

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2015-122

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

D21H 17/67 (2006.01)

D21H 21/36 (2006.01)

D21H 19/38 (2006.01)

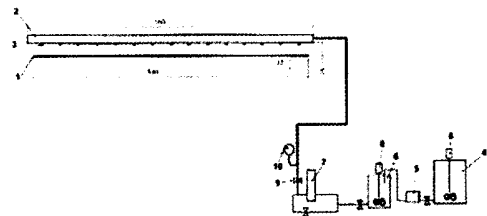
(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

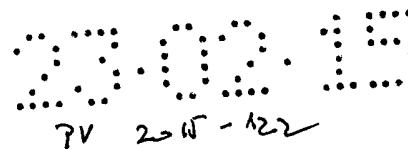
(22) Přihlášeno: **11.09.2012**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **03.08.2012**
(32) Číslo prioritní přihlášky: **2012 P.400 244**
(32) Země priority: **PL**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **19.08.2015**
(Věstník č. 33/2015)
(86) PCT číslo: **PCT/PL2012/000089**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2014/021725**

- (71) Přihlašovatel:
APIS spółka z ograniczona odpowiedzialnoscia,
Chodecz 87-860, PL
- (72) Původce:
Henryk Andrzej Fijalkowski, Chodecz 87-860, PL
Piotr Bloch, Ostroleka 07-417, PL
- (74) Zástupce:
INVENTIA s. r. o., RNDr. Kateřina Hartvichová,
Na Bělidle 3, 150 00 Praha 5



- (54) Název přihlášky vynálezu:
**Způsob výroby papíru s biostatickými
vlastnostmi a zařízení pro provádění tohoto
způsobu**

- (57) Anotace:
Předkládané řešení se týká způsobu výroby papíru pro výrobu lepenky nebo samotné lepenky s biostatickými vlastnostmi na bázi suspenzí recyklovaného papíru nebo odpadního papíru, v němž se z recyklovaného papíru připraví v systému přípravy odpadního papíru suspenze rozmělněného odpadního papíru. Tato suspenze se následně mele, odstraní se nečistoty, následně se odvodní na sítu. Z takto vzniklé hmoty se vytvoří jedno – nebo vícevrstvý pás papíru nebo lepenky. Pás se dále podrobí vstupnímu sušení, povrchovému zalepení a konečnému dosušení. Způsob se vyznačuje tím, že na papírový pás se v průběhu sušení nanese vodná suspenze TiO_2 o koncentraci ne vyšší než 1 %, a vytvoří se tak povlak s biocidními vlastnostmi. Řešení dále poskytuje zařízení podle vynálezu, které se skládá z linky přípravy odpadního papíru, která je vybavena rozvlákňovačem, mlýny, čerpadly, třídíči, a z papírenského stroje, jehož součástí jsou: sušící válce, síto, lisy a navijeka.



Způsob výroby papíru s biostatickými vlastnostmi a zařízení pro provádění tohoto způsobu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby papíru používaného pro výrobu lepenky nebo samotné lepenky na bázi odpadního papíru či směsi odpadního papíru a celulózy. Papír a lepenka získané tímto způsobem jsou určeny k výrobě lepenkových obalů, zejména kartónů. Z důvodu technologického procesu výroby s použitím velmi horkých médií při sušení papírových pásů je získaný papír k výrobě lepenky nebo lepenka samotná čistým, sterilním produktem, připraveným ke zpracování na koncové produkty, jako je například lepenkový obal. Když vyjde z výroby, je výrobek sterilní, ale během dalšího zpracování a každodenního používání není žádným způsobem zabezpečený před růstem bakterií a mikroorganismů na svém povrchu či ve své struktuře. To je důležité zejména tehdy, když je koncový výrobek používán např. k balení potravinářských produktů, které musí být přepravovány a uchovávány v prostředí bez mikroorganismů.

