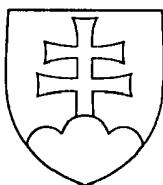


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

852-98

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁶:

D 21C 5/02

- (22) Dátum podania: 10.12.96
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 08/573 710
(32) Dátum priority: 18.12.95
(33) Krajina priority: US
(40) Dátum zverejnenia: 11.06.99
(86) Číslo PCT: PCT/IB96/01407, 10.12.96

(71) Prihlasovateľ: RHODIA INC., Cranbury, NJ, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Larson Eric, Freehold, NJ, US;
Lafon Marie, Paris, FR;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Spôsob odstraňovania farieb zo starého použitého papiera**

(57) Anotácia:
Odstránenie farieb na báze oleja a/alebo farieb rozpustných vo vode v mierne kyslom, neutrálnom alebo alkalickom prostredí sa uskutočňuje flotačnou technikou a/alebo technikou vypierania vodou a pri použití nového zosvetľovacieho činidla, ktoré obsahuje kvartérnu dusíkovú skupinu.

Príloha 9
~~Postup na~~ odstraňovanie farieb zo starého použitého papiera

Oblasť techniky

Vynález sa týka postupu na odstraňovanie farieb zo starého použitého papiera. Konkrétne sa vynález týka postupu na zosvetľovanie farieb starého použitého papiera, ktorý zahŕňa rozvlákňovanie starého použitého papiera na kašu vlákien, kontakt kaše so zosvetľovacím činidlom, ktoré zahŕňa vodnú suspenziu povrchovo aktívneho kopolyméru s naviazanými kvartérnymi atómami dusíka, a nasledovne odstránenie farby z kaše.

Doterajší stav techniky

Starý použitý papier slúži dlho ako zdroj vláknitej suroviny na výrobu papiera, na výrobu rozličných výrobkov z papiera a z lepenky. Dnes je rastúce využívanie regenerovaných vlákien podnetom na nahradzovanie výrobkov z nich akostnejšími regenerovanými produktmi. Tieto postupy zahŕňajú kroky na účinnejšie odstránenie farby z vlákien starého použitého papiera tak, aby ich kvalita vyhovovala nasledovnej výrobe papiera napr. novinového a hygienického papiera a pri výrobe vysoko kvalitných papierov.

Na získanie prvotriednej kvality výrobkov s vysokou úžitkovou hodnotou je preto najmä žiadúce čo najefektívnejšie zo suroviny odstrániť farbu.

Pri tradičnom spôsobe spracovania starého použitého papiera tvoria zosvetľovací postup nasledujúce kroky:

1) rozdrvenie starého použitého papiera na kašu, t.j. jeho rozvláknenie vo vode

2) kontakt kaše vlákien a alkalického vodného prostredia na odstraňovanie farby, ktoré obsahuje chemické zosvetľovacie činidlo.

Fyzikálne rozdrvenie a alkalita vodného prostredia je príčinou aspoň čiastočného odstránenia farby z rozvlákneneho vlákna. Zosvetľovacie činidlo dokončuje toto odstránenie pri vzniku vodnej suspenzie a/alebo disperzie častíc farieb.

3) Odstránenie oddelenej suspendovanej dispergovanej farby z kaše vlákien. Táto separácia sa môže uskutočňovať vypieracími a/alebo flotačnými technikami dobre známymi zo stavu techniky.

Kroky (1) a (2) sa môžu uskutočňovať po aspoň častí doby súbežne.

Existujú dva hlavné odlišné druhy farieb:

- obvyklé farby alebo farby na báze oleja, ktorých základom sú organické rozpúšťadlá, minerálne oleje, uhľovodíky a nitrocelulóza. Ako vhodné rozpúšťadlá sú napr. estery a/alebo ketóny, napr. etylacetát, metyletylketón a alkohol a syntetické živice. Tieto obvyklé farby sú po väčšinu času počas drvenia na vlákna v alkalickom prostredí dobre oddeliteľné od vlákien a dobre sa odstraňujú počas flotačného kroku v prítomnosti vhodného zosvetľovacieho činidla.

- farby rozpustné vo vode sa vyvíjali po dobu viacej ako niekoľko rokov a hlavne sa používajú pri flexografickej tlači novín.

