2$  v nádrži obsahu 50 l za míchání míchadlem Silverson.

Výsledky jsou:

a) V případě pigmentu:

5 hodin po ukončení úpravy testovaného přírodního uhličitanu vápenatého je pH suspenze 7,7, což znamená nulovou stabilitu vůči kyselinám.

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus: 117  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .

- Testovaný vzorek: 126  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , což při přepočtu na tloušťku 117  $\mu\text{m}$  znamená plošnou hmotnost 69,6  $\text{g}/\text{m}^2$ .

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na

společnou hodnotu 117  $\mu\text{m}$ , získá se úbytek plošné hmotnosti 5,4 g/m<sup>2</sup> nebo 7,2 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

#### Pokus č. 25

Tento pokus ilustruje vynález a úpravu "výmětu z natírání".

Za tímto účelem se během 30 minut za míchání ve vodě (v takovém množství vody, aby koncentrace výmětu byla 10 %) disperguje 800 g "výmětu z natírání" charakterizovaného hodnotou 100 g/m<sup>2</sup> a podílem plnidla kolem 15 % hmotnostních, což odpovídá 120 g za sucha přírodního uhličitanu vápenatého typu finského mramoru s takovou granulometrií, že 35 % částic má průměr nižší než 1 mikron měřený přístrojem Sédigraph 5100, a natíraného s vydatností 25 g/m<sup>2</sup> na jedné ploše, a 400 g za sucha přírodního uhličitanu vápenatého typu finského mramoru s takovou granulometrií, že 80 % částic má průměr pod 1  $\mu\text{m}$  měřený přístrojem Sédigraph 5100, přičemž se tento mramor rozemlel za pomoci 0,8 % hmot. polyakrylátu sodného jako dispergačního prostředku a pomocného prostředku při mletí a styren-butadienového latexu jako nátěrového pojidla.

Po ukončení dispergace se ve skleněném reaktoru o obsahu 10 l za teploty 55 °C a míchání upravuje suspenze s 10% obsahem sušiny roztokem kyseliny fosforečné koncentrace 50 % (hmot.) v množství odpovídajícím 0,4 molům H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> na mol CaCO<sub>3</sub>. Potom se suspenzí a vlákny 5 hodin probublává CO<sub>2</sub> za atmosférického tlaku tak, aby objemový poměr suspenze : plynný CO<sub>2</sub> byl 1 : 0,1.

Listy papíru se vyrábějí stejným způsobem jako v předchozích postupech smíšením upraveného "výmětu z natírání" s čerstvě vyrobenou vlákninou tak, aby se získal ve finálním papíru podíl plnidla 20 %.

Výsledky jsou:

a) V případě pigmentu:

5 hodin po ukončení úpravy testovaného přírodního uhličitanu vápenatého je pH suspenze 7,6, což znamená nulovou stabilitu vůči kyselinám.

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus (vzorek připravený bez úpravy kyselinou a plynným  $\text{CO}_2$ ): 115  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .
- Testovaný vzorek: 123  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , což při přepočtu na tloušťku 115  $\mu\text{m}$  znamená plošnou hmotnost 70,1  $\text{g}/\text{m}^2$ .

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 115  $\mu\text{m}$ , získá se úbytek plošné hmotnosti 4,9  $\text{g}/\text{m}^2$  nebo 6,5 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

#### Pokus č. 26

V tomto pokusu ilustrujícím vynález se v míchadle s fluidizovaným ložem typu Lödige připraví 447 kg kompozice z pokusu č. 16, což je uhličitan vápenatý z norského mramoru ve formě suspenze s obsahem sušiny 75,8 %, a po kapkách se během 2 hodin přidá vodný 20% roztok kyseliny fosforečné v množství, které odpovídá 0,3 molům  $\text{H}_3\text{O}^+$  na mol  $\text{CaCO}_3$ .

Po ukončení úpravy kyselinou fosforečnou se produkt během 3 hodin skladuje, což je doba, během níž se uskuteční úprava  $\text{CO}_2$  vnitřní recirkulací plynného  $\text{CO}_2$ .

Potom se produkt skladuje ve vodorovné poloze na dvou otáčivých válcích a po 5 hodinách je pH 7,8.

Po 24 hodinách skladování se vytvoří listy papíru tímtež způsobem jako v pokusu č. 1 s plošnou hmotností 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , avšak plněné 25 % pigmentu a změří se jejich tloušťka rovněž stejným způsobem jako v pokusu č. 1.

Specifický povrch BET je 11,5  $\text{m}^2/\text{g}$ , změřený stejným způsobem jako v pokusu č. 11.

Výsledky měření tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus (pokus č. 13, vzorek plněný pigmentem z 25 %): 114  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .
- Testovaný vzorek: 119  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , což při přepočtu na tloušťku 114  $\mu\text{m}$  znamená plošnou hmotnost 71,8  $\text{g}/\text{m}^2$ .

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 114  $\mu\text{m}$ , získá se úbytek plošné hmotnosti 3,2  $\text{g}/\text{m}^2$  nebo 4,3 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

Výsledky měření tržné délky stanovené podle normy DIN EN ISO 1924-2 včetně normy DIN 53112-1:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus (pokus č. 13, vzorek plněný pigmentem z 25 %): 2,22 km.
- Testovaný vzorek plněný pigmentem z 25 %: 2,54 km, což znamená vzrůst tržné délky o 14,4 % oproti neupravenému vzorku při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .

Kromě toho je pevnost v tahu určena podle normy DIN EN ISO 1924-2 při zkušebním proužku 15 mm pro testovaný vzorek 28 N proti pouhým 24,5 N srovnávacího vzorku.

Opacita stanovená tímto způsobem jako v pokusu č. 2 a podle normy DIN 53.146 je 86,6.

Bělost stanovená tímto způsobem jako v pokusu č. 2 a podle normy ISO Brightness R 457, filtr Tappi, je 89,0.

#### Pokus č. 27

V tomto pokusu ilustrujícím vynález se v míchadle s fluidizovaným ložem typu Lödige připraví 447 kg kompozice z pokusu č. 16, avšak s granulometrickým složením takovým, že jen 40 % částic má průměr nižší než 1 mikron měřený přístrojem Sédigraph 5100, ve formě suspenze uhličitanu vápenatého z norského mramoru s obsahem sušiny 75,8 %, a po kapkách se během 2 hodin přidá 20% vodný roztok kyseliny fosforečné, což odpovídá 0,3 molům  $\text{H}_3\text{O}^+$  na mol  $\text{CaCO}_3$ .

Potom se produkt skladuje ve vodorovné poloze na dvou otáčivých válcích a po 5 hodinách je pH 7,6.

Po 24 hodinách skladování se vytvoří listy papíru tímtež způsobem jako v pokusu č. 1 s plošnou hmotností 75 g/m<sup>2</sup>, avšak plněné 25 % pigmentu a změří se jejich tloušťka rovněž stejným způsobem jako v pokusu č. 1.

Specifický povrch BET je 9,8 m<sup>2</sup>/g, změřený stejným způsobem jako v pokusu č. 11.

Výsledky měření tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus (pokus č. 11, vzorek plněný pigmentem z 25 %): 114 μm při 75 g/m<sup>2</sup>.
- Testovaný vzorek: 121 μm při 75 g/m<sup>2</sup>, což při přepočtu na tloušťku 114 μm znamená plošnou hmotnost 70,7 g/m<sup>2</sup>.