Dosavadní stav techniky

V polské patentové přihlášce č. P.389158 je popsána lepenka s biocidními vlastnostmi vyrobená z vrstev papíru vyznačující se tím, že obsahuje antimikrobiální oblast o tloušťce ne více než 3 mm, která obsahuje antibakteriální složky, jako jsou nanočástice stříbra Ag^0 a/nebo ionty Cu^{+1} a/nebo ionty Zn^{2+} . V jednom provedení je také popsán způsob získávání lepenky s biocidními vlastnostmi vyráběné z vrstev papíru. Při tomto způsobu se povrchová vrstva ošetří mikroemulzí typu voda v oleji, jejíž dispergovanou fází je voda, a mikroemulze obsahuje antibakteriální prostředek v podobě iontů Ag^{+} a/nebo iontů Cu^{2+} a/nebo iontů Zn^{2+} v množství od 5 do 2500 mg/kg preparátu. Kontinuální fází tvoří cyklohexan a/nebo dodekan a/nebo heptan a/nebo dekan a/nebo oktan v množství alespoň 95% hmotnosti preparátu. Mikroemulze obsahuje stabilizátory v množství do 10 % hmotnosti, jako např. surfaktanty s HLB od 3 do 6 jako je bis-(2-ethylhexyl)sulfojantaran sodný a/nebo polyethylenglykol-p-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenyl-ether a/nebo monooleát sorbitanu a/nebo monosterarát sorbitanu a/nebo ko-surfaktanty jako je isopropanol a/nebo hexanol a/nebo n-butanol a/nebo

n-oktanol.

V polské přihlášce vynálezu č. P.391295 je popsán způsob výroby antibakteriálního papíru a zařízení k výrobě antibakteriálního papíru určeného zejména k výrobě hygienického papíru. Postup výroby hygienického papíru na bázi čisté celulózy, odpadního papíru nebo jejich směsi spočívá v tom, že pás papíru o gramáži v rozsahu 12 až 45 g/m² procházející procesem sušení na sušícím válci (s rychlostí 300 - 2000 m/min) je vystaven rovnoměrnému proudu roztoku nanočástic stříbra o koncentraci vyšší než 5 ppm a následně je navíjen na kotouč.

V současné době je používán i TiO₂, nejčastěji ve formě prášků, roztoků nebo koloidních vrstev na různých minerálních podkladech, např. na skle nebo kovu (Chen, X., Mao, S.S., 2007, Chemical Reviews, 107, 2891-2959), což značně omezuje možnosti jeho uplatnění. Současné technologie uvádí také používání oxidu titaničitého v ochranných nátěrech na polymery. Takové nátěry dodávají výrobkům z polymerů fotokatalytické, samočisticí a baktericidní vlastnosti.

Překážkou pro zavádění řešení, která pracují s obsahem antibakteriálních složek jako jsou nanočástice stříbra Ag⁰ a/nebo ionty Cu⁺¹ a/nebo ionty Zn²⁺, jsou vysoké náklady na výrobu konečného produktu, zejména lepenky na bázi papíru s požadovanou gramáží v rozsahu 80 až 160 g/m². Cílem řešení podle vynálezu je vypracování technologie, kterou bude možné s ohledem na nižší ceny výchozích látek široce využívat v papírenském průmyslu.

Podstata vynálezu

Způsob výroby papíru pro výrobu lepenky nebo lepenky s biostatickými vlastnostmi na bázi směsí recyklovaného papíru nebo odpadního papíru podle vynálezu, v němž se ze surového odpadního papíru v systému přípravy odpadního papíru připraví suspenze rozmělněného recyklovaného papíru nebo odpadního papíru, která prochází mletím, procesem odstranění nečistot, následně se odvodní na sítu a z takto vzniklé hmoty se vytváří jedno - nebo vícevrstvý pás papíru nebo lepenky, který se dále podrobí vstupnímu sušení, povrchovému zalepení a v konečné fázi celkovému vysušení, přičemž se na pás papíru nebo lepenky, procházející procesem sušení, nanese vodná suspenze TiO₂ o koncentraci ne vyšší než 1% a následně po celkovém vysušení se pás navine na kotouč.

S výhodou se nanášení TiO₂ provádí formou rovnoměrného rozprašování. Výhodný poměr anatasové a rutilové krystalové struktury v TiO₂ je 70:30.