Dôvodom stále väčšieho rozšírenia farieb rozpustných vo vode je najmä ochrana životného prostredia. Na použitie týchto farieb existujú tiež bezpečnostné a ekonomické

dôvody. Farby rozpustné vo vode sú nehorľavé, čo vylučuje potrebu drahých bezpečnostných systémov, ktoré sa musia inštalovať v továrňach, kde sa používajú farby na báze oleja. Okrem toho farby rozpustné vo vode majú ďalšie výhody pri znižovaní problémov počas spúšťania tlačiarenskeho stroja a zvyšujú možnosť použitia papierov s nižším hmotnostným základom.

Avšak odstraňovanie farieb rozpustných vo vode, najmä vo vode rozpustných farieb na flexograficky tlačených novinách vedie pri flotačnom procese k veľkým ťažkostiam, čo pri flotácii v továrňach môže znižovať efektívnosť procesu.

Ďalšou ťažkosťou je, aby dávka na vlákna rozdrveného regenerovaného papiera neobsahovala akékoľvek množstvo flexograficky tlačeného novinového papiera. V skutočnosti sa väčšinou staré použité papiere miešajú medzi sebou a je nemožné alebo aspoň neekonomické oddeľovať dve navzájom odlišné farby. Inokedy ide o nepriaznivý účinok niektorých farieb rozpustných vo vode počas obvyklých postupov odstraňovania farieb; obsah už iba 5 % flexograficky tlačeného novinového papiera v recyklovanom novinovom papieri môže významne znižovať belosť recyklovanej vlákniny.

Obvyklou praxou je, použiť pre flexografický novinový papier vypierací zosvetľovací postup. Zatiaľ čo zosvetľovanie papiera vypieraním je jednoduchá operácia a vyžaduje minimálne kapitálové investície, sú veľké objemy vody nutné na vypieranie farby v súvislosti s životným prostredím stále viacej ekologicky neprijateľné. Priemysel papiera ako taký je pod silným tlakom znižovať množstvo spotrebovanej vody. Ako výsledok tohto trendu v priemysle recyklovaného papiera pri odstraňovaní farieb je smer

k používaniu flotačných alebo hybridne flotačných/premývacích systémov. Na odstraňovanie farieb rozpustných vo vode z recyklovaného novinového papiera je najmä nežiadúca flotácia buď pre malú veľkosť častíc alebo pre hydrofilnú povahu farby, čoho výsledkom je nízky stupeň väzby na bublinu a nízka separačná účinnosť. Nízka účinnosť flotácie pri odstraňovaní farieb rozpustných vo vode je najmä prekážkou pre recyklovanie takto kontaminovaného novinového papiera a tieto prípady obmedzujú rozvoj používania farieb rozpustných vo vode ako prostriedkov vedúcich ku znižovaniu emisií prchavých organických zlúčenín.

Boli tu návrhy, ktoré popisovali dvojstupňový proces odstraňovania pigmentov farieb rozpustných vo vode pri použití flotačného kroku v kyslom prostredí s nasledujúcou flotáciou v alkalickom prostredí. Udržanie kyslého prostredia limituje hydrofiliu častíc pigmentu a znižuje stupeň disperzie týchto farieb. Výhodou tohto procesu je, že sa počas systému vypierania vyhýba vysokej spotrebe vody, ale hlavné prevádzkové náklady na tento postup sú vyššie ako je jednostupňová flotácia, a okrem toho rozdrvenie na vlákna v kyslom prostredí je obtiažne, v prípade, že starý použitý papier obsahuje alkalické plnivá ako je napr. uhličitan vápenatý.

Borchardt a ďalší popisuje podrobne (TAPPI 1994 Pulping Conference, November 6-10, Proceedings pages 1067-1103) mnoho problémov pri recyklovaní flexografického novinového papiera; najmä malú veľkosť pigmentových častíc a ich hydrofilnú povahu, a problémy pri odstraňovaní častíc buď pri vlastnej operácii vypierania alebo pri flotácii. Ako účinné na znižovanie opätovného usadzovania pigmentov pri týchto aplikáciách popisuje tiež Borchard polyakryláty.

