

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

242258
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
D 21 H 3/32

(22) Prihlášené 12 12 83
(21) [PV 9284-83]

(40) Zverejnené 31 03 85

(45) Vydané 15 09 87

(75)

Autor vynálezu

SULAN SEVERÍN dr. ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy papierenských glejdiel

1

2

Vynález rieši zvýšenie účinnosti, zlepšenie ekonomiky a zjednodušenie glejaceho procesu pri výrobe papiera.

Riešenia sa dosahuje takou reakciou organických karboxyživíc, tvorených v prevažnej miere nenasýtenými organickými kyselinami ako je kyselina abietová, dehydro-, dihydro- a tetrahydro-abietová, pimarová alebo maleinová, ich izomérmi, zmesami, anorganickými a organickými derivátmi a ich kombináciami, cieľom hydrofobizácie papiera známymi postupmi chemicky modifikovaných, s predkondenzátmi pripravenými z nižších aldehydov a látok majúcich aktívne vodíky na dusíkovom atóme ako je močovina, thiomčovina, guanidín, dikyandiamid, melamín, ktorá sa uskutoční pred pridaním glejidla do papieroviny.

Vynález možno cieľom hydrofobizácie buňičiny a jej derivátov využiť v papierenskom, prípadne textilnom priemysle.

Vynález rieši spôsob prípravy papierenských glejdiel cestou reakcie organických karboxy-derivátov a reakčných produktov aldehydov a zlúčenín majúcich viazaný aktívny vodík na dusíkovom atóme.

Jedným zo spôsobov používaných k príprave vysokoúčinných papierenských glejdiel je reakcia týchto, resp. ich východných surovín s formaldehydom: USA patent 2 934 468, 2 994 635, 3 194 728, 3 253 937, 3 463 768, Holand. pat. 296 550, Fr. patent 2 094 462, NSR pat. 2 437 656. Reakcia vyžaduje viachodinové vyhriatie do 200 °C, prípadne prácu s vyššími tlakmi.

Úroveň zaglejenia, a iné vlastnosti papiera, vylepšujú tiež látky pridávané do papieroviny ako samostatné zložky, vzniklé reakciou aldehydov a zlúčenín majúcich viazaný aktívny vodík na dusíkovom atóme. Tak NSR patentami 1 172 943 resp. 1 287 039 chránený bol prídavok nižšie-molekulárnych močovino-formaldehdydových derivátov k papierenským glejdielam v úlohe mikrobicídnych činidiel. Brit. pat. 985 028 a USA pat. 3 006 806 využívajú kationoidnú povahu vyššie-molekulárnych močovino — respektive melamínformaldehdydových kondenzátov k fixácii dialkylketónov na vlákna celulózy. Močovino-formaldehdydové, neobmedzene vodou riediteľné živice, pridávané ako samostatná zložka do papieroviny, zvyšujú účinok glejenia (Öster. Papier-Ztg 65, no 4: 13, 15, 17). Sú tiež pomocnou zložkou glejidla vzniklého zreagovaním mastných kyselín a polyalkylén-polyamínu (Kanad. pat. 586 616) ako i k tomuže účelu použitého vinylacetát/vinylalkohol-kopolyméru (Kanad. pat. 573 467). Ich fixačných vlastností sa využíva i pri glejidle, ktoré je kombináciou maleinizovaných petrolživíc a oxidovaných parafínov (Jap. pat. 7 327, 203). Podľa NSR pat. 1 070 916 môže kondenzačný produkt metylovaného dikyandiamidu nahradiť zrážadlo i fixačné činidlo živočíšného glejidla.

Našlo sa, že výhody plynúce zo spevnenia glejacej zmesi reakciou s formaldehydom a z použitia metylovaných di- a polyamidov a ich kondenzátov možno vo zvýšenej miere dosiahnuť jedinou operáciou tak, že organické karboxy-živice ako základná východzia surovina papierenských glejdiel, cieľom hydrofobizácie papiera známymi postupmi účelne chemicky modifikovaná, zreaguje pred pridaním do papieroviny, výhodne súčasne s ostatnými chemickými úpravami, s metylovaným di- či polyamidom resp. s jeho vo vode dispergovateľným kondenzátom.

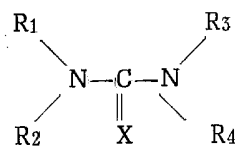
Podstatou vynálezu je spôsob prípravy papierenských glejdiel reakciou organických karboxy-živíc, zložkami ktorých sú nenasýtené organické kyseliny ako je kyselina abietová, dehydro-, di- a tetrahydro-abietová, pimarová, alebo maleinová, ich izoméry, zmesi, anorganické a organické deriváty a ich kombinácie, cieľom hydrofobizá-

cie papiera známymi postupmi chemicky modifikovaných na jednej a predkondenzátov pripravených známymi postupmi z látok majúcich aktívne vodíky na dusíkovom atóme ako je močovina, thiomčovina, guanidín, dikyan-diamid, melamín, ich zmesi a derivátov reakciou s nižšími aldehydmi o počte uhlíkových atómov 2 až 4, s ich derivátmi a zmesami na druhej strane, vyznačený tým, že táto reakcia sa za miešenia a náhrevu do 100 °C uskutoční pred pridaním glejidla do papieroviny, výhodne v jednotnom výrobnom postupe spolu s ostatnými chemickými úpravami použitých surovín.

