SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA

(11), (21) Číslo dokumentu:

459-2003

(22) Dátum podania prihlášky: **4. 10. 2001**

(31) Číslo prioritnej prihlášky: **60/240 635**

(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **16. 10. 2000**

(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **US**

(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **7. 10. 2003**
Vestník ÚPV SR č.: **10/2003**

(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:

(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/EP01/11454**

(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO02/33171**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[7]:

D21H 21/10,
D21H 17/68

(71) Prihlasovateľ: **CIBA SPECIALTY CHEMICALS WATER TREATMENTS LIMITED, Bradford, West Yorkshire, GB;**

(72) Pôvodca: **Chen Gordon Cheng I., Chesapeake, VA, US;**
Richardson Gary Peter, Bradford, West Yorkshire, GB;

(74) Zástupca: **Čechvalová Dagmar, Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Spôsob výroby papiera alebo kartónu**

(57) Anotácia:
Spôsob výroby papiera alebo kartónu, pri ktorom sa vytvorí celulózová suspenzia, táto suspenzia sa vločkuje a odvodní na site, pričom sa vytvorí hárok, ktorý sa potom vysuší. Suspenzia sa vločkuje použitím vločkovacieho systému tvoreného kremičitým materiálom a organickými mikročasticami, ktorých priemer v nenapučanom stave je menší než 750 nm.

SK 459-2003 A3

PP 459-2003

Spôsob výroby papiera alebo kartónu

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu výroby papiera a kartónu z celulózovej vlákniny, pri ktorom sa používa nový vločkovací systém.

Doterajší stav techniky

V priebehu výroby papiera a kartónu sa riedka celulózová vláknina odvodní na pohyblivom site (ktoré sa často označuje ako strojové drôtené pletivo), pričom sa získa hárok celulózovej vlákniny, ktorý sa potom vysuší. Je veľmi dobre známe, že sa k celulózovej suspenzii pridajú vo vode rozpustné polyméry na vyvločkovanie celulózových tuhých podielov a zlepšenie odvodňovania na pohyblivom site.

Aby sa dosiahlo zvýšenie produktivity výroby papiera, prevádzkujú sa moderné papierenské stroje pri vysokých rýchlostiach. V dôsledku zvýšených rýchlostí papierenského stroja sa veľký dôraz kládol na odvodňovacie a retenčné systémy, ktoré umožňujú zvýšenú rýchlosť odvodnenia. Je však známe, že zvýšením molekulovej hmotnosti polymérneho retenčného činidla, ktoré sa pridáva bezprostredne pred odvodňovaním, síce vedie k zvýšeniu rýchlosti odvodňovania, poškodzuje však formovanie. Je ťažké dosiahnuť optimálnu rovnováhu medzi retenciou, odvodnením, sušením a formovaním pridaním jediného polymérneho retenčného činidla, a je preto zvyčajnou praxou pridávať po sebe dva separátne materiály.

V patentovom dokumente EP-A-235 893 je poskytnutý spôsob, pri ktorom sa k celulózovej vláknine pridáva vo vode rozpustný v podstate lineárny katiónový polymér pred stupňom strihového namáhania, a následne sa celulózová vláknina vyvločkuje zavedením

bentonitu po stupni strihového namáhania. Týmto spôsobom sa dosiahne zlepšené odvodnenie, ako aj dobré formovanie a retencia. Tento spôsob, ktorý je uvedený na trh spoločnosťou Ciba Speciality Chemicals pod ochrannou známkou Hydrocol, sa úspešne prevádzkoval počas viac než desať rokov.

Neskôr sa uskutočnili rôzne pokusy spočívajúce v modifikáciách uvedeného spôsobu tým, že sa urobili drobné zmeny v jednej alebo viacerých zložkách.

Patentový dokument US-A-5 393 381 opisuje spôsob výroby papiera alebo kartónu, pri ktorom sa do suspenzie vlákien papieroviny pridá vo vode rozpustný rozvetvený katiónový polyakrylamid a bentonit. Rozvetvený katiónový polyakrylamid sa pripraví polymerizáciou v roztoku zmesi akrylamidu, katiónového monoméru, vetviaceho činidla a činidla na prenos reťazcov.

Patentový dokument US-A-5 882 525 opisuje spôsob, pri ktorom sa k disperzii suspendovaného podielu, napríklad k celulózovej vláknine na výrobu papiera, pridá katiónový rozvetvený vo vode rozpustný polymér s koeficientem rozpustnosti väčším než 30 % na uvoľnenie vody. Katiónový rozvetvený vo vode rozpustný polymér sa pripraví z rovnakých zložiek, aké sa použili v rámci patentového dokumentu US-A-5 393 381, t. j. polymerizáciou zmesi akrylamidu, katiónového monoméru, vetviaceho činidla a činidla na prenos reťazcov.

V dokumente WO-A-9829604 sa opisuje spôsob výroby papiera, pri ktorom sa k celulózovej suspenzii pridá katiónové polymérne retenčné činidlo na vytvorenie vločiek, následne sa tieto vločky mechanicky dezintegrujú a suspenzia sa opätovne vyvločkuje pridaním roztoku druhého aniónového polymérneho retenčného činidla. Týmto aniónovým polymérnym retenčným činidlom je rozvetvený polymér, ktorý je charakterizovaný tým, že má reologickú oscilačnú hodnotu tangens delta pri 0,005 Hz vyššiu než 0,7 alebo že má deionizované SLV-viskozitné číslo, ktoré je aspoň trojnásobkom vysoleného SLV-viskozitného čísla zodpovedajúceho poly-

méru získaného v neprítomnosti vetviaceho činidla. Tento spôsob poskytuje v porovnaní so spôsobmi doterajšieho stavu techniky významné zlepšenie v kombinácii retencie a formovania.

Patentový dokument EP-A-308 752 opisuje spôsob výroby papiera, pri ktorom sa k materiálu na výrobu papiera pridá nízkomolekulárny katiónový organický polymér a potom koloidná silika a vysokomolekulárny plnený akrylamidový kopolymér s molekulovou hmotnosťou aspoň rovnou 500 000. Opis uvedeného vysokomolekulárneho kopolyméru indikuje, že ide o lineárny polymér.

Patentový dokument EP-E-462 365 opisuje spôsob výroby papiera, ktorý zahŕňa pridanie k vodnej papierovine iónových organických mikročastíc, ktoré majú priemer častice v nenapučanom stave menší než 750 nm v prípade, že sú zosieťované, a menší než 60 nm v prípade, že nie sú zosieťované, sú rozpustné vo vode, majú anionicitu aspoň rovnú 1 %, ale aspoň rovnú 5 %, sú aniónové a sú použité ako jediná retenčná prísada. Týmto procesom sa má údajne dosahovať významné zvýšenie vláknovej retencie a zlepšenie odvodnenia a formovania.

Patentový dokument EP-484 617 opisuje kompozíciu obsahujúcu zosieťované aniónové alebo amfotérne organické polymérne mikročastice, ktoré majú číselný stredný priemer nenapučaných častíc menší než 0,75 µm, viskozitu roztoku aspoň 1,1 mPa, obsah zosieťovadla vyšší než 4 molárne ppm, vzťahované na monomérne jednotky, a ionicitu aspoň 5 %. Uvádza sa, že opísané polyméry sú vhodné pri širokom spektre separačných techník na oddelenie kvapalnej a tuhej fázy, a najmä na zvýšenie rýchlosti odvodnenia riedkej celulózovej vlákniny.

Stále však existuje potreba ďalšieho zlepšenia procesu výroby papiera ďalším zlepšením odvodnenia, retencie a formovania. Okrem toho tu existuje aj potreba poskytnúť účinný vločkovací systém na výrobu vysoko plneného papiera.

Podstata vynálezu

V rámci vynálezu je tak poskytnutý spôsob výroby papiera alebo kartónu zahŕňajúci vytvorenie celulózovej suspenzie, vločkovanie tejto suspenzie, odvodnenie tejto suspenzie na site na formovanie hárku a potom vysušenie hárku, ktorého podstata spočíva v tom, že sa suspenzia vločkuje použitím flokulačného systému obsahujúceho kremičitý materiál a organické mikročastice, ktoré majú priemer v nenapučanom stave menší než 750 nm.

Mikročastice sa môžu pripraviť ľubovoľnou vhodnou technikou opísanou v literatúre. Môžu sa pripraviť z monomérnej zmesi, ktorá obsahuje vo vode rozpustné etylénicky nenasýtené monoméry a ktorá sa polymerizuje ľubovoľnou vhodnou polymerizačnou technikou, ktorá poskytuje mikročastice, ktorých priemer v nenapučanom stave je menší než 750 nm. Táto monomérna zmes môže obsahovať aj zosieťovadlo. Vo všeobecnosti môže byť množstvom zosieťovacieho činidla ľubovoľné vhodné množstvo, napríklad 50 000 ppm, vyjadrené molárne. Typicky sa množstvo zosieťovadla pohybuje v rozsahu medzi 1 a 5000 molárnych ppm.

Mikročastice sa môžu pripraviť spôsobom opísaným v EP-A-484 617. Je žiaduce, aby mikročastice mali viskozitu roztoku aspoň rovnú 1,1 mPa.s a obsah zosieťovadla vyšší než 4 molárne ppm, vzťahované na monomérne jednotky. Výhodne majú mikročastice ionicitu aspoň rovnú 5,0 %. Výhodnejšie sú mikročastice aniónové.

V rámci jednej formy vynálezu sú mikročasticami mikrotelieska pripravené spôsobom opísaným v patentovom dokumente EP-462 265. Tieto mikrotelieska majú veľkosť častíc menšiu než 750 nm v prípade, že sú zosieťované, a menšiu než 60 nm v prípade, že nie sú zosieťované, a sú vo vode nerozpustné.

Výhodne majú mikročastice reologickú oscilačnú hodnotu tangens delta pri 0,005 Hz nižšiu než 0,7, vzťahované na 1,5 % hmotnostnú koncentráciu polyméru vo vode. Výhodnejšie reologická

oscilačná hodnota tangens delta je nižšia než 0,5 a zvyčajne leží v rozsahu medzi 0,1 a 0,3.

S prekvapením sa zistilo, že flokulácia celulózovej suspenzie použitím vločkovacieho systému, ktorý obsahuje kremičitý materiál a organické polymérne častice, poskytuje zlepšenie retencie, odvodnenia a formovania v porovnaní so systémom používajúcim buď samotné polymérne mikročastice alebo kremičitý materiál v neprítomnosti polymérnych mikročastíc.