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 114 μm, získá se úbytek plošné hmotnosti 4,3 g/m<sup>2</sup> nebo 5,7 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

Výsledky měření tržné délky stanovené podle normy DIN EN ISO 1924-2 včetně normy DIN 53112-1 jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus (pokus č. 11, plnění pigmentem z 25 %): 2,30 km.
- Testovaný vzorek s 25% pigmentovým plněním: 2,48 km, což znamená vzrůst tržné délky o 8,7 % oproti neupravenému vzorku při 75 g/m<sup>2</sup>.

Kromě toho je pevnost v tahu určena podle normy DIN EN ISO 1924-2 při zkušebním proužku 15 mm pro testovaný vzorek 27,3 N proti pouhým 24,5 N srovnávacího vzorku.

Opacita stanovená tímtež způsobem jako v pokusu č. 2 a podle normy DIN 53 146 je 87,7.

Bělost stanovená tímtež způsobem jako v pokusu č. 2 a podle normy ISO Brightness R 457, filtr Tappi, je 89,0.

Tentýž zkušební vzorek se potom pomocí laboratorního natíracího stroje (Helicoater de Dixon) natírá na papír na

dřevné bázi o tloušťce 53  $\mu\text{m}$  a gramáži (plošné hmotnosti) 32,9  $\text{g}/\text{m}^2 \pm 0,39 \%$ .

Používá se krátká hlava "dwell" s úhlem nože 45°. Rychlost natírání je 800 m/s.

Použité natírací směsi mají složení 100 hmotnostních dílů zkoušeného pigmentu, 12 hmotnostních dílů latexu (DL 966 typu styren/butadien) a 0,5 hmotnostních dílů karboxymethylcelulózy (Finnfix FF5) a obsah sušiny 56,6.

Získané výsledky jsou tyto:

- Tloušťka nenatřeného papíru: 53  $\mu\text{m}$ .
- Tloušťka natřeného papíru při plošné hmotnosti 7  $\text{g}/\text{m}^2$ , zkušební vzorek z pokusu č. 13: 56  $\mu\text{m}$ .
- Tloušťka natřeného papíru při plošné hmotnosti 7  $\text{g}/\text{m}^2$ , vzorek z tohoto pokusu podle vynálezu: 59  $\mu\text{m}$ .
- Tloušťka nátěru při plošné hmotnosti 7  $\text{g}/\text{m}^2$ , zkušební vzorek z pokusu č. 13: 3  $\mu\text{m}$ .
- Tloušťka nátěru při plošné hmotnosti 7  $\text{g}/\text{m}^2$ , vzorek z tohoto pokusu podle vynálezu: 6  $\mu\text{m}$ .

Tyto výsledky umožňují konstatovat, že se tloušťka nátěru může oproti srovnávacímu neupravenému vzorku zvýšit dvakrát.

### PŘÍKLAD 3

Tento příklad se týká použití při tisku nástřikem ("ink print") uhličitanu vápenatého upraveného nebo neupraveného a použitého ve funkci plnidla ve hmotě ("filler") papíru.

Destilovanou vodou se v nádobě o obsahu 10 l zředí 0,5 kg, přepočteno na suchý pigment, uhličitanu vápenatého typu norského mramoru s takovým granulometrickým složením, že 75 % hmotnostních částic má průměr menší než 1  $\mu\text{m}$  při měření přístrojem Sédigraph 5100 spol. Micromeritics™, ve formě filtračního koláče, a to tak aby se získala suspenze s koncentrací sušiny 15 % hmotn. Potom se takto vzniklá

suspenze upraví při 65 °C mícháním při 500 otáčkách za minutu po dobu 20 minut s 10% roztokem kyseliny fosforečné na obsah sušiny 10 % hmotn. Po 15 minutách se suspenzí nechá 1 hodinu probublávat CO<sub>2</sub> za atmosférického tlaku.

Po skončeném probublávání se připraví listy papíru obsahující jako plnidlo suspenzi dosud označovanou jako testovaná suspenze uhličitanu vápenatého.

Za tím účelem se vytvoří listy papíru z celulózové vlákniny nebo buničiny stupně SR 23 obsahující sulfátovou buničinu na bázi dřeva a vláken složenou z 80 % břízy a 20 % z borovice. Potom se zředí 45 g za sucha této celulózové vlákniny nebo buničiny deseti litry vody za přítomnosti asi 15 g kompozice testovaných plnidel, aby se zkusmo získal obsah plnidla 20 % s přesností asi 0,5 %. Po 15 minutách míchání a přidání 0,06 % hmotn. za sucha z hmotnosti papíru za sucha polyakrylamidového retenčního činidla se tvoří listy s plošnou hmotností 75 g/m<sup>2</sup> a plněné na (20 ± 0,5 %). Zařízení použité k přípravě listu je systém Rapid-Köthen model 20,12 MC spol. Haage.

Takto vzniklé listy se suší 400 sekund při 92 °C za vakua 940 mbar.

Obsah plnidla se kontroluje analýzou popela.

Po vytvoření listu se změří jeho tloušťka. Tloušťka papíru nebo listu kartonu je kolmá vzdálenost mezi dvěma rovnoběžnými povrchy.

Vzorky se kondicionují během 48 hodin (německá norma DIN EN 20187).

Tato norma stanoví, že papír je hygroskopický materiál a jako takový je schopen přizpůsobit svůj obsah vlhkosti v poměru k obsahu vlhkosti v okolním ovzduší. Vlhkost se absorbuje, když v okolním ovzduší stoupne vlhkost a naopak se evakuuje při poklesu obsahu vlhkosti v okolním ovzduší.

I když relativní vlhkost zůstává na konstantní úrovni, obsah vlhkosti v papíru nezůstane nutně stejný, pokud se

teplota neudrží v určitých limitech. Při zvýšení nebo snížení obsahu vlhkosti se fyzikální vlastnosti papíru mění.

Z těchto důvodů je třeba vzorky kondicionovat (vyrovnat s prostředím) během nejméně 48 hodin, až se dosáhne rovnovážného stavu. I vzorky se zkoušejí v klimaticky identických podmínkách.

Klimatické podmínky pro tyto testy papíru se ustálily na těchto hodnotách:

Relativní vlhkost	50 % ( $\pm 3$ )
Teplota	23 °C ( $\pm 1$ )

Tloušťka se stanovuje podle německé normy DIN EN 20534 za použití tloušťkoměru, jehož zkušební tisk ("test print") se zvýší na 10 n/cm<sup>2</sup>. Výsledek zkoušky se stanoví výpočtem průměru z 10 měření. Výsledek se vyjadřuje v mikronech. Srovnávací vzorek představuje papír vyrobený současně při těchto parametrech, s tímtéž množstvím plnidla, ale neupravovaný, s plošnou hmotností 75 g/m<sup>2</sup> a z téže vsázky celulózy.

Výsledky jsou:

a) V případě pigmentu:

12 hodin po ukončení úpravy testovaného uhličitanu vápenatého je pH suspenze 7,2, což znamená nulovou stabilitu vůči kyselinám.

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus: 112  $\mu\text{m}$  při 75 g/m<sup>2</sup>.
- Testovaný vzorek: 120  $\mu\text{m}$  při 75 g/m<sup>2</sup>, což při přepočtu na tloušťku 112  $\mu\text{m}$  znamená plošnou hmotnost 70 g/m<sup>2</sup>.