Zejména výhodné je rozprašování vodné suspenze TiO_2 prováděné během technologického procesu ve fázi posledních sušicích válců, na alespoň jeden povrch papíru pro výrobu lepenky nebo lepenky, s použitím minimálního množství vody za účelem co nejrychlejšího odpaření roztoku z horkého pásu. Je vhodné, když je rychlost dávkování suspenze synchronizována s rychlostí papírenského stroje.

Dalším předmětem vynálezu je zařízení pro výrobu papíru k výrobě lepenky, které se skládá z linky přípravy odpadního papíru, která je vybavena rozvlákňovačem, mlýny, čerpadly, třídíči, a z papírenského stroje, jehož součástí jsou: plnicí hrdlo, síto, lisy, sušící válce a navíječka, které se podle vynálezu vyznačuje tím, že je vybaveno soustavou pro míchání a nanášení vodné suspenze TiO_2 .

S výhodou míchací a nanášecí soustava obsahuje dávkovací a čerpací zařízení vybavené nádobou s lopatkovým míchadlem a vibrační rozstříkovací trubicí se soustavou vějířových trysek, které rozprašují suspenzi ve formě mlhy po povrchu pásu papíru (nebo lepenky).

Vynález umožňuje nanášet částice TiO_2 na plochu značné velikosti, jakou je pás papíru k výrobě lepenky nebo pás lepenky, což umožňuje získat papír pro výrobu lepenky nebo lepenku s biostatickými vlastnostmi (v přítomnosti viditelného světla uvolňuje oxid titaničitý reaktivní formy kyslíku, které mají silně antibakteriální účinky). Tím zároveň zajistí výrobu meziprojektu s lepšími vlastnostmi pro pozdější zpracování na kartony s baktericidní funkcí, která chrání obal proti růstu bakterií, virů a mikroorganismů, zejména v případě, že je obal používán v místech výjimečně náchylných na kontaminaci povrchů.

Pro snazší porozumění vynálezu je níže uveden příklad provedení vynálezu. Připojené výkresy poskytují lepší vysvětlení vynálezu, když:

Obrázek 1 ukazuje graf antibakteriálního účinku TiO_2 v koncentraci $0,8 \text{ g/m}^2$ a 1 g/m^2 na *Escherichia coli* -ATCC25922- výsledek uveden v %,

Obrázek 2 ukazuje graf antibakteriálního účinku TiO_2 v koncentraci $0,8 \text{ g/m}^2$ a 1 g/m^2 na *Staphylococcus aureus* - ATCC25923 - výsledek uveden v %,

Obrázek 3 schematicky zobrazuje zařízení pro výrobu biostatického papíru k produkci lepenky nebo biostatické lepenky.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Byly provedeny experimenty dokládající antibakteriální účinky papírových kartónů pokrytých povlakem obsahujícím dvě různé koncentrace oxidu titaničitého, 0,8 g/m² a 1 g/m². Pro experimenty byly vybrány následující bakterie: *Staphylococcus aureus* - ATCC25923 (představitel grampozitivních bakterií) a *Escherichia coli* - ATCC25922 (představitel gramnegativních bakterií).

Staphylococcus aureus je jednou z hlavních složek flory lidské ústní dutiny, nosu a kůže, zatímco tyčinky *E.coli* jsou typickým představitelem flory trávicího traktu všech savců.

Tyto bakterie kolonizují (i v nízkých populacích) lidské dlaně a mohou způsobit kontaminaci mnoha povrchů včetně obalů kosmetiky, léků, hygienických prostředků atp.

Jako materiál pro pokus byly použity dva papírové kartóny pokryté povlakem s obsahem dvou různých koncentrací oxidu titaničitého, 0,8 g/m² a 1 g/m², kartón bez povlaku byl použit jako kontrola.