Kremičitým materiálom môže byť ľubovoľný kremičitý materiál zvolený z množiny zahŕňajúcej častice na báze siliky, silikových mikrogélov, koloidnej siliky, silikasólov, silikagélov, polykremičitanov, hlinitokremičitanov, polyhlinitokremičitanov, borokremičitanov, polyborokremičitanov, zeolitov a napučanej hlinky.

Kremičitý materiál môže byť vo forme aniónového mikročasticového materiálu.

Alternatívne môže byť kremičitým materiálom katiónová silika. Je žiaduce, aby sa kremičitý materiál zvolil z množiny zahŕňajúcej siliky a polykremičitany. Silikou môže byť napríklad koloidná silika, napríklad silika, ktorá sa opisuje v patentovom dokumente WO-A-86/00100. Polykremičitanom môže byť napríklad koloidná kyselina kremičitá, ktorá sa opisuje v patentovom dokumente US-A-4 388 150.

Polykremičitany podľa vynálezu sa môžu pripraviť okyslením vodného roztoku kremičitanu alkalického kovu. Tak napríklad polykremičité mikrogély, inak známe ako silika, sa môžu pripraviť čiastočným okyslením kremičitanu alkalického kovu na hodnotu pH 8 až 9 použitím minerálnych kyselín alebo kyslých iónomeničových živíc, kyslých solí a kyslých plynov. Môže byť žiaduce ponechať čerstvo vytvorenú kyselinu polykremičitú starnúť (zrieť), aby sa umožnilo vytvorenie dostatočne trojrozmernej sieťovej štruktúry. Vo všeobecnosti je tento čas starnutia nedostatočný na to, aby kyselina polykremičitá zgélovatela. Obzvlášť výhodné kremičité

materiály zahŕňajú polyhlinitokremičitany. Týmito polyhlinitokremičitanmi môžu byť napríklad aluminované kyseliny polykremičité pripravené najskôr vytvorením mikročastíc kyseliny polykremičitej a potom spracovaním týchto častíc hlinitými soľami, ako sa to napríklad opisuje v patentovom dokumente US-A-5 171 891. Takéto polyhlinitokremičitany sú tvorené silikovými mikročasticami s hliníkom, ktorý je výhodne deponovaný na povrchu mikročastíc.

Alternatívne polyhlinitokremičitanmi môžu byť polypartikulárne polykremičité mikrogély s povrchovou plochou väčšou než 1000 m^2/g vytvorené reakciou kremičitanu alkalického kovu s kyselinou a vo vode rozpustnými hlinitými soľami, ako sa to napríklad opisuje v patentovom dokumente US-A-5 482 693. Typicky môžu mať polyhlinitokremičitany molárny pomer alumina/silika medzi 1 : 10 a 1 : 1500.

Polyhlinitokremičitany sa môžu získať okyslením vodného roztoku kremičitanu alkalického kovu na pH 9 alebo 10 použitím koncentrovanej kyseliny sírovej obsahujúcej 1,5 až 2,0 % hmotn. vo vode rozpustnej hlinitej soli, napríklad síranu hlinitého. Vodný roztok sa môže ponechať starnúť v čase dostatočnom na vytvorenie trojrozmerného mikrogélu. Typicky sa polyhlinitokremičitan ponechá starnúť počas až asi 2,5 hodiny pred zriedením vodného polykremičitanu na obsah siliky 0,5 % hmotn..

Kremičitým materiálom môže byť koloidný borokremičitan, ktorý sa napríklad opisuje v patentovom dokumente WO-A-99/16708. Tieto borokremičitany sa môžu pripraviť uvedením zriedeného vodného roztoku kremičitanu alkalického kovu do styku s katiónovou ionomeničovou živicou, pričom vznikne kyselina kremičitá, a potom vytvorením finálneho koloidného borokremičitanu zmiešaním zriedeného vodného roztoku boritanu alkalického kovu s hydroxidom alkalického kovu, pričom vznikne vodný roztok obsahujúci 0,01 až 30 % oxidu boritého, ktorý má pH v rozsahu od 7 do 10,5.

Napučateľnou hlinkou môže byť typicky napríklad hlinka ben-

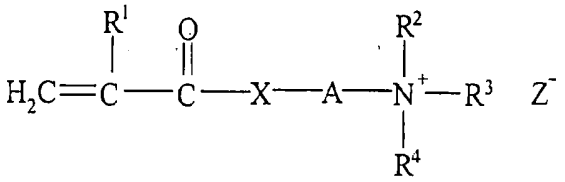
tonitového typu. Výhodné hlinky sú napučateľné vo vode a zahŕňajú hlinky, ktoré prirodzene napučiavajú vo vode alebo ktoré sa môžu modifikovať napríklad iónovou výmenou, aby sa takéto hlinky stali napučateľnými vo vode. Vhodné vo vode napučateľné hlinky neobmedzujúcim spôsobom zahŕňajú hlinky, ktoré sú často označované ako hektority, smektity, montmorillonity, nontronity, saponity, saukonity, hormity, attapulgity a sepiolity. Typické aniónové napučateľné hlinky sa opisujú v patentových dokumentoch EP-A-235 893 a EP-A-335 575.

Najvýhodnejšou hlinkou je hlinka bentonitového typu. Bentonit sa môže poskytnúť ako bentonit alkalického kovu. Bentonity sa vyskytujú v prírode buď ako bentonity alkalického kovu, ako je napríklad bentonit sodný, alebo vo forme soli kovu alkalických zemín, zvyčajne vo forme vápenatej alebo horečnatej soli. Vo všeobecnosti sa bentonity kovov alkalických zemín aktivujú spracovaním uhličitanom sodným alebo hydrogenuhličitanom sodným. Aktivovaná napučateľná bentonitová hlinka sa často dodáva do papierní vo forme suchého prášku. Alternatívne sa môže bentonit poskytnúť vo forme tekutej kaše s vysokým obsahom sušiny, napríklad s obsahom sušiny aspoň rovným 15 alebo 20 %, ktorá sa napríklad opisuje v patentových dokumentoch EP-A-485 124, WO-A-97/33040 alebo WO-A-97/33041.

Mikročastice sa môžu pripraviť vo forme mikroemulzie spôsobom, pri ktorom sa používa vodný roztok obsahujúci katiónový alebo aniónový monomér a zosieťovadlo, olej obsahujúci nasýtený uhľovodík a účinné množstvo povrchovo aktívnej látky dostatočné na získanie častíc, ktoré majú číselný stredný priemer častíc menší než asi 0,75 µm. Mikrotelieska sa získajú aj ako mikrogély použitím spôsobov opísaných v Ying Huang a kol., Makromol. Chem. 186, 273-281 (1985) alebo sa môžu komerčne získať ako mikrolatexy. Pod tu použitým pojmom „mikročastice" sa rozumejú všetky tieto konfigurácie, t. j. samotné telieska, mikrogély a mikrolatexy.

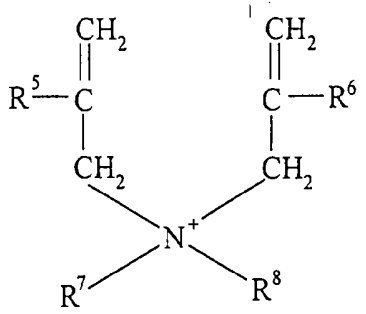
Polymerizácia vedúca k získaniu mikročastíc sa môže uskutočniť pridaním iniciátora polymerizácie alebo vystavením emulzie účinku ultrafialového žiarenia. K vodnému roztoku emulzie sa môže pridať účinné množstvo činidla na prenos reťazcov na reguláciu polymerizácie. S prekvapením sa zistilo, že zosieťované organické polymérne mikročastice majú vysokú účinnosť ako retenčné a odvodňovacie činidlá v prípade, že ich častice majú menší priemer než asi 750 nm, výhodne menší než 300 nm, a že nezosieťované organické vo vode nerozpustné polymérne mikročastice majú vysokú účinnosť v prípade, že ich veľkosť je menšia než 60 nm. Účinnosť zosieťovaných mikročastíc s veľkosťou väčšou než majú nezosieťované mikročastice sa môže pričítať malým vetvám alebo chvostom, ktoré vyčnievajú z hlavného reťazca zosieťovaného polyméru.

Katiónové mikročastice používané v rámci vynálezu zahŕňajú mikročastice pripravené polymerizáciou monomérov, ktorými sú dialyldialkylamóniumhalogenidy, akryloxyalkyltrimetylamóniumchlorid, (met)akryláty dialkylaminoalkylových zlúčenín a ich soli a kvartérne deriváty, monoméry N,N-dialkylaminoalkyl(met)akrylamidov a ich soli a kvartérne deriváty, ako napríklad N,N-dimetylaminoetylakrylamidy, (met)akrylaminopropyltrimetylamóniumchlorid a kvartérne alebo kyslé soli N,N-dimetylaminoetylakrylátu a podobne. Katiónové monoméry, ktoré sa môžu použiť v rámci vynálezu, majú nasledovný všeobecný vzorec



v ktorom R^1 znamená atóm vodíka alebo metylovú skupinu, R^2 znamená atóm vodíka alebo alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 atómy uhlíka, R^3 alebo/a R^4 znamenajú atóm vodíka, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 12 atómov uhlíka, arylovú skupinu alebo hydroxyetylovú skupinu a R^2 a R^3 alebo R^2 a R^4 môžu spoločne tvoriť

cyklickú skupinu obsahujúcu jeden alebo niekoľko heteroatómov, Z znamená konjugovanú bázu kyseliny, X znamená atóm kyslíka alebo skupinu $-NR^1$, kde R^1 má už uvedený význam, a A znamená alkylénovú skupinu obsahujúcu 1 až 12 atómov uhlíka, alebo nasledovný všeobecný vzorec



v ktorom R^5 a R^6 znamenajú atóm vodíka alebo metylovú skupinu, R^7 znamená atóm vodíka alebo alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 12 atómov uhlíka, R^8 znamená atóm vodíka, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 12 atómov uhlíka, benzylovú skupinu alebo hydroxyetylovú skupinu a Z má už uvedený význam.