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 112  $\mu\text{m}$ , získá se úbytek plošné hmotnosti 5 g/m<sup>2</sup> nebo 6,6 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

Hodnocení tisku:

Srovná-li se při tisku nástřikem výsledek na papíru vyrobeném dle starších patentů (obrázek, linie B) a na papíru vyrobeném v tomto pokusu podle vynálezu (obrázek, linie A) tiskárnou pro tisk nástřikem EPSON™ Stylus COLOR 500™, je zřejmé, že tisk podle vynálezu je mnohem čistší.

Hodnoty výše uváděné lze nalézt v příloze.

#### PŘÍKLAD 4

Tento příklad se týká použití při tisku nástřikem ("ink print") uhličitanu vápenatého upraveného nebo neupraveného a použitého ve funkci nátěru na papír.

Destilovanou vodou se v nádobě o obsahu 10 l zředí 0,5 kg, přepočteno na suchý pigment, uhličitanu vápenatého typu norského mramoru s takovým granulometrickým složením, že 75 % hmotnostních částic má průměr menší než 1  $\mu\text{m}$  při měření přístrojem Sédigraph 5100™ spol. Micromeritics™, ve formě filtračního koláče tak, aby se získala suspenze s koncentrací sušiny 15 % hmotn. Potom se takto vzniklá suspenze upraví při 65 °C mícháním při 500 otáčkách za minutu po dobu 20 minut 10% (hmotn.) roztokem kyseliny fosforečné. Po 15 minutách se suspenzí nechá 1 hodinu probublávat  $\text{CO}_2$  v za atmosférického tlaku.

Postup natírání:

Používá se téhož způsobu jako ve výše uvedeném pokusu 27, to znamená že zkušební vzorek se pomocí laboratorního natíracího stroje (Helicoater™ de Dixon) natírá na papír na dřevné bázi tloušťky 53  $\mu\text{m}$  a plošné hmotnosti 32,9  $\text{g}/\text{m}^2 \pm 0,39$  %.

Používá se krátká hlava "dwell" s úhlem nože 45°.

Rychlost natírání je 800 m/s.

Použité natírací směsi mají složení 100 hmotnostních dílů zkoušeného pigmentu, 12 hmotnostních dílů latexu (DL 966 typu styren/butadien) a 0,5 hmotnostních dílů karboxymethylcelulózy (Finnfix EF5™) a obsah sušiny 56,6 %.

Vzorky se uvádějí do rovnovážného stavu s prostředím během 48 hodin (německá norma DIN EN 20187). Tato norma stanoví, že papír je hygroskopický materiál a jako takový je schopen přizpůsobit svůj obsah vlhkosti v poměru k obsahu vlhkosti v okolním ovzduší. Vlhkost se absorbuje, když v okolním ovzduší stoupne vlhkost a naopak se evakuuje při poklesu obsahu vlhkosti v okolním ovzduší.

I když relativní vlhkost zůstává na konstantní úrovni, obsah vlhkosti v papíru nezůstane nutně stejný, pokud se v určitých limitech neudrží teplota. Při zvýšení nebo snížení obsahu vlhkosti se fyzikální vlastnosti papíru mění.

Z těchto důvodů je třeba vzorky kondicionovat během nejméně 48 hodin, až se dosáhne rovnovážného stavu. I vzorky se zkoušejí v klimaticky identických podmínkách.

Pokusné klimatické podmínky pro tyto testy papíru se ustálily na těchto hodnotách:

Relativní vlhkost      50 % (± 3)

Teplota                      23 °C (± 1)

Tloušťka se stanovuje podle německé normy DIN EN 20534 za použití tloušťkoměru, jehož zkušební tisk ("test print") se zvýší na 10 n/cm<sup>2</sup>. Výsledek zkoušky se stanoví výpočtem průměru z 10 měření. Výsledek se vyjadřuje v mikronech. Srovnávací vzorek (slepý pokus) představuje papír vyrobený současně při těchže parametrech, s tímž množstvím plnidla, ale bez úpravy, s plošnou hmotností 75 g/m<sup>2</sup> a z téže šarže celulózy.

Výsledky jsou:

a) V případě pigmentu:

12 hodin po ukončení úpravy testovaného uhličitanu vápenatého je pH suspenze 7,2, což znamená nulovou stabilitu vůči kyselinám.

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus: 112 μm při 75 g/m<sup>2</sup>.

- Testovaný vzorek: 120  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , což při přepočtu na tloušťku 112  $\mu\text{m}$  znamená plošnou hmotnost 70  $\text{g}/\text{m}^2$ .

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 112  $\mu\text{m}$ , získá se úbytek plošné hmotnosti 5  $\text{g}/\text{m}^2$  nebo 6,6 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

Hustota tisku se měřila způsobem, který je v dalším popsán a výsledky jsou shrnuty v následující tabulce I.

Optická hustota je mírou reflexní hustoty obrazu. Podle metodiky používané hlavně firmou Hewlett-Packard Corporation (HP)<sup>TM</sup> se na papír vytiskne určitý výtvarný motiv a pomocí reflexního denzitometru (Macbeth RD 918<sup>TM</sup>) se měří optické hustoty čistě černé barvy, složené černé barvy, kyanové (nazelenalé modré) barvy, tmavě karmazinové a žluté.

Vzdor opačnému mínění je tento způsob vhodný pro všechny příklady umožňující toto měření.

Pokusy uváděné v tabulce I se provedly na podkladu z celulóзовého papíru nebo na speciálním papíru s výrobkem obsahujícím 100 dílů testovaného pigmentu, 15 dílů PVA (polyvinylalkohol), 5 dílů přísady PK-130 od fy Stockhausen, přičemž má plnidlo specifický povrch 70  $\text{m}^2/\text{g}$  daný hrubým plnidlem s vysokým specifickým povrchem.

Natírání se děje stolním natíracím strojem Erichsen bench coater<sup>TM</sup> na papíru definovaném v tabulce I.

První dva pokusy v tabulce I odpovídají nenatíranému pigmentovému papíru (povrchově klíženému škrobem v papírenském stroji).

Následující další dva odpovídají papíru upravenému syntetickými silikáty. Je zřejmé, že je nutno pro získání dobré optické hustoty používat speciální papír.

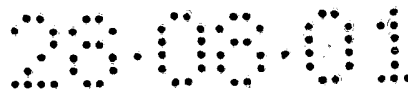
Poslední dva pokusy odpovídají papíru natíranému kompozicí podle vynálezu. Je zřejmé, že vynález umožňuje při srovnatelné hustotě tisku používat pro tisk nástřikem normální papír a nikoliv dražší speciální papír.

Lze konstatovat, že vynález je významnější pro nenatíraný papír (1,40 oproti 1,20 a 1,39 oproti 1,30) a že hodnota 1,40 dosažená podle vynálezu s normálním papírem je absolutně srovnatelná s hodnotou 1,40 získanou způsobem podle dosavadního stavu techniky pouze se speciálním papírem.