Následně byly kartóny rozřezány na čtverce o rozměrech 2 cm/2 cm, činnost řezání byla prováděna ve sterilním prostředí (tj. pod laminárním prouděním vzduchu za použití sterilních nůžek). Čtverce byly umístěny do skleněných Petriho misek (po 4 čtvercích na 1 misku - Obr. 1), dále bylo na jejich horní stranu, obsahující TiO₂, nanášeno po 500 µl fyziologického roztoku s obsahem dané suspenze zkoumaných bakteriálních kmenů (proces přípravy bakteriálních kmenů uveden níže). Vše bylo důkladně rozetřeno po horní ploše zkoumaných čtverců, následně byly misky s otevřeným víčkem umístěny na okenním parapetu a ponechány v pokojové teplotě 4, 8 a 24 hodin. Po uplynutí určené doby (tj. po 4, 8 a 24 hodinách) byly kartóny opět ponořeny do 5 ml fyziologického roztoku. Vše bylo důkladně vytřepáváno 2 min, následně prostřednictvím desetinných ředění kvantitativně aplikováno na odpovídající pevná růstová média, tj. Mac Conkey (Biocorp) a Columbia agar s přídavkem 5% beraní krve (Biocorp). Byly spočítány bakterie, které se vyvinuly po 24 hodinách na pevném médiu, výsledek je uváděn v jednotkách tvořících kolonii v přepočtu na 1 ml (cfu/ml). Dosažené výsledky jsou uvedeny v Tabulce 1 a na Obr. 1 a Obr. 2.

Tabulka 1. Antibakteriální působení TiO₂ v koncentraci 0,8 g/m² a 1 g/m² na bakteriální kmeny *Staphylococcus aureus*-ATCC25923 a *Escherichia coli*-ATCC25922.

	Čistý kartón [cfu/ml]				Kartón n-TiO ₂ 0,8 g/m ² [cfu/ml]				Kartón P/25 1 g/m ² [cfu/ml]			
	0h	4h	8h	24h	0h	4h	8h	24h	0h	4h	8h	24h
<i>Escherichia coli</i>	4x10 ⁴	1x10 ⁴	1*10 ⁴	7x10 ³	4x10 ⁴	6,8x10 ³	1,2x10 ³	2x10 ²	4x10 ⁴	8x10 ³	2,2x10 ³	1,2x10 ²
<i>Staphylococcus aureus</i>	1x10 ³	1,4x10 ²	1x10 ²	3x10 ¹	1x10 ³	4x10 ¹	0	0	1x10 ³	2x10 ¹	0	0

Zařízení podle vynálezu zaručuje rovnoměrné rozprostření částic TiO_2 ve struktuře pásu papíru, čímž umožňuje získat papír pro výrobu lepenky nebo lepenku, jejichž povrch má náležitě biostatické vlastnosti, které chrání před rozmnožováním bakterií, virů a mikroorganismů.

Příklad 2

Způsob přípravy papíru pro výrobu lepenky nebo lepenky na bázi směsi recyklovaného papíru nebo odpadního papíru podle vynálezu spočívá v tom, že ze surového odpadního papíru se v systému přípravy odpadního papíru připraví suspenze rozmělněné masy papíru, která dále prochází mletím, procesem odstranění nečistot, následně se odvodní na sítu a z takto vzniklé hmoty se vytváří jedno - nebo vícevrstvý pás papíru, který se dále podrobí vstupnímu sušení, povrchovému zalepení a v konečné fázi celkovému vysušení.

Proces je schematicky znázorněn na Obr. 3, kde je pás papíru 1 k výrobě lepenky s gramáží okolo 100 g/m^2 procházející procesem sušení na sušících válcích vystaven rovnoměrnému rozprašování suspenze ve formě směsi TiO_2 o koncentraci 1% a vody, kde TiO_2 má krystalickou strukturu anatasu a rutilu v poměru 70:30. Následně je pás po kompletním vysušení navíjen na kotouč.

Rozprašování vodné suspenze TiO_2 se provádí během technologického procesu na posledních sušících válcích na alespoň jenom povrchu papíru pro výrobu lepenky s použitím minimálního množství vody za účelem co nejrychlejšího odpaření z horkého pásu. Množství dávkované suspenze je synchronizováno s rychlostí papírenského stroje.