Aniónovými mikročasticami, ktoré sú vhodné na použitie v rámci vynálezu, sú mikročastice získané hydrolýzou najmä akrylamidových polymérnych mikročastíc a mikročastíc pripravených polymerizáciou monomérov, ktorými sú napríklad kyselina (met)akrylová a jej soli, 2-akrylamido-2-metylpropánsulfonát, sulfoetyl-(met)akrylát, kyselina vinylsulfónová, kyselina styrénsulfónová, kyselina maleínová alebo ďalšie dikarboxylové kyseliny a ich soli alebo ich zmesi.

Neiónové monoméry vhodné na prípravu mikročastíc vo forme kopolymérov s už uvedenými aniónovými a katiónovými monomérmi alebo ich zmesami zahŕňajú (met)akrylamid, N-alkylakrylamidy, ako napríklad N-metylakrylamid, N,N-dialkylakrylamidy, ako napríklad N,N-dimetylakrylamid, metylakrylát, metylmetakrylát, akrylonitril, N-vinylmetylacetamid, N-vinylmetylformamid, vinylacetát, N-vinylpyrolidón, zmesi niektorých z predošlých zlúčenín a podobne.

Tieto etylénicky nenasýtené neiónové monoméry sa môžu kopolymerizovať, ako sa už uviedlo, na prípravu katiónových, aniónových alebo amfotérnych kopolymérov. Výhodne sa akrylamid kopolymerizuje s aniónovým alebo/a katiónovým monomérom. Katiónové alebo aniónové kopolyméry použiteľné na získanie mikročastíc obsahujú asi 0 až asi 99 hmotnostných dielov neiónového monoméru a asi 100 až asi 1 hmotnostný diel katiónového alebo aniónového monoméru, vzťahované na celkovú hmotnosť aniónového alebo katiónového a neiónového monoméru, výhodne asi 10 až 90 hmotnostných dielov neiónového monoméru a asi 10 až asi 90 hmotnostných dielov katiónového alebo aniónového monoméru, vzťahované na celkovú hmotnosť aniónového alebo katiónového a neiónového monoméru, čo znamená, že celkový iónový obsah v mikročasticiach musí byť vyšší než 1 %. Môžu sa použiť aj zmesi polymérnych mikročastíc v prípade, že celkový iónový obsah zmesi je aj v tomto prípade vyšší než 1 %. Najvýhodnejšie mikročastice obsahujú asi 20 až 80 hmotnostných dielov katiónového alebo aniónového monoméru alebo ich zmesi, vzťahované na celkovú hmotnosť aniónového alebo katiónového a neiónového monoméru.

Polymerizácia monomérov prebieha v prítomnosti polyfunkčného zosieťovadla na získanie zosieťovaných mikročastíc. Vhodné polyfunkčné zosieťovadlá zahŕňajú zlúčeniny, ktoré majú buď aspoň dve dvojité väzby, dvojitú väzbu a reaktívnu skupinu alebo dve reaktívne skupiny.

Príkladmi polyfunkčných zosieťovadiel obsahujúcich aspoň dve dvojité väzby sú N,N-metylénbisakrylamid, N,N-metylénbismetakrylamid, polyetylénglykoldiakrylát, polyetylénglykoldimetakrylát, N-vinylakrylamid, divinylbenzén, trialylamóniové soli, N-metylalylakrylamid a podobne. Polyfunkčné zosieťovadlá obsahujúce aspoň jednu dvojitú väzbu a aspoň jednu reaktívnu skupinu zahŕňajú glycidylakrylát, glycidylmetakrylát, akroleín, metylolakrylamid a podobne. Polyfunkčné zosieťovadlá obsahujúce aspoň dve reaktívne skupiny zahŕňajú dialdehydy, ako napríklad glyoxál, diepoxyzlúčeniny, epichlórhydrín a podobne.

Zosieťovadlá sa musia použiť v množstve dostatočnom na zaistenie zosieťovanej štruktúry. Výhodne sa na zaistenie dostatočného zosieťovania použijú aspoň 4 molárne ppm zosieťovadlá, vzťahované na monomérne jednotky prítomné v polyméri, pričom obzvlášť výhodný je obsah zosieťovadla pohybujúci sa od asi 4 do asi 6000 molárnych ppm, výhodne od asi 20 do asi 4000 molárnych ppm. Výhodne sa zosieťovadlo použije v množstve vyššom než 60 alebo 70 molárnych ppm. Obzvlášť výhodné množstvá zosieťovadla sú vyššie než 100 alebo 150 molárnych ppm, pričom obzvlášť sa toto množstvo pohybuje v rozsahu od 200 do 1000 molárnych ppm. Najvýhodnejšie je množstvo zosieťovadiel 350 až 750 molárnych ppm.

Polymérne mikročastice podľa vynálezu sa výhodne pripravia polymerizáciou monomérov v emulzii, ako sa to opisuje v európskej patentovej prihláške EP-484 617. Môže sa použiť aj odborníkom známa polymerizácia v mikroemulziách a inverzných emulziách. P. Speiser opísal v roku 1976 a 1977 spôsob prípravy sférických „nanočastíc", ktoré majú priemer menší než 80 nm 1) solubilizáciou monomérov, akým je napríklad akrylamid a metylénbisakrylamid, v micelách a 2) polymerizáciou monomérov [o tom pozri J. Pharm. Sa., 65 (12), 1763 (1976) a Patent US 4 021 364]. Týmto spôsobom sa pripravia tak inverzné „nanočastice" typu voda v oleji, ako aj inverzné „nanočastice" typu olej vo vode. Aj keď autor uvedený spôsob neoznačuje ako mikroemulznú polymerizáciu, obsahuje tento spôsob všetky znaky, ktoré sú bežne používané na definíciu mikroemulznej polymerizácie. Uvedené publikácie takto uvádzajú prvé príklady polymerizácie akrylamidu v mikroemulzii. Neskôr sa objavili mnohé publikácie opisujúce mikroemulznú polymerizáciu hydrofóbnych monomérov v olejovej fáze. Takto sa napríklad môžu uviesť patenty US 4 521 317 a 4 681 912; Stoffer a Bone, J. Dispersion Sci. and Tech., 1 (1), 37 (1980); Atik a Thomas, J. Am. Chem. Soc., 103 (14), 4279 (1981); a patent GB 2 161 492A.

Katiónový alebo/a aniónový emulzný polymerizačný spôsob sa

uskutočňuje tak, že 1) sa pripraví monomérna emulzia pridaním vodného roztoku monomérov k uhľovodíkovej kvapaline obsahujúcej príslušnú povrchovo aktívnu látku alebo zmes povrchovo aktívnych látok na vytvorenie inverznej monomérnej emulzie tvorenú malými vodnými kvapôčkami, ktorá keď sa polymerizuje, poskytne polymérne častice menšie než 0,75 μm dispergované v kontinuálnej fáze a 2) potom sa monomérna mikroemulzia podrobí voľne radikálovej polymerizácii.

Vodná fáza obsahuje vodnú zmes katiónového alebo/a aniónového monoméru, neiónového monoméru a zosieťovadla, ako sa už uviedlo. Táto vodná monomérna zmes môže obsahovať aj požadované konvenčné prísady. Táto zmes môže napríklad obsahovať chelatujúce činidlá na elimináciu inhibítorov polymerizácie, činidlá nastavujúce hodnotu pH, iniciátory a ďalšie konvenčné prísady.

Podstatným pre tvorbu emulzie, ktorá sa môže definovať ako napučaná transparentná a termodynamicky stabilná emulzia obsahujúca dve navzájom nerozpustné kvapaliny a povrchovo aktívnu látku a v ktorej majú micely priemer menší než 0,75 μm, je zvoliť príslušnú organickú fázu a povrchovo aktívne činidlo.

Voľba organickej fázy má výrazný vplyv na minimálnu koncentráciu povrchovo aktívnej látky nevyhnutnú na získanie inverznej emulzie. Organická fáza môže obsahovať uhľovodík alebo zmes uhľovodíkov. Na získanie nenákladných formulácií sú najvhodnejšie nasýtené uhľovodíky alebo ich zmesi. Typicky je organická fáza tvorená benzénom, toluénom, vykurovacím olejom, petrolejom, nepáchnucimi minerálnymi liehovými frakciami alebo zmesami týchto látok.

Hmotnostný pomer vodnej a uhľovodíkovej fázy je pokiaľ možno vysoký, aby sa po polymerizácii získala emulzia s vysokým obsahom polyméru. Prakticky sa tento pomer môže pohybovať napríklad od asi 0,5 : 1 do asi 3 : 1 a zvyčajne je približne 1 : 1.

Na dosiahnutie hodnoty hydrofilno-lipofilnej rovnováhy HLB

pohybujúcej sa medzi asi 8 a asi 11 sa môže použiť jedna povrchovo aktívna látka alebo viacero povrchovo aktívnych látok. Okrem príslušnej hodnoty HLB sa musí optimalizovať aj koncentrácia povrchovo aktívnych látok, t. j. koncentrácia dostatočná na vytvorenie inverznej emulzie. Príliš nízka koncentrácia povrchovo aktívnej látky vedie k inverzným emulziám v súlade s doterajším stavom techniky a príliš vysoké koncentrácie povrchovo aktívnej látky vedú k nežiaducim zvýšeným nákladom.

Typickými použiteľnými povrchovo aktívnymi látkami, okrem tých, ktoré sa už špecificky uviedli, môžu byť aniónové, katiónové alebo neiónové povrchovo aktívne látky, ktoré sa môžu zvoliť z množiny zahŕňajúcej napríklad polyoxyetylén(20)sorbitantrioleát, sorbitantrioleát, di-2-etylhexylsulfosukcinát sodný, oleamidopropyldimetylamín alebo izostearyl-2-laktát sodný.

Polymerizácia emulzie sa môže uskutočniť ľubovoľným spôsobom známym v stave techniky. Iniciácia sa môže uskutočniť použitím rôznych tepelných alebo redoxných voľnoradikálových iniciátorov zahŕňajúcich azozlúčeniny, ako napríklad azobisizobutyronitril, peroxidy, ako napríklad *terc*-butylperoxid, anorganické zlúčeniny, ako napríklad peroxodvojsíran, a redoxné systémy, ako napríklad síran železnatoamónny/peroxodvojsíran amónny. Polymerizácia sa môže uskutočniť aj použitím fotochemických radiačných procesov, ožiarením alebo použitím ionizujúceho žiarenia pochádzajúceho zo zdroja Co^{60}. Príprava vodného produktu z emulzie sa môže uskutočniť inverziou pridaním emulzie k vode, ktorá môže obsahovať dezintegračnú povrchovo aktívnu látku. Polymér sa môže prípadne získať z emulzie stripovaním alebo pridaním emulzie k rozpúšťadlu, ktoré zráža polymér, napríklad k izopropanolu, a odfiltrovaním získaného tuhého podielu, jeho vysušením a opätovným dispergovaním vo vode.