Tabulka I

Měření hustoty tisku nástřikem; experimentální výsledky jsou průměrem z 15 měření

Papír	Tisk	Nastavení	Hustota tisku B (černá)	Hustota tisku C (kyanová) modrá nazelenalá	Hustota tisku M (tmavě karmazínová)	Hustota tisku Y (žlutá)
Mühlebach Multiline Top	HP deskjet 895 Cxi	Normální papír	1,92	1,38	1,40	1,30
Mühlebach Multiline Top	Epson Stylus Color 500	Normální papír	1,74	1,50	1,28	1,20
Epson Ink Jet Papier 720 dpi	HP deskjet 895 Cxi	Papír pro tisk nástřikem HP, vysoká jasnost	1,95	1,38	1,23	1,08
Epson Ink Jet Papier 720 dpi	Epson Stylus Color 500	Papír speciálně natřený 720 dpi	1,94	1,80	1,55	1,44
Nátěr dle vynálezu	HP deskjet 895 Cxi	Normální papír	1,94	1,57	1,59	1,39
Nátěr dle vynálezu	Epson Stylus Color 500	Normální papír	1,80	1,70	1,46	1,40



## PŘÍKLAD 5

Tento příklad se týká použití uhličitanu vápenatého, upraveného nebo neupraveného, s hrubými částicemi, ale se zvětšeným specifickým povrchem, jako plnidlo papíru.

Za tím účelem se v nádobě o obsahu 10 l rozředí 0,5 kg (v přepočtu na suchý pigment) přírodního uhličitanu vápenatého typu norského mramoru s takovým granulometrickým složením, že 65 % hmotn. částic má průměr menší než 1 mikron při měření přístrojem Sédigraph 5100<sup>TM</sup> spol. Micromeritics<sup>TM</sup>, a se specifickým povrchem BET 15,5 m<sup>2</sup>/g (měřeným způsobem BET podle normy ISO 9277), ve formě disperze nebo suspenze s obsahem sušiny 75 %, s dispergačním prostředkem typu sodného polyakrylátu, potom se ještě zředí vodou a získá se suspenze s obsahem sušiny 20 % hmotn. Potom se takto vzniklá suspenze 2 hodiny za atmosférického tlaku na dně nádoby a teploty 65 ° C upravuje lehkým mícháním (s výkonem 30 l/min) pomocí kyseliny fosforečné v 20%, 30% nebo 40% (hmotn.) roztoku na 10% (hmotn.) roztok. Po dvou hodinách se suspenzí uhličitanu vápenatého nechá 1 hodinu probublávat CO<sub>2</sub>.

Plnidlo má následující vlastnosti:

Příklad 5A, 20% kyselina fosforečná

a) V případě pigmentu:

- Střední průměr zrna analyzovaný vizuálně pomocí elektronového mikroskopu: 7 mikronů
- Specifický povrch BET (měřený metodou BET dle normy ISO 9277): 38,5 m<sup>2</sup>/g.

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus (neupravené plnidlo): 113 μm při 75 g/m<sup>2</sup>.
- Testovaný vzorek: 133 μm při 75 g/m<sup>2</sup>, což při přepočtu na

tloušťku 113  $\mu\text{m}$  znamená plošnou hmotnost 63,7  $\text{g}/\text{m}^2$ .

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 113  $\mu\text{m}$ , získá se úbytek plošné hmotnosti 11,3  $\text{g}/\text{m}^2$  nebo 15,0 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

Příklad 5B, 30% kyselina fosforečná

a) V případě pigmentu:

- Střední průměr zrna analyzovaný vizuálně pomocí elektronového mikroskopu: 9 mikronů
- Specifický povrch BET (měřený metodou BET dle normy ISO 9277): 44,2  $\text{m}^2/\text{g}$ .

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus (neupravené plnidlo): 113  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .
- Testovaný vzorek: 139  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , což při přepočtu na tloušťku 113  $\mu\text{m}$  znamená plošnou hmotnost 61,0  $\text{g}/\text{m}^2$ .

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 113  $\mu\text{m}$ , získá se úbytek plošné hmotnosti 14,0  $\text{g}/\text{m}^2$  nebo 18,7 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

Příklad 5C, 40% kyselina fosforečná

a) V případě pigmentu:

- Střední průměr zrna analyzovaný vizuálně pomocí elektronového mikroskopu: 13 mikronů
- Specifický povrch BET (měřený metodou BET dle normy ISO 9277): 58,4  $\text{m}^2/\text{g}$ .

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus (neupravené plnidlo): 113  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .

- Testovaný vzorek: 152  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , což při přepočtu na tloušťku 113  $\mu\text{m}$  znamená plošnou hmotnost 55,7  $\text{g}/\text{m}^2$ .

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 113  $\mu\text{m}$ , získá se úbytek plošné hmotnosti 19,3  $\text{g}/\text{m}^2$  nebo 25,7 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

#### PŘÍKLAD 6

Tento příklad se týká kontinuálního způsobu výroby produktu podle vynálezu při použití uhličitanu vápenatého, upraveného nebo neupraveného, s hrubšími částicemi, ale se zvýšeným specifickým povrchem BET, použitého jako plnidlo papíru.

Za tím účelem se v nádrži o obsahu 3000 l zředí vodou na konečný obsah sušiny v suspenzi 10 % 100 kg (v přepočtu na suchý pigment) přírodního uhličitanu vápenatého typu norského mramoru s takovým granulometrickým složením, že 65 % hmotnostních částic má průměr méně než 1 mikron při měření přístrojem Sédigraph5100<sup>TM</sup> spol. Micromeritics<sup>TM</sup>, a se specifickým povrchem BET 15,5  $\text{m}^2/\text{g}$  (měřeným způsobem BET podle normy ISO 9277), ve formě disperze nebo suspenze s obsahem sušiny 75 % spolu s dispergačním prostředkem typu sodného polyakrylátu. Potom se takto vzniklá suspenze za atmosférického tlaku na dně nádoby a teploty 65 °C kontinuálně upravuje lehkým mícháním (s výkonem 50 l/min) ve 4 nádobách o obsahu 25 l (do každé se dávkuje 1/4 kyseliny fosforečné) pomocí kyseliny fosforečné v 10%, 20% nebo 30% (hmotn.) roztoku na asi 15% (hmotn.) roztok. Doba zdržení produktu v každé nádobě je 15 minut.

Příklad 6A, 10% kyselina fosforečná

a) V případě pigmentu:

Koncentrace suspenze: 7,8 %

- Střední průměr zrna měřený přístrojem Sédigraph 5100<sup>TM</sup> společnosti Micromeritics<sup>TM</sup>: 1,7 mikronů
- Specifický povrch BET (měřený metodou BET dle normy ISO 9277): 36,0 m<sup>2</sup>/g.

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus (neupravené plnidlo): 113  $\mu$  při 75 g/m<sup>2</sup>.
- Testovaný vzorek: 123  $\mu$ m při 75 g/m<sup>2</sup>, což při přepočtu na tloušťku 113  $\mu$ m znamená plošnou hmotnost 68,9 g/m<sup>2</sup>.

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 113  $\mu$ m, získá se úbytek plošné hmotnosti 6,1 g/m<sup>2</sup> nebo 8,1 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

Příklad 6B, 19,1% kyselina fosforečná

a) V případě pigmentu:

Koncentrace suspenze: 7,8 %

- Střední průměr zrna analyzovaný vizuálně pomocí elektronového mikroskopu: 12 mikronů
- Specifický povrch BET (měřený metodou BET dle normy ISO 9277): 49,9 m<sup>2</sup>/g.