Zařízení pro výrobu biostatického papíru pro výrobu lepenky se skládá z linky přípravy odpadního papíru a z papírenského stroje. V soustavě přípravy odpadního papíru se nachází takové přístroje jako je rozvlákňovač, mlýny, čerpadla, třídíče, jejichž úlohou je rozvláknit sběrný papír, odstranit z něj nečistoty a připravit vlákna pro vytvoření stejnorodé papírenské hmoty odpovídajících parametrů. Připravená hmota je v odpovídající koncentraci podávána na papírenský stroj. Přes plnicí hrdlo je hmota nalévána na sítu, kde probíhá formování pásu papíru a zároveň vstupní odvodnění. Po vstupním odvodnění je pás papíru 1 dále odvodňován na dvou lisech. Dále začíná proces sušení na několika sušících válcích. Po 20-tém válci je zabudován zalepovací lis, jehož úlohou je nanést na pás papíru povlak, který zalepí jeho povrch. Následně je pás papíru 1 s povlakem předáván na další sušící válce, kde je z pásu dále odpařována voda. Nahřáté sušící válce dmýchají horký vzduch, který dosušuje pás papíru až

do požadovaného stupně. Na úrovni posledních sušících válců je pás papíru vystaven proudů suspenze TiO_2 . TiO_2 suspenze je směs vody a TiO_2 o koncentraci ne větší než 1%. TiO_2 má krystalickou strukturu anatasu a rutilu v poměru 70:30. Směs je náležitě připravena v míchací a nanášecí soustavě.

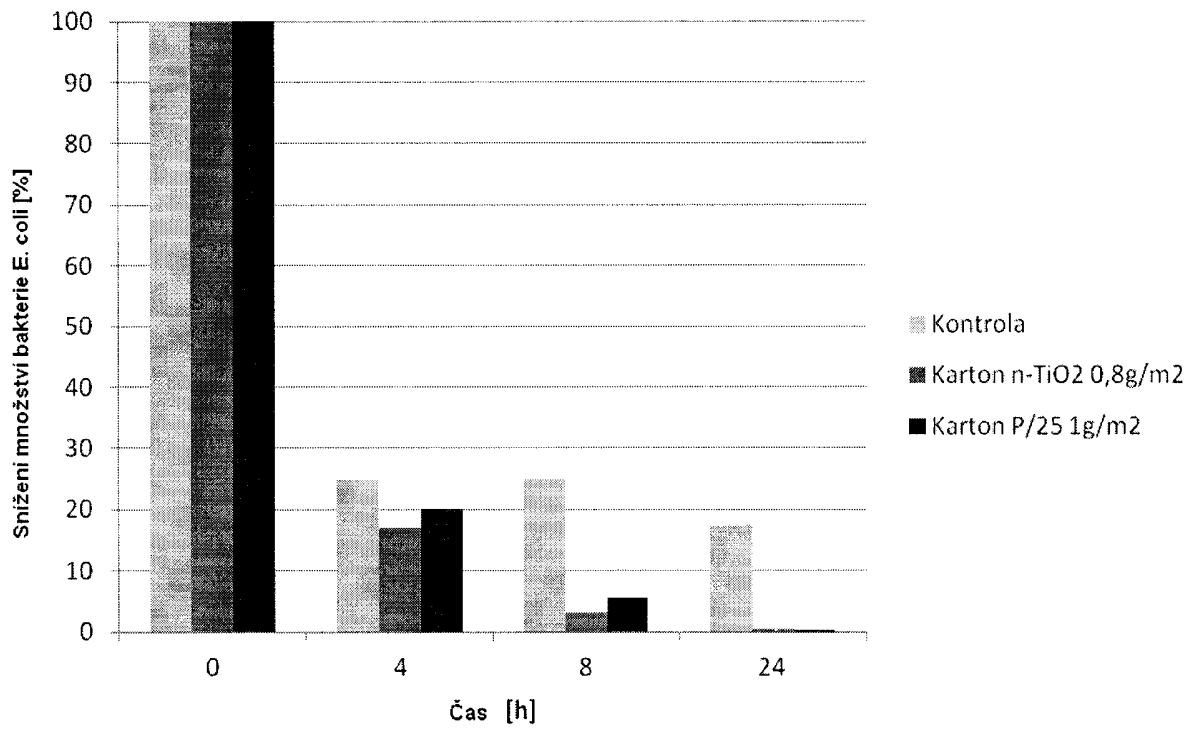
Míchací a nanášecí soustavu tvoří dávkovací čerpadlová jednotka vybavená nádobami s lopatkovými míchadly 4, 6 a vibrační rozstříkovací trubicí 2 se soustavou vějířových trysek 3, které rozprašují suspenzi ve formě mlhy na povrch pásu papíru. Dávkovací a čerpací zařízení předává (pomocí koncovek přivádějících teplou a studenou vodu) vodu o požadované teplotě, získanou díky ventilu 9 regulujícímu teplotu vody do nádrže 6 s lopatkovým míchadlem 8, které důkladně promíchá TiO_2 (s krystalickou strukturou anatasu a rutilu v poměru 70:30) přiváděný z nádrže na medium 4 s míchadlem 8 s vodou. Proces důkladného promíchání v nádrži 6 umožňuje získat náležitou suspenzi, připravenou k aplikaci. Suspenze o požadované teplotě a tlaku je podávána do rozstříkovací trubice 2 se systémem dvou trysek 3, které rozptylují suspenzi ve formě mlhy na pás papíru 1. Suspenze je dodávána hadicí spojující vibrační zařízení s rozstříkovací trubicí 2. Následně po celkovém vysušení je pás navíjen na navíjecí kotouč. V této etapě je produkt připraven pro další zpracování na karton.