Karboxy-surovinou môžu byť nielen živice získané z natívnych drevín, ale i také organické karboxy-deriváty, ktorých východnou surovinovou zložkou sú nenasýtené organické kyseliny, umoňujúce im svojimi reakciami získať vyššie-molekulárnu a živočnú formu. Takou je i kyselina maleinová, prípadne fumarová a ich deriváty včítane reakčných produktov s di-terpenickými nenasýtenými kyselinami a látkami, schopnými vytvárať s ňou príslušné kopolyméry.

Použitie komerčnej formy glejdiel v úlohe karboxy-suroviny je po ekonomickej stránke menej výhodné.

Dusíkatá surovinová zložka predkondenzátu je charakterizovaná vzorcom:



v ktorom X značí atóm kyslíka, síry, alebo skupinu —NR₅, v ktorej zase R₅ značí atóm vodíka, alebo cyklizačnú väzbu, R₁, R₂ značia atómy vodíka, či cyklizačné väzby, alebo v prípade viacstupňovej kondenzácie radikály —CHR₆—, pričom jeden z nich môže byť v poslednom prípade nahradený atómom vodíka, R₃ a R₄ značia alebo atóm vodíka, alebo jeden či oba sú zastúpené —CHR₆—OH radikálom a R₄ i radikálom —CN, prípadne pri podmienke, že dva z R₁—R₄ substituentov sú nahradené H-atómami, môžu ostatné značiť alkyl-, či aryl-radikál, pričom alkyl má 1—6 atómov a aryl má štruktúru fenyl-, tolyl-, či benzyl-radikálu. R₆ značí H alebo alkyl použitého aldehydu.

Reakčným partnerom dusíkatej zložky je najčastejšie formaldehyd.

Reakcia sa vykoná zmiešaním oboch zložiek za súčasného náhrevu do 100 °C. Doba reakcie je okrem od druhu závislá i od koncentrácie oboch reakčných zložiek. Výhodné je rozmedzie 30 až 70 %. Za týchto podmienok netrvá dlhšie ako 15 až 30 minút. U karboxy-suroviny sa predpokladá vodorozpustná, alebo aspoň v každom pomere s vodou miešateľná forma.

Pomer predkondenzátu ku karboxy-surovine je možno voliť v širokom rozsahu, účelne však v rozmedzí 30 až 75 %. Pre každú hodnotu tohto pomeru je nutné pri glejení optimalizovať pH a dávku zrážadla.

Výhody predmetného postupu sú v porovnaní s doterajším stavom nasledovné:

Úspora dovážaných úzkoprofilových surovín pre papierenské glejidlá ich náhradou domácimi, podstatne lacnejšími a surovínove dostupnými produktami, vyrábanými veľkokapacitne jednoduchou technológiou.

Možnosť dosiahnutia zvlášť vysokej úrovne zaglejenia, ktorú doterajšie formy glejidiel nemôžu zabezpečiť. Navrhnutým postupom nevzniká zmes, ale nový typ glejidla s pozmenenou chemickou štruktúrou a novými výhodnejšími vlastnosťami.

Zníženie spotreby zrážadla pri glejení. Úspora síranu hlinitého je zhruba rovná percentuálnemu zastúpeniu močovino-formaldehydového predkondenzátu v navrhnutej reakcii.

Podstatne lepšia stabilita zaglejenia.

Zjednodušenie procesu glejenia náhradou dvojzložkového postupu jednozložkovým, pričom k dosiahnutiu tejže úrovne zagleje-

nia postačuje použiť niekoľkonásobne menšiu zanášku močovinoformaldehydového predkondenzátu do reakcie.

Príklad 1

12,5 g 40 %-ného vodného roztoku zmydelnenej organickej karboxy-živice, pripravenej reakciou terpénických živíc z tálového oleja s maleinanhydridom, sa zmiešalo so 7,7 g 65 %-nej vodnej disperzie močovino-formaldehydového predkondenzátu, za miešania sa vyhrialo na 95 °C a nechalo reagovať pri tejto teplote asi 15 minút. Zriedením reakčného produktu na objem 1 litra sa získal 1 %-ný zásobný roztok.

Bieleňá sulfátová buničina sa vymlela na 25 až 30 ° SR a zaglejila 2 %-ami zmydelnenej živice pred reakciou a rôznym množstvom jej reakčného produktu.