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus (neupravené plnidlo): 113  $\mu$ m při 75 g/m<sup>2</sup>.
- Testovaný vzorek: 135  $\mu$ m při 75 g/m<sup>2</sup>, což při přepočtu na tloušťku 113  $\mu$ m znamená plošnou hmotnost 62,8 g/m<sup>2</sup>.

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 113  $\mu\text{m}$ , získá se úbytek plošné hmotnosti 12,2  $\text{g}/\text{m}^2$  nebo 16,6 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

Příklad 6 C, 30% kyselina fosforečná

a) V případě pigmentu:

Koncentrace suspenze: 17,9 %

- Střední průměr zrna analyzovaný vizuálně pomocí elektronového mikroskopu: 12 mikronů
- Specifický povrch BET (měřený metodou BET dle normy ISO 9277): 45,7  $\text{m}^2/\text{g}$ .

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus (neupravené plnidlo): 113  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .
- Testovaný vzorek: 158  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , což při přepočtu na tloušťku 113  $\mu\text{m}$  znamená plošnou hmotnost 53,6  $\text{g}/\text{m}^2$ .

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 113  $\mu\text{m}$ , získá se úbytek plošné hmotnosti 21,4  $\text{g}/\text{m}^2$  nebo 28,5 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

Příklad 6D

Tento příklad se týká kontinuálního způsobu výroby produktu podle vynálezu při použití uhličitanu vápenatého, upraveného nebo neupraveného, s hrubšími částicemi, ale se zvětšeným specifickým povrchem BET, použitého jako plnidlo papíru.

Za tím účelem se v nádrži o obsahu 3 000 l zředí vodou na konečný obsah sušiny v suspenzi 10 % hmotn. 100 kg (v přepočtu na suchý pigment) přírodního uhličitanu vápenatého typu norského mramoru s takovým granulometrickým složením,

že 65 % hmotn. částic má průměr menší než 1 mikron při měření přístrojem Sédigraph 5100<sup>TM</sup> spol. Micromeritics<sup>TM</sup>, a se specifickým povrchem BET 15,5 m<sup>2</sup>/g (měřeným způsobem BET podle normy ISO 9277), ve formě disperze nebo suspenze s obsahem sušiny 75 % spolu s dispergačním prostředkem typu sodného polyaspartátu. Potom se takto vzniklá suspenze za atmosférického tlaku na dně nádoby a teploty 65 °C kontinuálně upravuje lehkým mícháním (s výkonem 50 l/min.) ve 4 nádobách o obsahu 25 l (do každé se dávkuje 1/4 kyseliny fosforečné) s 10%, 20% nebo 30% (hmotn.) roztokem kyseliny fosforečné na asi 15% (hmotn.) roztok. Doba zdržení produktu v každé nádobě je 15 minut.

Plnidlo má tyto vlastnosti:

a) V případě pigmentu:

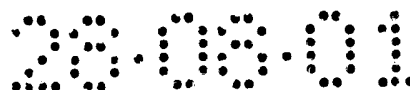
- Koncentrace suspenze: 8,9 %
- Střední průměr zrna měřený přístrojem Sédigraph 5100<sup>TM</sup> společnosti Micromeritics<sup>TM</sup>: 1,9 mikronů
- Specifický povrch BET (měřený metodou BET dle normy ISO 9277): 39,1 m<sup>2</sup>/g.

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus (neupravené plnidlo): 113 μm při 75 g/m<sup>2</sup>.
- Testovaný vzorek: 123 μm při 75 g/m<sup>2</sup>, což při přepočtu na tloušťku 113 μm znamená plošnou hmotnost 68,8 g/m<sup>2</sup>.

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 113 μm, získá se úbytek plošné hmotnosti 6,2 g/m<sup>2</sup> nebo 8,1 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.



## PŘÍKLAD 7

Tento příklad se týká použití směsi upraveného a neupraveného uhličitanu vápenatého jako plnidla v papíru.

a) Příprava upraveného pigmentu:

V nádrži o obsahu 1 l se zředí vodou 0,6 kg (v přepočtu na suchý pigment) přírodního uhličitanu vápenatého typu norského mramoru s takovým granulometrickým složením, že 65 % hmotnostních částic má průměr menší než 1 mikron při měření přístrojem Sédigraph 5100<sup>TM</sup> spol. Micromeritics<sup>TM</sup>, a se specifickým povrchem BET 8,4 m<sup>2</sup>/g (měřeným způsobem BET podle normy ISO 9277), ve formě disperze nebo suspenze s obsahem sušiny 20 %, potom se zředí vodou za vzniku suspenze o obsahu sušiny 10,2 % hmotnostních. Potom se takto vzniklá suspenze za teploty 60 °C upravuje 1 hodinu mícháním s 70% kyselinou fosforečnou na 10% (hmotn.) roztok. Po hodině se 0,5 hodiny probublává suspenzí uhličitanu vápenatého CO<sub>2</sub>.

b) Příprava směsi upraveného a neupraveného pigmentu: směs vzniká mícháním po dobu 15 minut.

Plnidla mají tyto vlastnosti:

Příklad 7A, 100 % upraveného pigmentu

a) V případě pigmentu:

- 21 % hmotnostních částic má průměr pod 1 mikron měřený přístrojem Sédigraph 5100<sup>TM</sup> společnosti Micromeritics<sup>TM</sup>,
- Specifický povrch BET (měřený metodou BET dle normy ISO 9277): 44,5 m<sup>2</sup>/g.

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus (neupravené plnidlo): 115 μm při 75 g/m<sup>2</sup>.
- Testovaný vzorek: 162 μm při 75 g/m<sup>2</sup>, což při přepočtu na tloušťku 115 μm znamená plošnou hmotnost 52,2 g/m<sup>2</sup>.

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 115  $\mu\text{m}$ , získá se úbytek plošné hmotnosti 22,7  $\text{g}/\text{m}^2$  nebo 30,3 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

Příklad 7B, 21,5 % upraveného pigmentu z příkladu 7A a 78,5 % neupraveného pigmentu:

Výsledky:

a) V případě pigmentu:

- 63 % hmotnostních částic má průměr pod 1 mikron měřený přístrojem Sédigraph 5100<sup>TM</sup> společnosti Micromeritics<sup>TM</sup>,
- Specifický povrch BET (měřený metodou BET dle normy ISO 9277): 15,5  $\text{m}^2/\text{g}$ .

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus (neupravené plnidlo): 115  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .
- Testovaný vzorek: 124  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , což při přepočtu na tloušťku 115  $\mu\text{m}$  znamená plošnou hmotnost 69,5  $\text{g}/\text{m}^2$ .

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 115  $\mu\text{m}$ , získá se úbytek plošné hmotnosti 5,5  $\text{g}/\text{m}^2$  nebo 7,3 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

Příklad 7C, 35,5 % upraveného pigmentu z příkladu 7A a 64,5 % neupraveného pigmentu

a) V případě směsi pigmentů:

- 60,0 % hmotnostních částic má průměr pod 1 mikron měřený přístrojem Sédigraph 5100<sup>TM</sup> společnosti Micromeritics<sup>TM</sup>,
- Specifický povrch BET (měřený metodou BET dle normy ISO 9277): 20,0  $\text{m}^2/\text{g}$ .

