



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(22) Přihlášeno 16 12 77

(21) (PV 8479-77)

(40) Zveřejněno 31 08 79

(45) Vydáno 28 02 83

197737 ✓

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>

D 21 H 3/32

(75)

Autor vynálezu

LANG NORBERT ing., PLZEŇ a LIBNAROVÁ MILENA, PRAHA

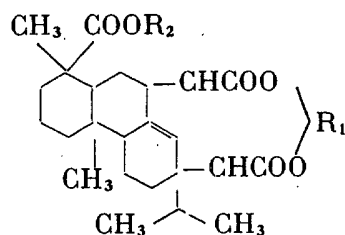
(54) Pryskyřičné klíždlo na bázi kalafuny nebo talové pryskyřice a způsob jeho přípravy

Vynález se týká papírenského klíždla a způsobu jeho přípravy. Papír vyrobený z pouhých vláknitých hmot je málo odolný proti vodě, je propustný a ssavý a písmo se na něm rozpíjí. Nemá-li mít tyto vlastnosti, je nutno k němu přidat klíždlo. Klíží se přidáním klíždla do papírenské látky (klížení ve hmotě), nebo nanášením klíždla na papírenský pás (povrchové klížení.) Jako klíždlo se používají především přírodní a talové pryskyřice, dále pryskyřice syntetické, voskové či parafinové disperze, polyvinylalkohol a jiné látky. Mezi nejčastěji používaná klíždla patří pryskyřičná klíždla na bázi kalafuny a talové pryskyřice. Jedná se o anionické klížící prostředky, které se připravují vesměs zmýdelňováním (převedením kyselin na sodné resp. draselné soli) pryskyřice. Přitom se zmýdelňuje buď celý objem pryskyřice, čímž vzniká neutrální klíždlo, nazývané též pryskyřičné mýdlo, nebo se zmýdelňuje jenom část použitého objemu pryskyřice, čímž vzniká tak zvané bílé klíždlo s vysokým obsahem (až kolem 90 %) volné pryskyřice. Klíždlo takto připravené se přidává do suspenze vláken a sráží se na vlákna roztokem síranu hlinitého. V posledních letech se používají ke klížení papíru zesílená pryskyřičná klíždla, to jest klíždla, která byla modifikována pomocí vhodných karbonových kyselin a je-

jich derivátů. Zesilování se provádí například na bázi dienové syntézy adicí látek s nejméně jednou konjugovanou dvojnou vazbou na tak zvaný dienofil, kterým je karbonová kyselina nebo její anhydrid s nejméně jednou dvojnou vazbou. Jako dienofily přicházejí v úvahu zejména anhydrid kyseliny maleinové, jantarové, ftalové, krotonové nebo fumarové. Rovněž se používá kondenzace pryskyřice formaldehydem respektive paraformaldehydem, při vhodné teplotě v prostředí alkoholu nebo eteru. Postup zmýdelňování a aplikace pryskyřice je obdobný, jak bylo popsáno výše. Zlepšená rozpustnost zesílených klíždla vede k lepší dispergaci klíždla na celulósová vlákna po jeho vysrážení a tím i k lepšímu klížicímu účinku. Během zmýdelňování zesílených klíždla alkalickými hydroxydy, popřípadě potaši nebo sodou, dochází buď k neutralizaci karboxylových skupin, nebo současně i k hydrolýze anhydridu. Podle druhu zmýdelňovací složky vzniká klíždlo s tekutou nebo pastovitou konsistencí. Všeobecně vykazují klíždla zmýdelňovaná hydroxydem draselným nebo potaši lepší tekutost, nežli sodná klíždla, při koncentraci do 45 %. Při určitých koncentracích dochází k rozdělování kapalně a gelovité fáze draselného klíždla, při čemž klížící schopnost těchto fází je odlišná. Sodná klíždla poskytují obvykle

disperze vyšší hustoty, se kterou se obtížněji pracuje. Tato klížidla se proto mohou přidávat do papíroviny až po dvojstupňovém ředění. Vhodné papírenské klížidlo by mělo být tekuté při normální teplotě, mělo by však mít současně vysokou konsistenci a mělo by se dobře rozpouštět ve studené vodě. Dosud používaná klížidla, včetně klížidel zesílených, nevyhovují všem těmto požadavkům. Zesílená klížidla vyráběná v tekuté formě, to je o koncentraci nižší než 62 % se v relativně krátké době rozdělí na kapalnou a gelovitou fázi, což vede k potížím při dávkování klížidla v papírnách a k nerovnoměrnému zaklizení vyráběného papíru. Řešení tohoto problému stavbou vhodně upravených zásobních nádrží na roztok klížidla, nebo stabilizováním klížidla, je nákladné. Sama stabilizace klížidla představuje vnesení dalších látek do klížidla při současném prodloužení doby a zvýšení nákladů na přípravu klížidla. Jiný problém představuje obtížné rozpouštění jinak velmi účinných zesílených pryskyřičných klížidel připravených modifikací a maleinanhydridem. Zlepšení rozpustnosti těchto klížidel je možno dosáhnout zvýšením obsahu maleinanhydridu v klížidle. Při této úpravě je možno vyrobit stabilní tekuté klížidlo se sušinou 65 — 75 %. Nevýhodou takového aduktu je však obtížné zmýdelňování pryskyřice v důsledku vyššího bodu měknutí pryskyřice.

Uvedené nevýhody odstraňuje tento vynález. Předmětem vynálezu je pryskyřičné klížidlo na bázi kalafuny nebo tálové pryskyřice, modifikovaných případně dikarbonovými kyselinami nebo jejich deriváty, které pozůstává ze soli pryskyřičných kyselin s amoniovým nebo s polyamoniovým kationtem níže uvedeného vzorce, kde  $R_1$  znamená amoniový nebo polyamoniový kationt s jedním až čtyřmi dusíky obsahující dvojmočný radiál vzorce  $C_n H_{2n}$  a  $R_2 = K$  nebo  $Na$ .