Vysokomolekulárne iónové syntetické polyméry použité v rámci vynálezu majú výhodne molekulovú hmotnosť vyššiu než 100 000, pričom ich molekulová hmotnosť sa výhodne pohybuje v rozsahu od

asi 250 000 do asi 25 000 000. Ich anionicita alebo/a kationicita sa môže pohybovať v rozsahu od 1 molárneho % do 100 molárnych %. Iónový polymér môže obsahovať aj homopolyméry alebo kopolyméry ľubovoľného z iónových monomérov, ktoré sa už uviedli v súvislosti s iónovými telieskami, pričom výhodné sú z tohto hľadiska akrylamidové kopolyméry.

Hodnota tangens delta pri 0,005 Hz sa získa použitím zariadenia Controlled Stress Rheometer prevádzkovaného v oscilačnom móde pri 1,5 % hmotn. vodného roztoku polyméru v deionizovanej vode po dvojhodinovej ekvilibračnej perióde. Použil sa prístroj Carrimed CSR 100 vybavený 6 cm akrylovým kužeľom s vrcholovým uhlom 1° 58´ a hodnotou komolosti 58 μm (ref. 5664). Použil sa objem vzorky asi 2 až 3 cm^3. Teplota sa reguluje na hodnotu 20,0 ± 0,1 °C použitím Peltierovej platne. Použil sa uhlový posun 5 x 10^{-4} radiánu pri skenovaní frekvenčného rozsahu od 0,005 Hz do 1 Hz v 12 stupňoch na logaritmickej báze. Zaznamenajú sa merania G´ a G´´ a tieto hodnoty sa použijú na výpočet hodnôt delta (G´´/G´). Hodnota tangens delta je pomer stratového (viskózneho) modulu G´´ ku skladovaciemu (elastickému) modulu G´ v danom systéme.

Pri nízkych frekvenciách (0,005 Hz) sa predpokladá, že rýchlosť deformácie vzorky je dostatočne nízka na umožnenie rozpletenia lineárnych alebo rozvetvených reťazcov. Zosieťované systémy majú permanentne zapletené reťazce a vyznačujú sa nízkou hodnotou tangens delta v širokom rozsahu frekvencií. Preto sa merania uskutočnené pri nízkych frekvenciách (napríklad 0,005 Hz) použijú na charakterizovanie polymérnych vlastností vo vodnom prostredí.

V rámci vynálezu sa môžu zložky vločkovacieho systému zlúčiť do zmesi a zaviesť spoločne ako jediná kompozícia do celulózovej suspenzie. Alternatívne sa môžu polymérne mikročastice a kremičitý materiál zaviesť do celulózovej suspenzia oddelene, ale súčasne. Výhodne sa však kremičitý materiál a polymérne mikročas-

tice zavádzajú do celulózovej suspenzia sekvenčne (postupne), pričom výhodne sa do celulózovej suspenzie zavedie kremičitý materiál a potom sa do celulózovej suspenzia zavedú polymérne mikročastice.

V rámci výhodnej formy uskutočnenia vynálezu spôsob podľa vynálezu zahŕňa pridanie dodatočného vločkovacieho materiálu do celulózovej suspenzie pred pridaním polymérnych mikročastíc a kremičitého materiálu. Toto dodatočné vločkovacie činidlo môže byť aniónové, neiónové alebo katiónové. Môže byť napríklad syntetickým alebo prírodným polymérom a môže byť vo vode rozpustným v podstate lineárnym alebo rozvetveným polymérom. Alternatívne je prvý vločkovací materiál zosieťovaným polymérom alebo zmesou zosieťovaného a vo vode rozpustného polyméru. V rámci výhodnej formy vynálezu sa polymérne mikročastice a kremičitý materiál pridajú k celulózovej suspenzii, ktorá sa predbežne spracovala katiónovým materiálom. Toto predbežné katiónové spracovanie môže byť tvorené zabudovaním katiónových materiálov do suspenzie v ľubovoľnom časovom okamihu pred pridaním polymérnych mikročastíc a kremičitého materiálu. Takto sa katiónové spracovanie môže uskutočniť bezprostredne pred pridaním polymérnych mikročastíc a kremičitého materiálu, aj keď výhodne sa katiónový materiál zavedie do suspenzie dostatočne včas, aby došlo k jeho dôkladnej distribúcii ešte pred tým, než sa pridajú polymérne mikročastice alebo kremičitý materiál. Môže byť žiaduce pridať katiónový materiál pred miesiacim, triediacim alebo čistiacim stupňom a v niektorých prípadoch pred tým, než sa zásobná suspenzia zriedi. Takisto môže byť priaznivé pridať katiónový materiál do zmiešavacej nádoby alebo dokonca do jednej alebo viacerých zložiek celulózovej suspenzie, napríklad do suspenzie výmetu alebo do suspenzia plnidla, napríklad do kaše vyzrážaného uhličitanu vápenatého.

Katiónovým materiálom môže byť ľubovoľná katiónová zložka, akou je napríklad vo vode rozpustný organický polymér alebo anorganický materiál, akým je napríklad kamenec, polyalumínium-

chlorid, trihydrát chloridu hlinitého a aluminochlórhydrát. Vo vode rozpustnými katiónovými organickými polymérmi môžu byť prírodné polyméry, ako napríklad katiónový škrob, alebo syntetické katiónové polyméry. Obzvlášť výhodné sú katiónové materiály, ktoré koagulujú alebo vločkujú celulózové vlákna a ďalšie zložky celulózovej suspenzie.

V rámci ďalšej výhodnej formy vynálezu obsahuje vločkovací systém aspoň tri vločkovacie zložky. Takto tento výhodný systém používa polymérne častice, kremičitý materiál a aspoň jedno ďalšie vločkovacie/koagulačné činidlo.

Táto ďalšia vločkovacia/koagulačná zložka sa výhodne pridáva buď pred kremičitým materiálom alebo pred polymérnymi mikročasticami. Typicky je ďalším vločkovacím činidlom prírodný alebo syntetický polymér alebo iný materiál, ktorý je schopný spôsobiť vločkovanie/koaguláciu vlákien a ostatných zložiek celulózovej suspenzie. Týmto ďalším vločkovacím/koagulačným činidlom môže byť katiónový, neiónový, aniónový alebo amfotérny prírodný alebo syntetický polymér. Môže ním byť prírodný polymér, akým je prírodný škrob, katiónový škrob, aniónový škrob alebo amfotérny škrob. Alternatívne ním môže byť ľubovoľný vo vode rozpustný syntetický polymér, ktorý má výhodne iónový charakter. Výhodne majú iónové vo vode rozpustné polyméry katiónovú alebo potenciálne katiónovú funkciu. Tak napríklad katiónový polymér môže obsahovať voľné aminoskupiny, ktoré sa stanú katiónovými skupinami po zavedení do celulózovej suspenzie, ktorá má dostatočne nízku hodnotu pH na to, aby došlo k protonizácii voľných aminoskupín. Výhodne však katiónové polyméry permanentne nesú katiónový náboj, ako je to napríklad v prípade kvartérnych amóniových skupín.

Ďalšie vločkovacie/koagulačné činidlo sa môže použiť popri už opísanom stupni predbežného katiónového spracovania. V obzvlášť výhodnom systéme je predbežné katiónové spracovanie tvorené aj použitím ďalšieho vločkovacieho/koagulačného činidla.

Takto tento výhodný spôsob zahŕňa pridanie katiónového vločkovacieho/koagulačného činidla k celulózovej suspenzii alebo k jednej alebo viacerým zložkám celulózovej suspenzie na predbežné katiónové spracovanie celulózovej suspenzie. Táto suspenzia sa potom podrobí ďalším vločkovacím stupňom zahŕňajúcim pridanie polymérnych mikročastíc a kremičitého činidla.

Katiónovým vločkovacím činidlom je vhodne vo vode rozpustný polymér, ktorý môže byť prípadne relatívne nízkomolekulárnym polymérom s relatívne vysokou kationicitou. Tak napríklad týmto polymérom môže byť homopolymér ľubovoľného vhodného etylénicky nenasýteného katiónového monoméru polymerizovaný za vzniku polyméru s vnútornou viskozitou 3 dl/g. Výhodné sú homopolyméry dialyldimetylamóniumchloridu. Nízkomolekulárnym polymérom s vysokou kationicitou môže byť adičný polymér vytvorený kondenzáciou amínov s ďalšími vhodnými difunkčnými alebo trifunkčnými zložkami. Tak sa napríklad tento polymér môže vytvoriť reakciou jedného alebo viacerých amínov zvolených z množiny zahŕňajúcej dimetylamín, trimetylamín, etyléndiamín a podobne, s epihalogénhydrínom, pričom výhodný je epichlórhydrín.

Výhodne je katiónovým vločkovacím/koagulačným činidlom polymér, ktorý sa vytvoril z vo vode rozpustného etylénicky nenasýteného katiónového monoméru alebo zmesi monomérov, pričom aspoň jeden z monomérov v zmesi je katiónovým alebo potenciálne katiónovým monomérom. Pod pojmom „vo vode rozpustný" sa tu rozumie, že monomér má rozpustnosť vo vode rovnú aspoň 5 g/100 cm^3. Katiónový monomér je výhodne zvolený z množiny zahŕňajúcej dialyldialkylamóniumchloridy a adičné soli s kyselinami alebo kvartérne amóniové soli buď dialkylaminoalkyl(met)akrylátu alebo dialkylaminoalkyl(met)akrylamidov. Katiónový monomér sa môže polymerizovať iba sám alebo kopolymerizovať s vo vode rozpustnými neiónovými, katiónovými alebo aniónovými monomérmi. Výhodne majú takéto polyméry vnútornú viskozitu rovnú aspoň 3 dl/g, napríklad až 16 alebo 18 dl/g, zvyčajne však v rozsahu 7

alebo 8 až 14 alebo 15 dl/g.