Teplota a tlak suspenze jsou udržovány prostřednictvím termomanometru 10 a prostřednictvím regulačního ventilu 9 a automatického udržování tlaku stříkání suspenze dávkovací pumpou 6.

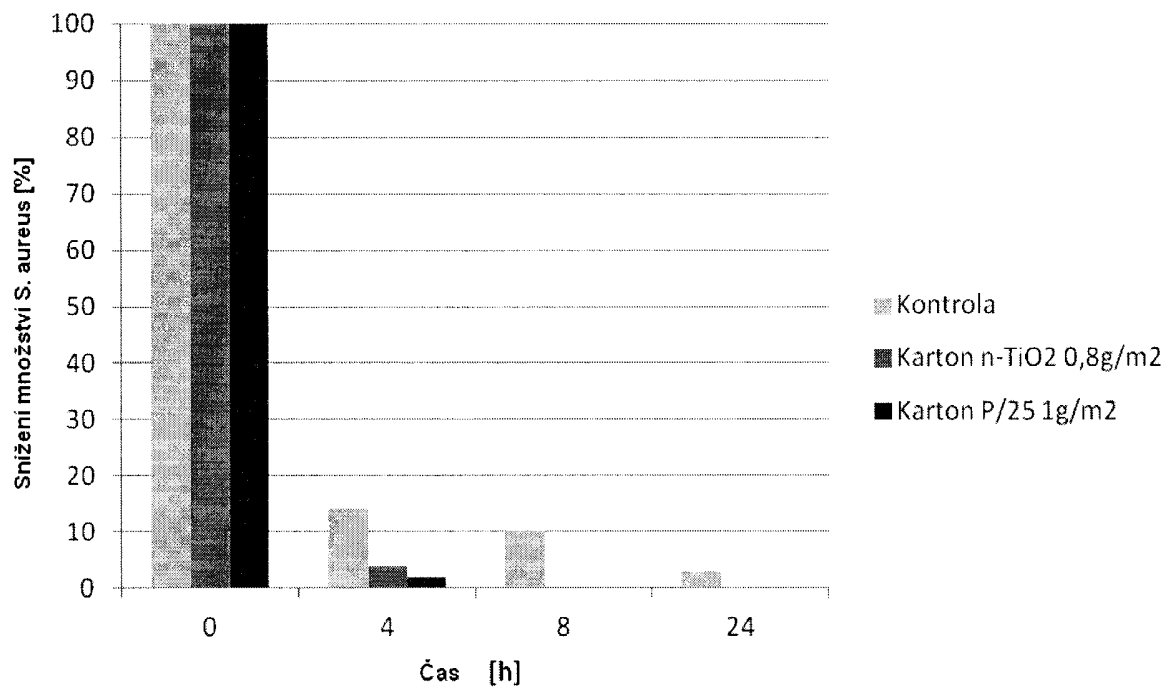
PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby papíru pro výrobu lepenky nebo lepenky s biostatickými vlastnostmi na bázi směsí recyklovaného papíru nebo odpadního papíru, v němž se z recyklovaného materiálu připraví v systému přípravy odpadního papíru suspenze, která se následně mele, odstraní se nečistoty, následně se odvodní na sítu, a z takto vzniklé hmoty se vytvoří jedno - nebo vícevrstvý pás papíru nebo lepenky, který se dále podrobí vstupnímu sušení, povrchovému zalepení a konečnému dosušení, **vyznačující se tím, že** na papír nebo lepenku se v průběhu sušení nanese vodná suspenze TiO_2 o koncentraci ne vyšší než 1%, a vytvoří se tak povlak s biocidními vlastnostmi.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** TiO_2 se nanese rovnoměrným rozprašováním.
3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** TiO_2 má krystalickou strukturu anatasu a rutilu v poměru 70:30.
4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** rozprašování vodné suspenze TiO_2 se provádí na alespoň jeden povrch papíru pro výrobu lepenky během technologického procesu na posledních sušících válcích, s použitím minimálního množství vody za účelem co nejrychlejšího odpaření roztoku z horkého pásu.
5. Způsob podle nároku 4, **vyznačující se tím, že** rychlost dávkování suspenze je synchronizována s rychlostí papírenského stroje.
6. Zařízení pro výrobu papíru pro výrobu lepenky, které se skládá z linky přípravy odpadního papíru, která je vybavena rozvlákňovačem, mlýny, čerpadly, třídíči, a z papírenského stroje, jehož součástí jsou: sušící válce, síto, lisy a navíječka, **vyznačující se tím, že** je vybaveno míchací a nanášecí soustavou pro vodnou suspenzi TiO_2 .
7. Zařízení podle nároku 6, **vyznačující se tím, že** míchací a nanášecí soustavu, kterou je dávkovací a čerpací zařízení vybavené nádobou (6) s lopatkovým míchadlem (8), vibrační