Předmětem vynálezu je dále způsob přípravy pryskyřičného klížidla na bázi kalafuny nebo tálové pryskyřice modifikovaných popřípadě dikarbonovými kyselinami, nebo jejich deriváty, výše popsaného, při kterém se na pryskyřici před jejím zmýdelněním alkaliemi působí alkylaminy, polyalkylaminy nebo polyalkylpolyaminy s jedním primárním nebo dvěma až třemi sekundárními dusíky o množství 13,6 až 24,7 dílů hmotn. na 100 dílů hmot. aduktu pryskyřičné kyseliny, s výhodou ve formě vodného roztoku.

Pryskyřičné klížidlo na bázi kalafuny nebo tálové pryskyřice, respektive zesílené

kalafuny či zesílené tálové pryskyřice podle vynálezu představuje produkt reakce (sůl) pryskyřičné kyseliny s alkylaminem, polyalkylaminem nebo polyalkylpolyaminem či se směsí těchto látek a následného zmýdelnění alkalií. Tato sůl představuje v celém svém objemu účinnou látku — klížidlo, které při obsahu sušiny kolem 57,7 % hmotnostních vykazuje bez přídavku stabilizačního prostředku lepší stabilitu nežli dosud používaná klížidla a viskozitu 50 až 60 cP.

Dávkování je možné snížit — ve srovnání s dosud používanými klížidly až o 60 %.

#### Příklad 1

Kalafuna v množství 100 hmot. dílů byla roztavena v tavicím kotli. Ve spojovacím potrubí mezi tavicím a zmýdelňovacím kotlem byl do kalafuny dávkován maleinanhydrid v množství 3,04 dílů hmot. čímž došlo k modifikování 20 % z celkového množství 100 hmot. dílů kalafuny vzatých do procesu. Do zmýdelňovacího kotle bylo napuštěno 100 hmot. dílů vody a voda byla zahřáta nepřímým ohřevem na teplotu mezi 90 až 100 °C. Do zmýdelňovacího kotle se dále přidalo 13,6 hmot. dílů dietyltriaminu. Obsah zmýdelňovacího kotle byl dále zahříván tak, aby teplota obsahu neklesla pod 97 °C. Potom se do zmýdelňovacího kotle přidávala za stálého míchání zmodifikovaná pryskyřice. Nakonec byl do zmýdelňovacího kotle nadávkován za stálého míchání hydroxyd draselný v množství 20 hmot. dílů. Vzniklé pryskyřičné klížidlo bylo schopné stáčení do zásobních obalů. Nebylo třeba provádět stabilizaci klížidla, neboť bylo homogenní. Klížicí účinek byl zkoušen na přístroji Hercules Sizing Tester, měřícím automaticky dobu průniku zkušební inkoustu papírem/s.

Při dávkování 1 % hmotnostního klížidla podle vynálezu do papíroviny a přídavku síranu hlinitého v množství 1,9 % hmot. bylo docíleno klížicího účinku HST 402 sekund.

#### Příklad 2

Jako příklad 1, avšak místo kalafuny se použila tálová pryskyřice, dietyltriamin byl nahrazen dipropylentriaminem ve stejném množství. Při dávce 1 % hmotnostního klížidla do látky a po přidání 1,9 % hmot. síranu hlinitého bylo docíleno klížicího účinku HST 446 sekund.

#### Příklad 3

Jako příklad 1, avšak dietyltriamin byl nahrazen methyloaminem v množství 16 dílů hmot. Při dávce 1 % hmotnostního v látce a za přídavku 1,9 % hmotnostních síranu hlinitého bylo docíleno klížicího účinku HST 385 sekund.

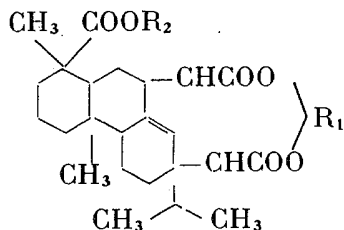
## Příklad 4

Jako příklad 2, avšak místo dipropylentriaminu se použilo trietylentetraminu v množ-

ství 15 hmot. dílů. Při dávkování 1 % hmotnostního v látce a po přidání 1,9 % hmotnostních síranu hlinitého bylo docíleno klíživého účinku HST 345 sekund.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Pryskyřičné klíždlo na bázi kalafuny nebo tálové pryskyřice modifikovaných popřípadě dikarbonovými kyselinami nebo jejich deriváty, vyznačené tím, že pozůstává ze soli pryskyřičné kyseliny s amoniovým nebo polyamoniovým kationtem vzorce



- kde  $R_1$  znamená amoniový nebo polyamoniový kationt s jedním až čtyřmi N obsahující dvojmocný radiál obecného vzorce  $C_n H_{2n}$ , a  $R_2 = K$  nebo  $Na$ .
2. Způsob přípravy pryskyřičného klíždla na bázi kalafuny nebo tálové pryskyřice modifikovaných popřípadě dikarbonovými kyselinami nebo jejich deriváty a zmýdelňovaných alkaliemi, podle bodu 1, vyznačený tím, že se na pryskyřici před jejím zmýdlením, působí alkylaminy, polyalkylaminy nebo polyalkylpolyaminy s jedním primárním nebo dvěma až třemi sekundárními N, v množství 13,6 až 24,7 dílů hmot. na 100 dílů aduktu pryskyřičné kyseliny, s výhodou ve formě vodného roztoku.