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus (neupravené plnidlo): 115  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .
- Testovaný vzorek: 130  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , což při přepočtu na tloušťku 115  $\mu\text{m}$  znamená plošnou hmotnost 66,3  $\text{g}/\text{m}^2$ .

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 115  $\mu\text{m}$ , získá se úbytek plošné hmotnosti 8,7  $\text{g}/\text{m}^2$  nebo 11,6 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

Příklad 7D, 50 % upraveného pigmentu z příkladu 7A a 50,0 % neupraveného pigmentu

a) V případě směsi pigmentů:

- 42,0 % hmotnostních částic má průměr pod 1 mikron měřený přístrojem Sédigraph 5100<sup>TM</sup> společnosti Micromeritics<sup>TM</sup>,
- Specifický povrch BET (měřený metodou BET dle normy ISO 9277): 28,0  $\text{m}^2/\text{g}$ .

b) V případě papíru:

Tloušťky jsou:

- Srovnávací vzorek, slepý pokus (neupravené plnidlo): 115  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .
- Testovaný vzorek: 137  $\mu\text{m}$  při 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , což při přepočtu na tloušťku 115  $\mu\text{m}$  znamená plošnou hmotnost 62,9  $\text{g}/\text{m}^2$ .

Je zřejmé, že když se tloušťka papíru převede na společnou hodnotu 115  $\mu\text{m}$ , získá se úbytek plošné hmotnosti 12,1  $\text{g}/\text{m}^2$  nebo 16,0 % hmotnosti papíru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

#### PŘÍKLAD 8

Tento příklad se týká použití uhličitanu vápenatého upraveného nebo neupraveného jako nátěrové hmoty.

Za tímto účelem se zředí destilovanou vodou v nádrži o obsahu 45 m<sup>3</sup> 5 tun (přepočteno na suchý pigment) uhličitanu vápenatého typu norského mramoru ve formě filtračního koláče s takovým granulometrickým složením, že 70 % částic má průměr pod 1 μm, což se určí přístrojem Sédigraph 5100 společnosti Micromeritics, na suspenzi s obsahem sušiny 25 % hmotnostních. Potom se vzniklá suspenze při 60 °C a za míchání rychlostí 200 otáček za minutu 2 hodiny upravuje roztokem fosforečné kyseliny na 10% suspenzi (hmotn.), což odpovídá 0,20 molu H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> na mol CaCO<sub>3</sub>.

Po 2 hodinách se za přetlaku 50 mbar suspenzí uhličitanu vápenatého 5 hodin probublává CO<sub>2</sub> tak aby byl objemový poměr suspenze : plynný CO<sub>2</sub> roven asi 1 : 0,15.

Po 24 hodinách skladování se suspenze vysuší rozprašováním a vytvoří se emulzní nátěrová hmota obsahující zkoušený suchý uhličitan vápenatý jako část plnidla.

Způsob přípravy nátěru:

V dispergačním zařízení o obsahu 1 m<sup>3</sup> se nátěrová hmota připraví dispergováním přísad a pigmentů mícháním rychlostí 3.000 otáček za minutu po dobu 10 minut, potom se sníží rychlost na 1.000 otáček za minutu a přidá se latex. Disperguje se dalších 10 minut.

#### Formulace nátěrové hmoty:

Formulace A, báze 18 % TiO <sub>2</sub>	kg	báze	-15 % TiO <sub>2</sub>	-30 % TiO <sub>2</sub>
Mowilith LDM 1871 ca 53%	kg	147,0	147,0	147,0
Tiona RCL-535	kg	180,0	153,0	126,0
Plnidlo	kg	0,0	27,0	54,0
OMYACARB 2-GU	kg	107,0	107,0	107,0
FINNTALC M 50	kg	50,0	50,0	50,0
OMYACARB 10-GU	kg	108,0	108,0	108,0
CALCIMATT	kg	70,0	70,0	70,0
Coatex BR 910 G, 10%	kg	48,5	48,5	48,5
Coatex P 50	kg	3,0	3,0	3,0

Mergal K 15	kg	2,0	2,0	2,0
Calgon N	kg	1,0	1,0	1,0
NaOH, 10%	kg	2,0	2,0	2,0
Byk 032	kg	3,0	3,0	3,0
Tylóza MH 30.000 YG8	kg	3,0	3,0	3,0
Deonizovaná voda	kg	275,5	275,5	275,5
Celkem		1.000	1.000	1.000
Charakteristiky formulací				
PVC	%	71,0	71,5	71,9
Hustota v pevné fázi	g/cm <sup>3</sup>	2,48	2,44	2,41
Hustota v kapalně fázi	g/cm <sup>3</sup>	1,56	1,55	1,55
Objem pevné fáze/l	ml/l	369	372	375
Objem pevné fáze/kg	ml/kg	236	239	243
Obsah pevné fáze	%	60,3	60,3	60,3
Poměr pigment/pojidlo v pevné fázi		6,61:1	6,61:1	6,61:1

Ve srovnání se srovnávacím pokusem, jímž je nátěrová hmota ve vodné emulzi s obsahem 18 % TiO<sub>2</sub>, jsou výsledky těchto nátěrových formulací:

Bělost (DIN 53140) (Srovnávací pokus)

	18 % TiO <sub>2</sub>	15,3 % TiO <sub>2</sub>	12,6 % TiO <sub>2</sub>
(Tloušťka v kapalném stavu 300 mikronů)			
Ry na bílé	90,8 %	91,1 %	91,2 %
Ry na černé	89,2 %	89,6 %	89,7 %

Opacita (ISO 2814) 98,3 % 98,4 % 98,4 %

Ry na černé/Ry na bílé x 100

Bělost a opacita srovnávacího pokusu jsou stejné jako u pokusů podle vynálezu s -15 % a -30 % pigmentu TiO<sub>2</sub>

Tloušťka filmu za sucha	104 μ	113 μ	112 μ
Hmotnost filmu za sucha	177 g/m <sup>2</sup>	166 g/m <sup>2</sup>	163 g/m <sup>2</sup>

Z tohoto pokusu je zřejmé, že při tloušťce 104 μm jako

v případě srovnávacího pokusu je plošná hmotnost filmu s uhličitanem vápenatým podle vynálezu jen  $153 \text{ g/m}^2$ , případně  $151 \text{ g/m}^2$  ve srovnání s  $177 \text{ g/m}^2$ , takže když se tloušťka nátěru převede na společnou tloušťku  $104 \mu\text{m}$ , získá se úbytek plošné hmotnosti  $24 \text{ g/m}^2$ , případně  $26 \text{ g/m}^2$  nebo  $13,5 \%$  a  $14,7 \%$  hmotnosti nátěru, což znamená významné úspory v oblasti ochrany prostředí.

## P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Vodná suspenze jednoho nebo více pigmentů, plnidel nebo minerálů, případně obsahující polymerní dispergační prostředek pro stabilizaci reologických vlastností suspenze, přičemž uvedené pigmenty umožňují snížení hmotnosti papíru při konstantním povrchu (plošné hmotnosti),  
v y z n a č u j í c í s e t í m, že:

- a) obsahuje přírodní uhličitan a reakční produkt nebo produkty uvedeného uhličitanu s plynným  $\text{CO}_2$  a reakční produkt nebo produkty uvedeného uhličitanu s jedním nebo více donory iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$  středně silných až silných a
- b) má pH měřené při  $20\text{ }^\circ\text{C}$  vyšší než 7,5.