Obzvlášť výhodné katiónové polyméry zahŕňajú kopolyméry metylchloridových kvartérnych amóniových solí dimetylaminoetylakrylátu alebo metakrylátu. Vo vode rozpustným katiónovým polymérom môže byť polymér s reologickou oscilačnou hodnotou tangens delta pri 0,005 Hz vyššou než 1,1 (stanovené už opísanou metódou), napríklad polymér opísaný v súvisiacej patentovej prihláške s prioritou patentovej prihlášky US 60/164 231.

Vo vode rozpustný katiónový polymér môže mať aj mierne rozvetvenú štruktúru dosiahnutú zabudovaním malého množstva vetviaceho činidla, napríklad až 20 hmotnostných ppm. Takéto rozvetvené polyméry sa môžu pripraviť aj pridaním činidla na prenos reťazcov do monomérnej zmesi. Takéto činidlo na prenos reťazcov sa môže pridať v množstve aspoň 2 ppm, pričom sa môže pridať v množstve až 200 hmotnostných ppm. Typicky sa množstvá činidla na prenos reťazcov pohybujú v rozsahu od 10 do 50 hmotnostných ppm. Činidlom na prenos reťazcov môže byť ľubovoľná vhodná chemická látka, napríklad fosfornan sodný, 2-merkaptoetanol, kyselina jablčná alebo kyselina tioglykolová.

V prípade, že vločkovací systém obsahuje katiónový polymér, tento katiónový polymér sa pridá v množstve dostatočnom na vyvolanie vločkovania. Zvyčajne by mala byť dávka katiónového polyméru vyššia než 20 hmotnostných ppm katiónového polyméru, vzťahované na sušinu suspenzie. Výhodne sa katiónový polymér pridá v množstve aspoň rovnom 50 hmotnostným ppm, pričom sa toto množstvo výhodne pohybuje v rozsahu od 100 do 2000 hmotnostných ppm. Typicky môže dávka tohto polyméru predstavovať 150 až 600 hmotnostných ppm, najmä 200 až 400 hmotnostných ppm.

Typicky môže byť množstvo polymérnych mikročastíc aspoň 20 hmotnostných ppm, vzťahované na hmotnosť sušiny suspenzie, aj keď výhodne toto množstvo predstavuje aspoň 50 hmotnostných ppm a obzvlášť leží v rozsahu od 100 do 2000 hmotnostných ppm. Výhodnejšie sú dávky medzi 150 a 600 hmotnostnými ppm, najmä medzi

200 a 400 hmotnostnými ppm. Kremičitý materiál sa môže pridať v dávke aspoň rovnej 100 hmotnostným ppm, vzťahované na hmotnosť sušiny suspenzie. Vhodne môže byť dávka kremičitého materiálu v rozsahu od 500 do 10 000 hmotnostných ppm. Ako najúčinnejšie sa považujú dávky od 1000 do 2000 hmotnostných ppm kremičitého materiálu.

V rámci výhodnej formy vynálezu sa celulózová suspenzia vystaví mechanickému strihovému namáhaniu po pridaní aspoň jednej zo zložiek vločkovacieho systému. Takto sa v rámci výhodnej formy vynálezu aspoň jedna zložka vločkovacieho systému vmieša do celulózovej suspenzie a spôsobí vyvločkovanie suspenzie, a následne sa vyvločkovaná suspenzia podrobí mechanickému strihovému namáhaniu. Tento stupeň mechanického strihového namáhania sa môže realizovať vedením vyvločkovanej suspenzie cez jeden alebo viacero strihových stupňov zvolených z množiny zahŕňajúcej čerpací stupeň, čiriaci stupeň a miesiaci stupeň. Tak napríklad tieto strihové stupne (stupne mechanického strihového namáhania) zahŕňajú lopatkové čerpadlá a odstredivé sitá, aj keď sa môže v rámci strihového stupňa použiť aj iný prostriedok spôsobujúci strihové namáhanie suspenzie.

Mechanický strihový stupeň pôsobí na vyvločkovanú suspenziu takým spôsobom, aby dezintegroval vytvorené vločky. Pred mechanických strihovým stupňom sa môžu pridať všetky zložky vločkovacieho systému, aj keď je výhodné pridať aspoň poslednú zložku vločkovacieho systému do celulózovej suspenzie v mieste procesu, kde už v podstate nedochádza k žiadnemu strihovému namáhaniu pred odvodnením na formovanie hárku. Takto je výhodné, aby sa aspoň posledná zložka vločkovacieho systému pridala k celulózovej suspenzii, a následne sa vyvločkovaná suspenzia podrobí mechanickému strihovému namáhaniu, pri ktorom dôjde k mechanickému odbúraniu vločiek, a potom sa pridá aspoň jedna zložka vločkovacieho systému na opätovné vyvločkovanie suspenzie pred jej odvodnením.

V rámci výhodnej formy vynálezu sa k celulózovej suspenzii pridá vo vode rozpustný katiónový polymér a potom sa celulózová suspenzia podrobí mechanickému strihovému namáhaniu. Potom sa k suspenzii pridá kremičitý materiál a polymérne častice. Polymérne častice a kremičitý materiál sa môžu pridať buď vo forme predbežne zmiešanej kompozície alebo oddelene, ale súčasne, aj keď výhodne sa pridávajú sekvenčne (postupne). Takto sa môže celulózová suspenzia opätovne vyvločkovať pridaním polymérnych častíc a následným pridaním kremičitého materiálu, výhodne sa však celulózová suspenzia opätovne vyvločkuje pridaním kremičitého materiálu a následným pridaním polymérnych mikročastíc.

Prvá zložka vločkovacieho systému sa môže pridať k celulózovej suspenzii a následne sa môže vyvločkovaná suspenzia viesť cez jeden alebo viacero stupňov mechanického strihového namáhania. Druhá zložka vločkovacieho systému sa môže pridať na opätovné vyvločkovanie celulózovej suspenzia a takto opätovne vyvločkovaná celulózová suspenzia sa potom môže podrobiť ďalšiemu mechanickému strihovému namáhaniu. Opätovne vyvločkovaná suspenzia podrobená mechanickému strihovému namáhaniu sa môže takisto ďalej vyvločkovať pridaním tretej zložky vločkovacieho systému. V prípade, keď sú prídavky zložiek vločkovacieho systému oddelené stupňom mechanického strihového namáhania, je výhodné, aby sa zložka polymérnych mikročastíc pridala ako posledná zložka.

V rámci inej formy uskutočnenia vynálezu sa nemusí celulózová suspenzia vystaviť žiadnemu podstatnému mechanickému strihovému namáhaniu po pridaní niektorej zo zložiek vločkovacieho systému k celulózovej suspenzii. Kremičitý materiál, polymérne mikročastice a prípadne vo vode rozpustný katiónový polymér sa môžu zaviesť do celulózovej suspenzia po poslednom stupni mechanického strihového namáhania a pred odvodnením. V rámci tejto formy uskutočnenia vynálezu môžu byť polymérne mikročastice prvou zložkou nasledovanou buď katiónovým polymérom (v prípade, že sa použije) a potom kremičitým materiálom. Môže sa však použiť

aj iné poradie pridania uvedených zložiek.

V rámci ďalšej výhodnej formy uskutočnenia vynálezu sa poskytuje spôsob výroby papiera alebo kartónu, pri ktorom sa katiónový materiál zavedie do materiálu na výrobu papiera alebo do jeho zložiek a takto spracovaný materiál na výrobu papiera sa vedie cez aspoň jeden stupeň mechanického strihového namáhania zvolený z množiny zahŕňajúcej miesiaci stupeň, číriaci stupeň a sitový stupeň, a následne sa materiál na výrobu papiera vystaví vločkovaniu pridaním vločkovacieho systému tvoreného aniónovými polymérnymi mikročasticami a kremičitým materiálom. Ako sa už uviedlo, môžu sa aniónové polymérne častice a kremičitý materiál pridať súčasne alebo sekvenčne. V prípade, že sa pridajú sekvenčne, môže sa medzi miesta pridania týchto zložiek zaradiť stupeň mechanického strihového namáhania.

Obzvlášť výhodný spôsob používa organické mikročastice ako hlavnú zložku celého vločkovacieho systému obsahujúceho kremičitý materiál a organické mikročastice. Takto by organické mikročastice mali tvoriť viac než 50 %, výhodne viac než 55 %, z celkového vločkovacieho systému. V rámci tejto formy uskutočnenia vynálezu je veľmi žiaduce, aby sa pomer organických mikročastíc ku kremičitému materiálu pohyboval v rozsahu medzi 55 : 45 a 99 : 1, vzťahované na hmotnosť týchto materiálov. Výhodne sa pomer organických mikročastíc ku kremičitému materiálu pohybuje v rozsahu od 60 : 40 do 90 : 10, výhodnejšie v rozsahu od 65 : 35 do 80 : 20, pričom tento pomer je najmä rovný asi 75 : 25.

V rámci ďalšej formy uskutočnenia vynálezu sa poskytuje spôsob výroby papiera zo zásobnej celulózovej suspenzie obsahujúcej plnidlo. Ako plnidlo sa môže použiť ľubovoľný z tradičných materiálov. Tak napríklad plnidlom môže byť hlinka, ako napríklad kaolín, alebo ním môže byť uhličitan vápenatý, ktorým môže byť mletý uhličitan vápenatý alebo najmä zrážaný uhličitan vápenatý, alebo sa ako plnidlový materiál môže použiť oxid titaničitý.

Príklady ďalších plnidlových materiálov môžu zahŕňať aj syntetické polymérne plnidlá. Zvyčajne sa zásobné celulózové suspenzie obsahujúce výrazné množstvá plnidla ťažšie vločkujú. To platí najmä pre veľmi malú veľkosť častíc plnidla, ako je to napríklad v prípade zrážaného uhličitanu vápenatého.

Takto sa v rámci výhodnej formy vynálezu poskytuje spôsob výroby plneného papiera. Papierenská celulózová suspenzia môže obsahovať ľubovoľné vhodné množstvo plnidla. Zvyčajne celulózová suspenzia obsahuje aspoň 5 % hmotn. plnidlového materiálu. Typicky množstvo plnidlového materiálu predstavuje až 40 % hmotn., výhodne 10 až 40 % hmotn. plnidla. Takto sa v rámci tejto výhodnej formy vynálezu poskytuje spôsob výroby plneného papiera alebo kartónu, pri ktorom sa najskôr poskytne celulózová suspenzia obsahujúca plnidlo a pri ktorom sa tuhý suspenzný podiel vyvločkuje zavedením vločkovacieho systému obsahujúceho kremičitý materiál a už definované polymérne mikročastice do suspenzie.