rozstříkovací trubici (2) se soustavou vějířových trysek (3), které rozprašují suspenzi ve formě mlhy po povrchu pásu papíru (1).



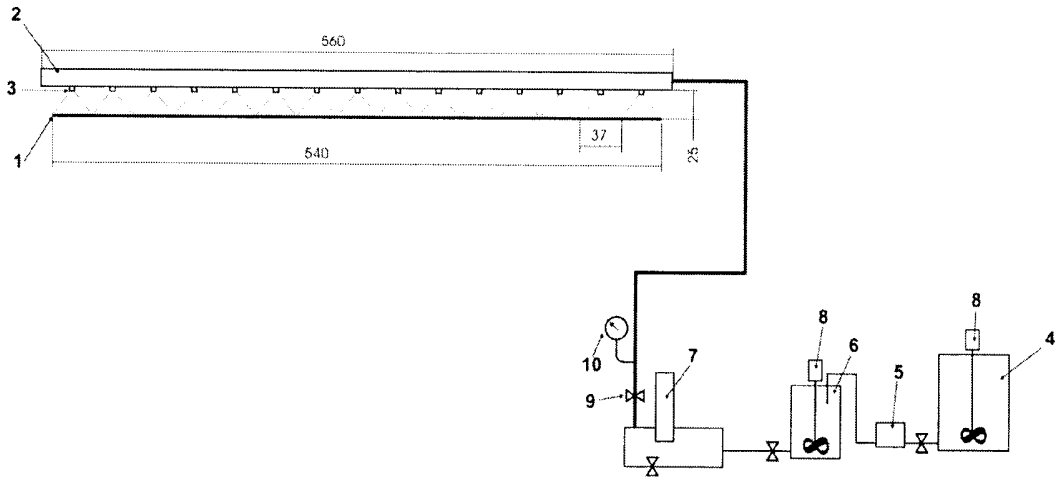
Obr. 1



Obr. 2

23.02.15
PV 2015-122

2/2



Obr. 3