2. Vodná suspenze podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že přírodní uhličitan je přírodní uhličitan vápenatý a výhodně mramor, kalcit, křída nebo uhličitan obsahující dolomit.

3. Vodná suspenze podle jednoho z nároků 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že silné donory iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$  se zvolí mezi kyselinou chlorovodíkovou nebo kyselinou sírovou nebo jejich směsí a tím, že donory iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$  středně silných se zvolí mezi  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , kyselinou šťavelovou a jejich směsmi.

4. Vodná suspenze podle jednoho z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že množství molů donorů iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$  středně silných až silných v poměru k množství molů  $\text{CaCO}_3$  je v úhrnu 0,1 až 2, výhodně mezi 0,25 a 1.

5. Vodná suspenze podle jednoho z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že pigment, pojídlo nebo minerál má specifický povrch BET měřený podle normy ISO 9277

mezi 5 m<sup>2</sup>/g a 200 m<sup>2</sup>/g, výhodně mezi 20 m<sup>2</sup>/g a 80 m<sup>2</sup>/g a velmi výhodně mezi 30 m<sup>2</sup>/g a 60 m<sup>2</sup>/g.

6. Vodná suspenze podle jednoho z nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že pigment, pojídlo nebo minerál mají následující charakteristiky:

- střední průměr zrna, měřený sedimentačním způsobem přístrojem Sédigraph 5100<sup>TM</sup> je mezi 50 a 0,1 μm
  - a specifický povrch BET, měřený podle normy ISO 9277 je mezi 15 a 200 m<sup>2</sup>/g,
- a přednostně se vyznačuje tím, že
- střední průměr zrna, měřený sedimentačním způsobem přístrojem Sédigraph 5100<sup>TM</sup> je mezi 25 a 0,5 μm
  - a specifický povrch BET, měřený podle normy ISO 9277 je mezi 15 a 80 m<sup>2</sup>/g,

7. Vodná suspenze podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že pigment, plnidlo nebo minerál mají následující charakteristiky:

- střední průměr zrna, měřený sedimentačním způsobem přístrojem Sédigraph 5100<sup>TM</sup> je mezi 7 a 0,7 μm
- a specifický povrch BET, měřený podle normy ISO 9277 je mezi 30 a 60 m<sup>2</sup>/g.

8. Pigment, plnidlo nebo minerál v suchém stavu, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se získá sušením vodné suspenze podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7.

9. Způsob úpravy pigmentů, plnidel nebo minerálů ve vodné suspenzi obsahující přírodní uhličitan, umožňující snížení plošné hmotnosti papíru, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se tento pigment upravuje kombinací působení jednoho nebo více donorů iontů H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> středně silných až silných a plynného CO<sub>2</sub>.

10. Způsob úpravy pigmentů, plnidel nebo minerálů ve vodné suspenzi obsahující přírodní uhličitan, umožňující snížení plošné hmotnosti papíru podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že plynný  $\text{CO}_2$  pochází z vnějšího zdroje  $\text{CO}_2$ , z recirkulovaného  $\text{CO}_2$  nebo z kontinuálního přívodu téhož donoru iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$  středně silných až silných, jako byl donor užitý při úpravě, nebo i jiného donoru iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$  středně silných až silných, nebo také z přetlakové atmosféry  $\text{CO}_2$ , výhodně mezi 0,05 barů a 5 barů.

11. Způsob úpravy pigmentů, plnidel nebo minerálů ve vodné suspenzi obsahující přírodní uhličitan, umožňující snížení plošné hmotnosti papíru podle jednoho z nároků 9 nebo 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že sestává z následujících tří etap:

a) úprava donorem nebo donory iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$  středně silných až silných

b) úprava plynným  $\text{CO}_2$  tak, aby tato úprava byla integrující částí etapy a), aby se provedla současně s etapou a) nebo aby se uskutečnila po etapě a)

c) zvýšení pH měřeného při 20 °C nad 7,5 v časovém intervalu po ukončení etap a) a b) mezi 1 hodinou a 10 hodinami, výhodně mezi 1 hodinou a 5 hodinami bez přídavku báze, nebo bezprostředně po ukončení etap a) a b) s přídavkem báze, přičemž je etapa c) poslední etapou tohoto způsobu.

12. Způsob úpravy pigmentů, plnidel nebo minerálů ve vodné suspenzi obsahující přírodní uhličitan, umožňující snížení plošné hmotnosti papíru podle nároku 11, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se etapy a) a b) mohou vícekrát opakovat.

13. Způsob úpravy pigmentů, plnidel nebo minerálů ve vodné suspenzi obsahující přírodní uhličitan umožňující snížení plošné hmotnosti papíru podle jednoho z nároků 9 až 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, že během etap úpravy a) a b) je pH měřené při 20 °C mezi 3 a 7,5 a že teplota při úpravě je mezi 5 °C a 90 °C, výhodně mezi 45 °C a 60 °C.

14. Způsob úpravy pigmentů, plnidel nebo minerálů ve vodné suspenzi obsahující přírodní uhličitan, umožňující snížení plošné hmotnosti papíru podle jednoho z nároků 9 až 13, v y z n a č u j í c í s e t í m, že objemová koncentrace plynného CO<sub>2</sub> v suspenzi je taková, že objemový poměr suspenze : plynný CO<sub>2</sub> je mezi 1 : 0,05 a 1 : 20 v etapě a) a mezi 1 : 0,05 a 1 : 1 v etapě b).

15. Způsob úpravy pigmentů, plnidel nebo minerálů ve vodné suspenzi obsahující přírodní uhličitan, umožňující snížení plošné hmotnosti papíru podle nároku 14, v y z n a č u j í c í s e t í m, že objemová koncentrace plynného CO<sub>2</sub> v suspenzi je taková, že objemový poměr suspenze : plynný CO<sub>2</sub> je mezi 1 : 0,05 a 1 : 10, přičemž je mezi 1 : 0,5 a 1 : 10 v etapě a) a mezi 1 : 0,05 a 1 : 1 v etapě b).

16. Způsob úpravy pigmentů, plnidel nebo minerálů ve vodné suspenzi obsahující přírodní uhličitan, umožňující snížení plošné hmotnosti papíru podle jednoho z nároků 9 až 15, v y z n a č u j í c í s e t í m, že etapa b) úpravy trvá 0 až 10 hodin a výhodně 2 hodiny až 6 hodin.

17. Způsob úpravy pigmentů, plnidel nebo minerálů ve vodné suspenzi obsahující přírodní uhličitan, umožňující snížení plošné hmotnosti papíru podle jednoho z nároků 9 až 16, v y z n a č u j í c í s e t í m, že pigment, plnidlo

nebo minerál obsahující přírodní uhličitan se zvolí mezi přírodním uhličitanem vápenatým nebo uhličitanem obsahujícím dolomit a jejich směsmi s mastkem a/nebo kaolinem a/nebo oxidem titaničitým  $TiO_2$ , oxidem hořečnatým  $MgO$  a dalšími minerály inertními vůči donorům iontů  $H_3O^+$  středně silnými až silnými, dobře známými v papírenském oboru.