V rámci alternatívnej formy uskutočnenia vynálezu sa poskytuje spôsob výroby papiera alebo kartónu zo zásobnej celulózovej suspenzie, ktorá v podstate neobsahuje plnidlo.

Na ilustrovanie vynálezu sa môže uviesť, že zásobná celulózová suspenzia je tvorená zmesou bielenej brezy a bielenej borovice v pomere 50 : 50 obsahujúcej 40 % hmotn., vzťahované na celkovú sušinu, zrážaného uhličitanu vápenatého. Zásobná celulózová suspenzia sa rozomelie na stupeň mletia (rýchlosť odvodňovania, Schopper-Rieglerova metóda) pred pridaním plnidla. K suspenzii sa pridá 5 kg/t, vzťahované na celkovú sušinu, katiónového škrobu (0,045 DS).

Do zásobnej celulózovej suspenzie sa primieša 500 g/t kopolyméru akrylamidu s metylchloridovou kvartérnou amóniovou soľou dimetylaminoetylakrylátu (75 : 25 hmotn./hmotn.) s vnútornou viskozitou vyššou než 11,0 dl/g a celulózová suspenzia sa potom vystaví mechanickému strihovému namáhaniu použitím mechanického

mixéru, a následne sa do zásobnej celulózovej suspenzie primieša 250 g/t polymérnych mikročastíc tvorených aniónovým kopolymérom akrylamidu s akrylátom sodným (65 : 35 hmotn./hmotn.) so 700 hmotnostnými ppm metylénbisakrylamidu pripraveným už opísanou mikroemulznou polymerizáciou. Po mechanickom strihovom namáhaní, ale bezprostredne pred pridaním polymérnych mikročastíc, sa pridá 2000 g/t vodnej koloidnej siliky.

Zistilo sa, že pri dávkach, ktoré poskytujú ekvivalentné odvodnenie alebo/a retenciu, poskytuje kombinácia mikročastíc a siliky zlepšené formovanie v porovnaní s postupmi, pri ktorých sa použije buď iba silika alebo iba mikročastice.

Na bližšie objasnenie vynálezu sa ďalej uvádza niekoľko príkladov jeho konkrétnych uskutočnení, pričom tieto príklady majú iba ilustračný charakter a nijako neobmedzujú rozsah vynálezu, ktorý je jednoznačne vymedzený definíciou patentových nárokov a obsahom opisnej časti.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Pripraví sa modelová jemná papierovina obsahujúca vláknitý podiel tvorený zmesou rovnakých podielov bielenej brezy a bielenej borovice a 40 % hmotn. zrážaného uhličitanu vápenatého (Albacar, Speciality Minerals, Inc.), vzťahované na sušinu vláknitého podielu. Táto papierovina sa použije v koncentrácii 1 %.

Použijú sa nasledovné prísady:

Katiónový polymér = vysokomolekulárny kopolymér akrylamidu s metylchloridovou kvartérnou amóniovou soľou dimetylaminoetylakrylátu (60 : 40 hmotn./hmotn.) vo forme 0,1 % roztoku.

Organické mikročastice = aniónový kopolymér akrylamidu s akrylátom sodným (65 : 35 hmotn./hmotn.) s 300 hmotnostnými ppm me-

tylénbisakrylamidu pripravený už opísanou mikroemulznou polymerizáciou a upravený vodou na 0,1 % koncentráciu polyméru.

Bentonit = komerčne dostupná bentonitová hlinka upravená deionizovanou vodou na vodnú suspenziu s obsahom sušiny 0,1 %.

Jednozložkové systémy sa vyhodnotia pridaním prísad v stanovených dávkach k 500 ml papierovinovej suspenzie v 500 ml odmernom valci a premiešaním päťnásobným ručným otočením odmerného valca predtým než sa systém prevedie do DDJ s miešadlom prevádzkovaným pri 1000 otáčkach za minútu. Po 5 sekundách sa otvorí vypúšťací kohút a po ďalších 15 sekundách sa opäť zavrie. Pri každom teste sa odoberá 250 ml filtrátu.

Dvojzložkové systémy sa vyhodnotia pridaním katiónového polyméru v množstve 250 g/t k papierovine v odmernom valci a premiešaním päťnásobným ručným otočením odmerného valca. Vyvločkovaná papierovina sa potom prevedie do strihovej nádoby a tu sa mieša počas 30 sekúnd Heidolphovým miešadlom prevádzkovaným pri 1500 otáčkach za minútu. Papierovina podrobená mechanickému strihovému namáhaniu sa potom vráti do odmerného valca, a následne sa k nej pridá požadované množstvo aniónovej zložky. Opätovne vyvločkovaná suspenzia sa potom prevedie do DDJ s miešadlom prevádzkovaným pri 1000 otáčkach za minútu, a následne sa odoberá filtrát už uvedeným spôsobom.

Trojzložkový systém sa vyhodnotí rovnakým spôsobom ako dvojzložkový systém s výnimkou spočívajúcou v tom, že sa bezprostredne po pridaní bentonitu pridajú organické mikročastice a systém sa potom premieša ručným obrátením odmerného valca.

Stanoví sa aj retenčná hodnota slepého pokusu (žiadny prídavok). V prípade stanovenia retenčnej hodnoty slepého pokusu sa papierovina pridá do DDJ s miešadlom prevádzkovaným pri 1000 otáčkach za minútu, a následne sa odoberá filtrát už uvedeným spôsobom.

Retencia pri prvom prietoku

Všetky retenčné hodnoty sú uvedené v %.

Pri slepom pokuse sa stanovila retencia 65,1 %.

Jednozložkový systém

Tabuľka 1

Dávková úroveň (g/t)	Organické mikročastice
125	61,7
250	63,7
500	66,2
750	66,9

Dvojzložkový systém

Katiónový polymér sa použil v množstve 250 g/t

Tabuľka 2

Dávková úroveň (g/t)	Organické mikročastice	Bentonit
0	62,7	62,7
125	71,5	64,1
250	74,5	66,8
500	76,2	70,8
750	78,9	72,5

Trojzložkový systém

Katiónový polymér sa použil v množstve 250 g/t; bentonit sa použil v množstve 500 g/t.

Tabuľka 3

Dávková úroveň (g/t)	Organické mikročastice
0	70,8
125	78,8
250	82,0
500	84,7
750	84,5

Výsledky uvedené v tabuľke 3 ukazujú výhodnosť použitia kombinácie kremičitého materiálu a organických mikročastíc.

Retencia plnidla

Všetky retenčné hodnoty sú uvedené v %.

Pri slepom pokuse sa stanovila retencia plnidla 31,3 %.

Jednozložkový systém

Tabuľka 4

Dávková úroveň (g/t)	Organické mikročastice
125	23,7
250	29,1
500	36,1
750	36,6

Dvojzložkový systém

Katiónový polymér sa použil v množstve 250 g/t.

Tabuľka 5

Dávková úroveň (g/t)	Organické mikročastice	Bentonit
0	26,7	26,7
125	45,7	29,1
250	51,5	35,7
500	55,3	43,2
750	60,8	46,6

Trojzložkový systém

Katiónový polymér sa použil v množstve 250 g/t; bentonit sa použil v množstve 500 g/t.

Tabuľka 6

Dávková hladina (g/t)	Organické mikročastice
0	43,2
125	60,1
250	66,9
500	72,2
750	72,2

Z výsledkov uvedených v tabuľke 6 je zrejmá výhodnosť použitia kombinácie kremičitého materiálu a organických mikročastíc, pokiaľ ide o retenciu plnidla.

Voľné odvodnenie

Výsledky voľného odvodnenia sú vyjadrené v počte sekúnd potrebnom na odobratie 600 ml filtrátu. Pri slepom pokuse sa stanovila hodnota voľného odvodnenia rovná 104 sekundám.

Jednozložkový systém

Tabuľka 7

Dávková úroveň (g/t)	Organické mikročastice
125	114
500	156
750	155

Dvojzložkový systém

Katiónový polymér sa použil v množstve 250 g/t.

Tabuľka 8

Dávková úroveň (g/t)	Organické mikročastice	Bentonit
0	78	78
125	41	52
250	39	40
500	44	31
750	46	28

Trojzložkový systém

Katiónový polymér sa použil v množstve 250 g/t; bentonit sa použil v množstve 500 g/t.

Tabuľka 9

Dávková úroveň (g/t)	Organické mikročastice
0	31
125	23
250	21
500	20
750	23

Výsledky uvedené v tabuľke 9 ukazujú výhodnosť použitia kombinácie kremičitého materiálu a organických mikročastíc.

Príklad 2

V rámci tohto príkladu sa opakujú testy retencie prvého prietoku uvedené v príklade 1 s výnimkou spočívajúcou v tom, že sa použijú organické mikročastice, ktoré sa pripravili použitím 1000 hmotnostných ppm metylénbisakrylamidu.

Retencia prvého prietoku

Všetky retenčné hodnoty sú uvedené v %.

Pri slepom pokuse sa stanovila retencia rovná 82,6 %.

Jednozložkový systém

Tabuľka 10

Dávková úroveň (g/t)	Katiónový polymér
250	86,3
500	85,8

Dvojzložkový systém

Katiónový polymér sa použil v množstve 500 g/t.

Tabuľka 11

Dávková úroveň (g/t)	Organické mikročastice	Bentonit
0	85,8	85,8
250	87,9	82,2
500	87,4	86,7

Trojzložkový systém

Katiónový polymér sa použil v množstve 500 g/t; bentonit sa použil v množstve 500 g/t.

Tabuľka 12

Dávková úroveň (g/t)	Organické mikročastice
0	86,7
125	89,7
250	88,3
500	92,3

Výsledky uvedené v tabuľke 12 ukazujú výhodnosť kombinovaného použitia kremičitého materiálu a organických mikročastíc.

Príklad 3

Pripravila sa laboratórna papierovina pre nátokovú skriňu s konzistenciou 0,64 % tvorená 50 % vlákniny z tvrdého dreva a 50 % vlákniny z mäkkého dreva a obsahujúca 30 % vyzrážaného uhličitanu vápenatého, vzťahované na hmotnosť sušiny vlákien. Použijú sa prísady, ktoré sú rovnaké ako v príklade 1 s výnimkou spočívajúcou v tom, že bentonit sa tu nahradil komerčne dostupným polyhlinitokremičitanovým mikrogélom (Particol BX).