Hmotnostný pomer glejidlá/zrážadlo a hodnota pH boli 1/2 a $4,5 \pm 0,1$ resp. 1/1 a $5,0 \pm 0,1$. Hárkovanie sa vykonalo na laboratórnom hárkovači typu Unger. Hárky sa dodatočne nelisovali a nevyhrievali. Stupeň zaglejenia sa stanovil prístrojom „HERCULES sizing tester“.

Množstvo glejidla (%)	Stupeň zaglejenia (sek.)	
	pred reakciou	po reakcii
2	130	—
1,8	—	130

Príklad 2

100 g drevnej živice (kolofónie) sa zmydelnilo 13 g luhu sodného rozpusteného v 169,5 g vody.

12,5 g 40 %-ného vodného roztoku zmydelnenej kolofónie sa zmiešalo so 7,7 g

65 %-nej vodnej disperzie močovino-formaldehydového predkondenzátu. Vzniklá zmes sa za miešania a vyhriatia na 90 °C nechala reagovať cca 15 minút.

Postupom ako v príklade 1 sa vykonalo a stanovilo zaglejenie bielennej, na 25 až 30 °SR vymletej sulfátovej buničiny.

Množstvo glejidla (%)	Stupeň zaglejenia (sek.)	
	pred reakciou	po reakcii
2	154	—
2,1	—	155

Príklad 3

Postupom ako v príklade 1 sa vykonalo zaglejenie bielej sulfátovej buničiny jednak disperziou čiastočne zmydelnenej organickej karboxy-živice, ktorej podstatnú časť tvoria deriváty kyseliny maleinovej, jednak

produktom, vzniklým zreagovaním tejto karboxy-živice s močovino-formaldehydovým predkondenzátorom v pomere 1:1.

Hmotnostný pomer glejidlá/zrážadlo a hodnota pH boli 1/2 a $4,5 \pm 0,2$ resp. 1/1 a 4,7.

Množstvo glejidla (%)	Stupeň zaglejenia (sek.)	
	pred reakciou	po reakcii
2	228,5	—
2,2	—	225

Príklad 4

Postupom ako v príklade 1 sa vykonalo zaglejenie vlákniny flutingu jednak roztokom úplne zmydlenenej organickej karboxyživice, základnou zložkou, ktorej bola zmes diterpénických kyselín a produkt vzájomnej reakcie týchto s maleinanhydridom, jednak produktom reakcie tejto karboxyživice s močovino-formaldehydovým predkon-

denzátom pri hmotnostnom pomere reaktantov 2 : 1.

Za inak zrovnateľných podmienok si vykonané glejenie flutingu vyžiadalo z dôvodov nízkych zanášok glejidla a zvýšenej alkality vody v oboch prípadoch použitie pomeru glejido/zrážadlo = 1/2. Hodnota pH bola v prvom i druhom prípade $4,5 \pm 0,5$.

Stupeň zaglejenia sa stanovil kvapkovou metódou podľa ČSN 50 0336.

Množstvo glejidla (%)	Stupeň zaglejenia (sek.)	
	pred reakciou	po reakcii
0,3	68	197
0,5	2 980	9 000
0,75	4 825	15 585

Príklad 5

Postupovalo sa ako v príklade 4 s tým

rozdielom, že hmotnostný pomer karboxyživice a močovino-formaldehového predkondenzátu pri reakcii bol 1 : 1.

Množstvo glejidla (%)	Stupeň zaglejenia (sek.)	
	pred reakciou	po reakcii
0,5	2 980	4 470

Hárky bielenej sulfátovej buničiny zaglejenej ako v príklade 1. alternatívne pred reakciou a po reakcii glejidla boli podro-

bené skúške stálosti zaglejenia zahriatím na 120 °C po dobu 40 minút.

Veličina	pred reakciou	po reakcii
Stupeň zaglejenia (sek.)	236	224
Strata stárnutím (%)	43	20
Stav zaglejenia	trvale klesá	nemení sa

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy papierenských glejidiel reakciou organických karboxyživíc, zložkami ktorých sú nenasýtené organické kyseliny ako je kyselina abietová, dehydro-, dihydro- a tetrahydro-abietová, pimarová, alebo maleinová, ich izoméry, zmesi, anorganické a organické deriváty a ich kombinácie, cieľom hydrofobizácie papiera známymi postupmi chemicky modifikovaných na jednej a predkondenzátov pripravených

známymi postupmi z látok majúcich aktívne vodíky na dusíkovom atóme ako sú močovina, thiomočovina, guanidin, dikyandi-amid, melamín, ich zmesi a derivátov reakciou s nižšími aldehydmi o počte uhlíkových atómov 2 až 4, s ich derivátmi a zmesami na druhej strane, vyznačený tým, že táto reakcia sa za miešania a náhrevu do 100 °C uskutoční pred pridaním glejidla do papieroviny.