18. Způsob úpravy pigmentů, plnidel nebo minerálů ve vodné suspenzi obsahující přírodní uhličitan vápenatý, umožňující snížení plošné hmotnosti papíru podle nároku 17, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se přírodní uhličitan vápenatý zvolí mezi mramorem, kalcitem nebo křídou.

19. Způsob úpravy pigmentů, plnidel nebo minerálů ve vodné suspenzi obsahující přírodní uhličitan, umožňující snížení plošné hmotnosti papíru podle jednoho z nároků 9 až 18, v y z n a č u j í c í s e t í m, že silné donory iontů  $H_3O^+$  se zvolí mezi kyselinou chlorovodíkovou a kyselinou sírovou a tím, že donory iontů  $H_3O^+$  středně silné se zvolí mezi  $H_2SO_3$ ,  $HSO_4^-$ ,  $H_3PO_4$  a kyselinou šťavelovou.

20. Způsob výroby vodné suspenze, v y z n a č u j í c í s e t í m, že po třech etapách úpravy podle vynálezu se použije dispergační prostředek a případně etapa opětného zahuštění.

21. Nové vodné suspenze jednoho nebo více pigmentů, plnidel nebo minerálů obsahující přírodní uhličitan a umožňující snížení plošné hmotnosti papíru, v y z n a č u j í c í s e t í m, že je tvoří suspenze získané alespoň způsobem podle kteréhokoliv z nároků 9 až 20.

22. Nové vodné suspenze jednoho nebo více pigmentů,

plnidel nebo minerálů obsahující přírodní uhličitan a umožňující snížení plošné hmotnosti papíru podle nároku 21, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se pigment, plnidlo nebo minerál obsahující přírodní uhličitan zvolí mezi přírodním uhličitanem vápenatým nebo uhličitanem obsahujícím dolomit a jejich směsmi s mastkem a/nebo kaolinem a/nebo oxidem titaničitým  $TiO_2$ , oxidem hořečnatým  $MgO$  a dalšími minerály inertními vůči donorům iontů  $H_3O^+$  středně silným až silným, dobře známými v papírenském oboru.

23. Pigment, plnidlo nebo minerál v suchém stavu, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se získá vysušením vodné suspenze podle kteréhokoliv z nároků 21 až 22.

24. Kompozice pro papírenské použití, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahují nejméně jednu vodnou suspenzi podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7 nebo 21 až 22.

25. Použití vodných suspenzí podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7 nebo 21 až 22 pro natírání papíru.

26. Použití vodných suspenzí podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7 nebo 21 až 22 jako plnidla do papíru ve hmotě.

27. Současné použití vodných suspenzí podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7 nebo 21 až 22 jako plnidla do papíru ve hmotě a nátěrové směsi a/nebo pigmentace povrchu papíru.

28. Použití vodných suspenzí podle nároku 26, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se plošná hmotnost vyrobeného papíru zmenší o 3 % až 15 %.

29. Použití vodných suspenzí podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7 nebo 21 až 22 v oboru nátěrových hmot.

30. Způsob výroby listu papíru, kartonu a podobných výrobků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje zanášku suspenze nebo kompozice podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7 nebo 21 až 22 do způsobu výroby listu na úrovni přípravy husté vlákniny nebo řídké vlákniny nebo na obou úrovních papírenského procesu, a to jednou nebo opakovaně.

31. Způsob výroby listu papíru, kartonu a podobných výrobků podle nároku 30, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje zanášku suspenze nebo kompozice podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7 nebo 21, 22 nebo 24 do recyklované bílé vody nebo do rovněž recyklovaného nátěrového výmětu.

32. Způsob výroby listu papíru, kartonu a podobných výrobků podle nároků 30 nebo 31, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se způsob aplikuje podle kteréhokoliv z nároků 9 až 20 na recyklované bílé vody nebo recyklovaný nátěrový výmět.

33. Způsob výroby listu papíru, kartonu a podobných výrobků podle kteréhokoliv z nároků 30 až 32, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se používá při výrobě papíru z celulóзовých vláken dřevného původu a to z listnáčů i jehličnanů.

34. Způsob výroby listu papíru, kartonu a podobných výrobků podle kteréhokoliv z nároků 30 až 32, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se používá při výrobě papíru z vláken, jež nepocházejí ze dřeva, ale naopak ze syntetických vláken.

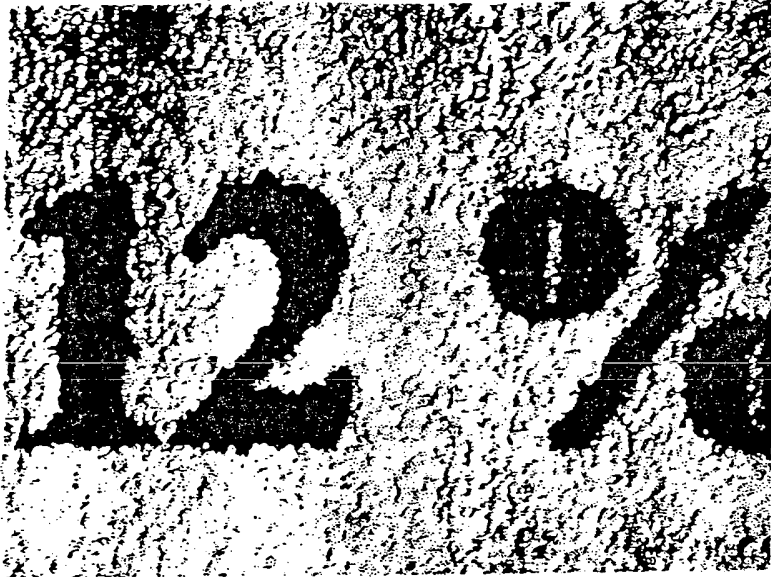
35. Papír, karton a podobné výrobky,  
v y z n a č u j í c í s e t í m, že se získávají způsobem  
podle kteréhokoliv z nároků 30 až 34.

36. Papír podle nároku 35 pro aplikaci digitálního  
tisku a zejména tisku nástřikem.

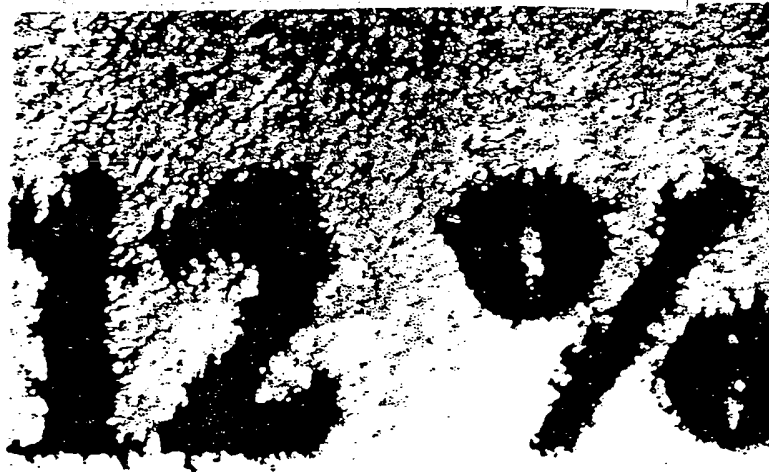
02001

7V 2001-2312

vzorek podle vynálezu (A)



vzorek podle dosavadního stavu techniky (B)



Obr. 1

3A.S. 1001. *[Signature]*