Jednozložkový systém

Pri každom retenčnom teste sa použije 500 ml alikvót papieroviny; pri teste voľného odvodnenia sa použije 1000 ml papieroviny. V prípade jednozložkového systému sa papierovina mieša pri 1500 otáčkach za minútu počas 20 sekúnd použitím Brittovej nádoby spojenej so sitom 80M. Pridá sa katiónový polymér a po ďalších 5 sekundách strihového namáhania pri 1000 otáčkach za minútu sa odoberá 100 ml podsitovej vody cez ventil nádoby na testovanie retencie prvého prietoku.

Dvojzložkový systém

V prípade dvojzložkového systému sa katiónový polymér pridá 10 sekúnd pred pridaním mikročastíc. Particol BX alebo organické častice sa dávkujú po celkovo 20 sekundách strihového namáhania. Podsitová voda sa odoberá rovnako, ako v prípade jednozložkového systému.

Trojzložkový systém

Tretia zložka sa pridá bezprostredne po druhej zložke v každom trojzložkovom systéme.

Popolová retencia prvého prietoku sa stanoví spaľovaním suchých filtračných vložiek pri teplote 525 °C počas 4 hodín. Stanovenie voľného odvodnenia sa uskutočnilo použitím Schopper-Rieglerovho zariadenia na stanovenie voľného odvodnenia. Papierovina sa miešala pri 1000 otáčkach za minútu počas celkovo 30 sekúnd pri každom teste. Retenčné prísady sa pridali v rovnakých časových intervaloch, ako pri stanovení retencie.

Systémové zložky a dávkovanie

Jednozložkové katiónové vločkovacie činidlo sa dávkovalo v množstve 113, 226, 339, 453 a 566 g/t. Pevná dávka vločkovacieho činidla sa potom stanovila z týchto výsledkov na použitie v dvojzložkovom a trojzložkovom systéme. Každá dodatočná zložka sa

dávkovala v množstve 113, 226, 339, 453 a 566 g/t. Druhé zložky sa dávkovali v stálom množstve 339 g/t v trojzložkových systémoch. Získané výsledky sú znázornené na pripojených obr.1, obr.2 a obr.3.

Retencia prvého prietoku

Obr. 1 znázorňuje retenciu prvého prietoku pre rôzne systémy. Zložky použité v každom systéme sú uvedené v legende obrázku, pričom na osi x sa uvádza dávkovanie poslednej zložky. Obr. 1 ukazuje, že najlepší výsledok retencie prvého prietoku sa dosiahne pridaním organických mikročastíc ako poslednej zložky trojzložkového systému s mikrogélom Particol BX.

Popolová retencia prvého prietoku

Rovnaký priebeh má popolová retencia prvého prietoku zobrazená na obr. 2 pre rovnaké systémy, ktoré zahŕňajú použitie Particolu BX. Výhoda dosiahnutá v popolovej retencii sa demonštruje pridaním organických mikročastíc k systému Particolu.

Voľné odvodnenie

Obr. 3 znázorňuje účinnosť voľného odvodňovania v prípade testovaných mikročasticových systémov.

Príklad 3 demonštruje zlepšenie dosiahnuté použitím systémov zahŕňajúcich katiónový polymér, polykremičitanový mikrogél a organické mikročastice oproti dvojzložkovým systémom zahŕňajúcim katiónový polymér a buď organické mikročastice alebo polykremičitanový mikrogél.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob výroby papiera alebo kartónu zahŕňajúci vytvorenie celulózovej suspenzie, vločkovanie suspenzie, odvodnenie suspenzie na site na vytvorenie hárku a potom vysušenie hárku, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa suspenzia vločkuje použitím vločkovacieho systému obsahujúceho kremičitý materiál a organické mikročastice, ktorých priemer v nenapučanom stave je menší než 750 nm.

2. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že mikročastice majú roztokovú viskozitu aspoň 1,1 mPa.s a obsah zosieťovadla vyšší než 4 molárne ppm, vztiahnuté na monomérne jednotky.

3. Spôsob podľa nároku 1 alebo 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že mikročastice majú ionicitu aspoň 5,0 %, výhodne sú tieto mikročastice aniónové.

4. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 3, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že mikročasticami sú mikrotelieska, ktoré majú veľkosť častíc menšiu než 750 nm v prípade, že sú zosieťované, alebo menšiu než 60 nm v prípade, že sú nezosieťované a vo vode nerozpustné.

5. Spôsob podľa nárokov 1 až 4, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že mikročastice majú reologickú oscilačnú hodnotu tangens delta pri 0,005 Hz nižšiu než 0,7, vztiahnuté na 1,5 % hmotnostnú koncentráciu polyméru vo vode.

6. Spôsob podľa nároku 5, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že hodnota tangens delta je nižšia než 0,5, výhodne v rozsahu od 0,1 do 0,3.

7. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 6, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že materiál zahŕňajúci kremičitý materiál je zvolený z množiny zahŕňajúcej častice na báze siliky, silikové mikrogély, koloidnú siliku, silikasóly, silikagély, polykremičitany, katiónovú siliku, hlinitokremičitany, polyhlinitokremičitany, borokremičitany, polyborokremičitany, zeolity a napučateľné hlinky.

8. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 7, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že kremičitým materiálom je aniónový mikročasticový materiál.

9. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 8, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že kremičitým materiálom je hlinka bentonitového typu.

10. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 9, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že kremičitý materiál je zvolený z množiny zahŕňajúcej hektorit, smektity, montmorillonity, nontronity, saponity, saukonity, hormity, attapulgity a sepiolity.

11. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 10, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zložky vločkovacieho systému sa zavedú do celulózovej suspenzie postupne.

12. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 11, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že do celulózovej suspenzie sa zavedie kremičitý materiál a potom sa do suspenzie zavedú polymérne mikročastice.

13. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 12, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že do celulózovej suspenzie sa zavedú polymérne mikročastice a potom sa do suspenzie zavedie kremičitý materiál.

14. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 13, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa celulózová suspenzia spracuje zavedením ďalšieho vločkovacieho materiálu do suspenzie pred zavedením polymérnych mikročastíc a kremičitého materiálu.

15. Spôsob podľa nároku 14, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že ďalším vločkovacím materiálom je katiónový materiál zvolený z množiny zahŕňajúcej vo vode rozpustné katiónové organické polyméry a anorganické materiály, ako sú kamenec, polyalumíniumchlorid, trihydrát chloridu hlinitého a alumíniumchlórhydrát.

16. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 16, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že vločkovací systém ďalej obsahuje aspoň jedno ďalšie vločkovacie/koagulačné činidlo.

17. Spôsob podľa nároku 16, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že vločkovacím/koagulačným činidlom je vo vode rozpustný polymér, výhodne vo vode rozpustný katiónový polymér.

18. Spôsob podľa nárokov 15 alebo 17, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že katiónový polymér je vytvorený z vo vode rozpustného etylénicky nenasýteného monoméru alebo vo vode rozpustnej zmesi etylénicky nenasýtených monomérov obsahujúcej aspoň jeden katiónový monomér.

19. Spôsob podľa nároku 15, 17 alebo 18, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že katiónovým polymérom je rozvetvený katiónový polymér, ktorý má intrinzickú viskozitu vyššiu než 3 dl/g a reologickú oscilačnú hodnotu tangens delta pri 0,005 Hz vyššiu než 0,7.

20. Spôsob podľa nároku 15 alebo ktoréhokoľvek z nárokov 17 až 19, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že katiónový polymér má intrinzickú viskozitu vyššiu než 3 dl/g a reologickú oscilačnú

hodnotu tangens delta pri 0,005 Hz vyššiu než 1,1.

21. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 20, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že suspenzia sa po pridaní aspoň jednej zo zložiek vločkovacieho systému podrobí mechanickému strihovému namáhaniu.

22. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 22, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že suspenzia sa najskôr vyvločkuje zavedením katiónového polyméru, potom sa suspenzia prípadne podrobí mechanickému strihovému namáhaniu a potom sa opätovne vyvločkuje zavedením polymérnych mikročastíc a kremičitého materiálu.

23. Spôsob podľa nároku 22, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa celulózová suspenzia opätovne vyvločkuje zavedením kremičitého materiálu a potom polymérnych mikročastíc.

24. Spôsob podľa nároku 23, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa celulózová suspenzia opätovne vyvločkuje zavedením polymérnych mikročastíc a potom kremičitého materiálu.

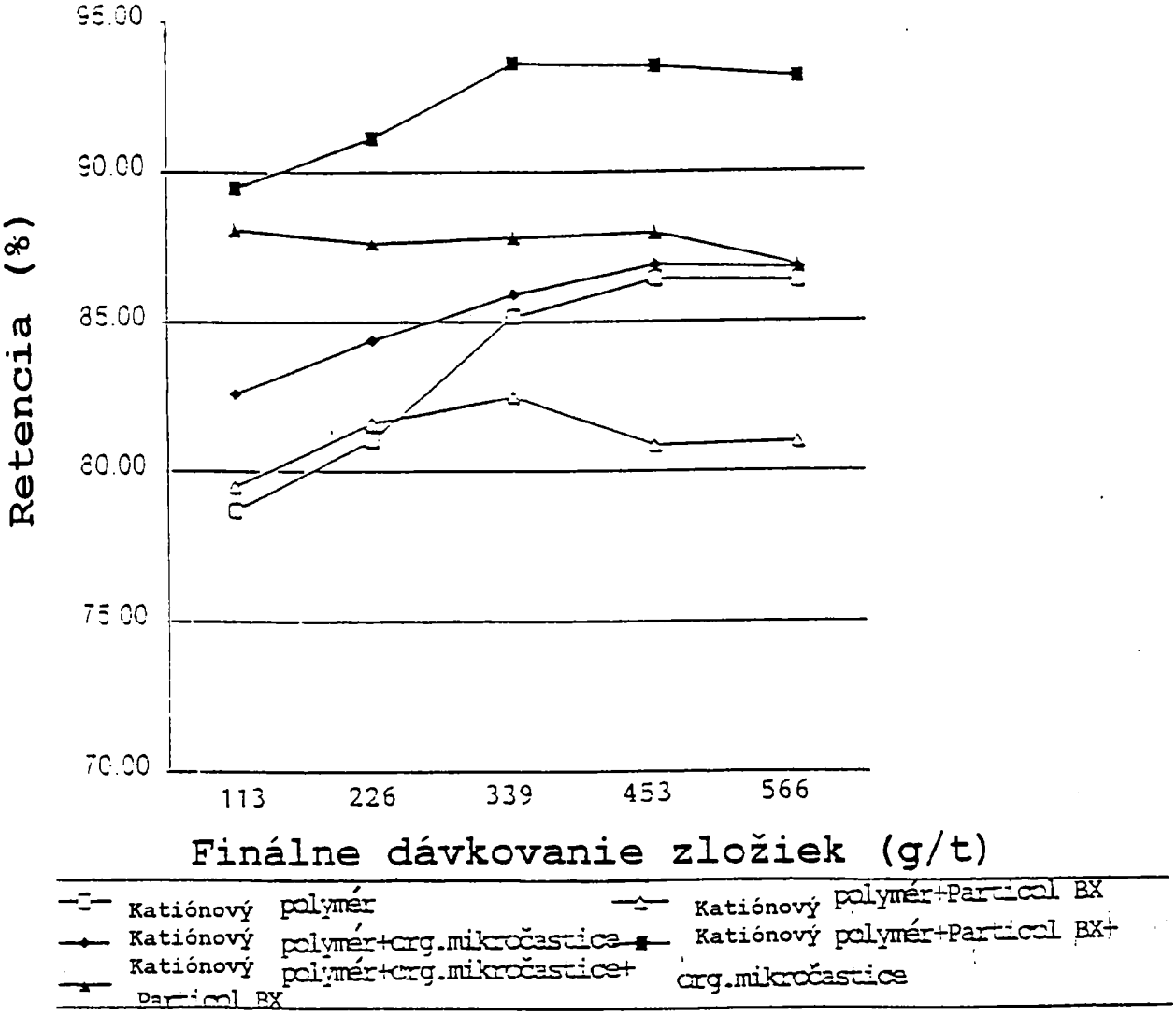
25. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 24, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že celulózová suspenzia obsahuje plnidlo.

26. Spôsob podľa nároku 25, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že celulózová suspenzia obsahuje plnidlo v množstve až do 40 % hmotn., vztiahnuté na hmotnosť sušiny suspenzie.

27. Spôsob podľa nároku 25 alebo 26, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že materiál plnidla je zvolený z množiny zahŕňajúcej vyzrážaný uhličitan vápenatý, mletý uhličitan vápenatý, hlinku, najmä kaolín, a oxid titaničitý.

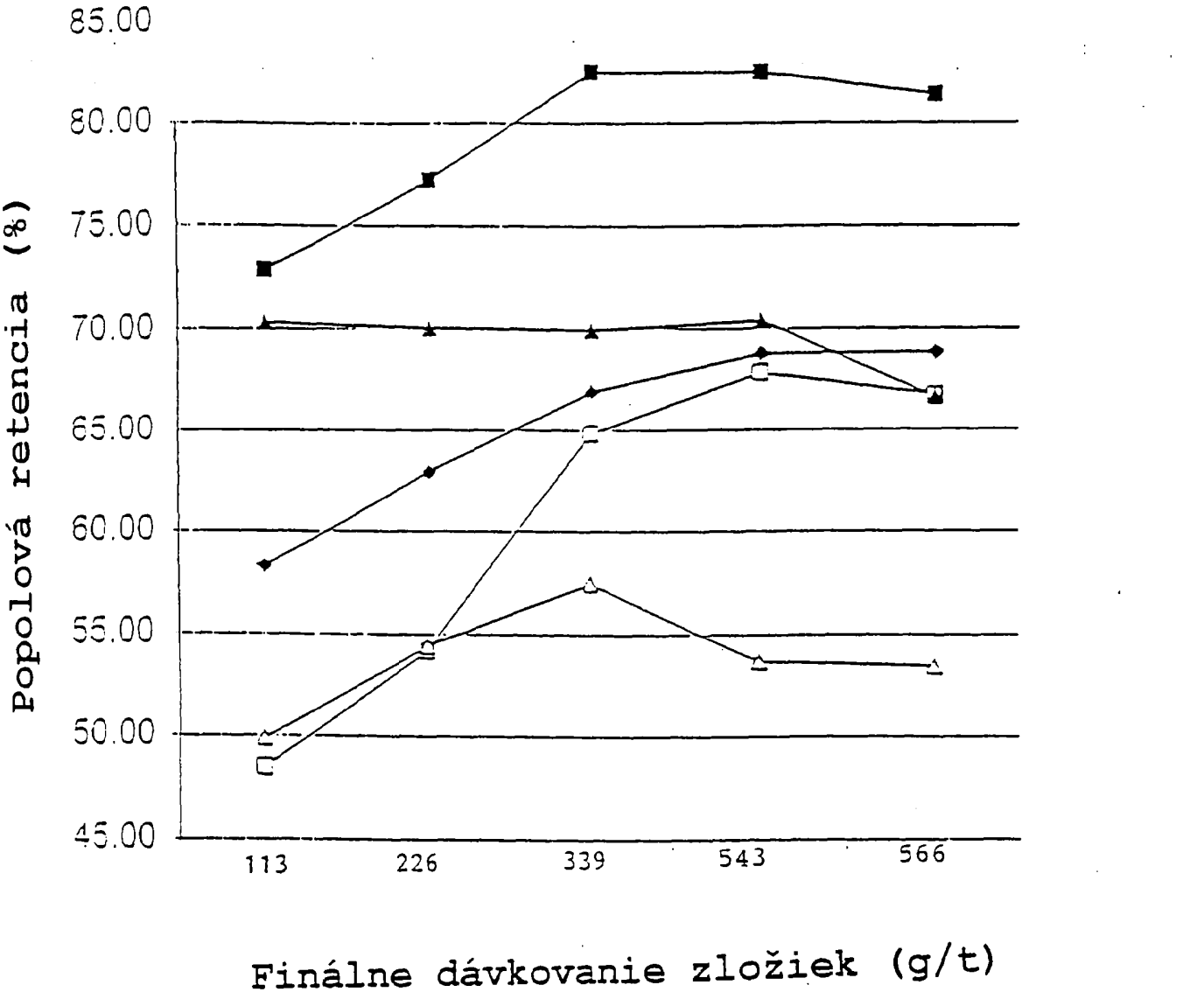
28. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 24, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že celulózová suspenzia v podstate neobsahuje plnidlo.

Trojzložkový systém s mikročasticami
Retencia prvého prietoku



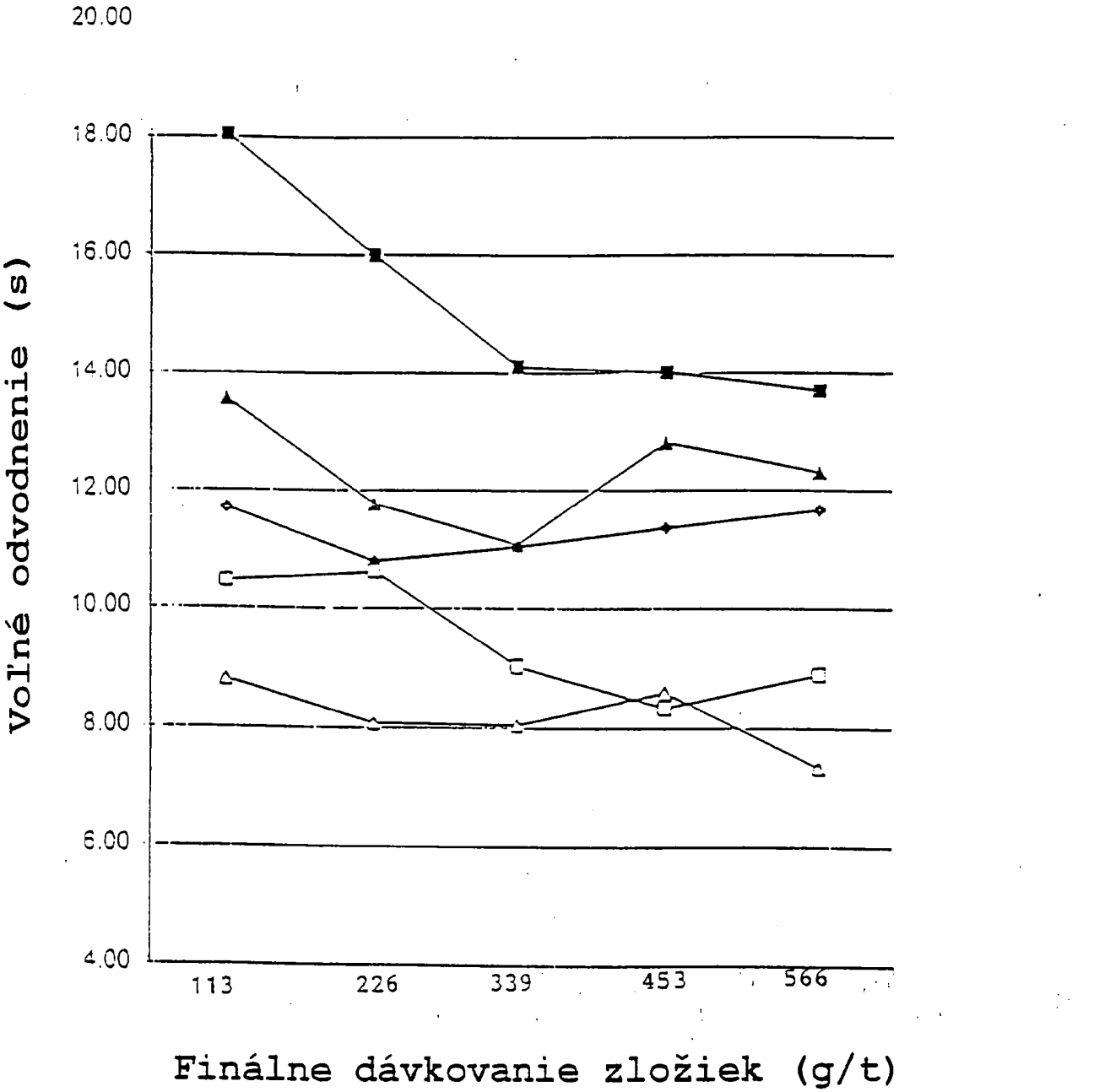
OBR.1

Trojzložkový systém s mikročasticami
Popolová retencia prvého prietoku



OBR.2

Trojzložkový systém s mikročasticami
Voľné odvodnenie



OBR.3