V patentovej prihláške WO 93/21376 sa popisuje použitie aniónových polymérov ako pomocných prostriedkov pri zosvetľovaní starého použitého papiera v podstate v neutrálnom prostredí. Zdôrazňuje sa tu, že sa sám tento postup nemôže použiť pri pH vyššom ako 9, v opačnom prípade rozdrvené buničité vlákna môžu žltnúť.

US patent 5 094 716 popisuje kombináciu aniónového povrchovo aktívneho činidla s aniónovým dispergovadlom na odstránenie hydrofóbných farieb pri vypieracích postupoch. Odkaz nenavrhuje použiť tento postup na odstránenie hydrofilných farieb alebo pri úprave použiť neiónové povrchovo aktívne činidlo.

US patent 4 599 190 popisuje použitie polyelektrolytických dispergovadiel v kombinácii s neiónovými povrchovo aktívnymi činidlami pri zosvetľovaní sekundárneho vlákna. Tu uvedený postup nenavrhuje ako jednotkový postup flotáciu a zo zmienených dát nie je jasné, či je možné ho použiť na odstránenie hydrofilných farieb.

Kanadský patent 2 003 406 uvádza zmes na zosvetľovanie starého použitého papiera zahŕňajúcu aspoň čiastočne vo vode rozpustný polymér.

Aj napriek vyššie uvedeným znalostiam zo stavu techniky existuje ešte stále potreba nájsť postup na odstránenie farieb na báze oleja a/alebo farieb rozpustných vo vode v slabo kyslom, neutrálnom alebo alkalickom prostredí pri použití buď flotačnej technológie a/alebo vypieracej technológie s použitím nového zosvetľovacieho činidla.

Podstata vynálezu

V súhlase s predkladaným vynálezom sa poskytuje nový postup na zosvetlenie starého použitého papieru, ktorý odkrýva prekvapivé spojenie kladných účinkov v prostredí slabo kyslom, neutrálnom alebo alkalickom, a ktoré môže byť účinné buď na farby rozpustné vo vode alebo na farby na báze oleja.

Všetky percentá a pomery sú udávané ako hmotnostné, ak nie je uvedené inak.

Jedno z vyhotovení predkladaného vynálezu poskytuje postup na zosvetľovanie starého použitého papieru, ktorý zahŕňa kroky:

(1) prevedenie starého použitého papieru na kašu vlákien

(2) kontakt vlákniiny so zosvetľovacím činidlom, ktoré tvorí vodná disperzia povrchovo aktívneho kopolyméru, ktorým je:

(A) od asi 0,1 - 99,5, výhodnejšie asi 5 - 95, najvýhodnejšie od asi 20 - 95 hmotn. % vzťahnuté na celkovú hmotnosť monomérov aspoň jedného vinylového monoméru, ktorý má aspoň jeden kvartérny dusíkový atóm;

(B) od asi 0 - 95, výhodnejšie asi 0 - 70, najvýhodnejšie od asi 0 - 60 hmotn. % vzťahnuté na celkovú hmotnosť monomérov aspoň jedného vinylového monoméru, ktorý má aspoň jednu amidovú skupinu;

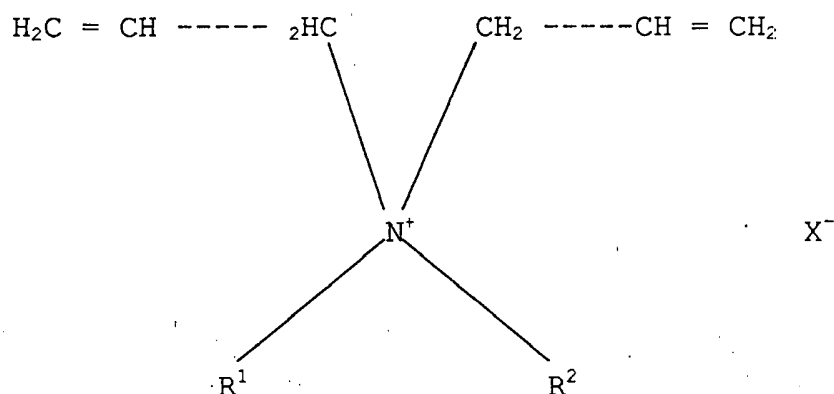
(C) od asi 0,5 - 75, výhodnejšie asi 5 - 50, najvýhodnejšie od asi 1 - 50 hmotn. % vzťahnuté na celkovú hmotnosť monomérov aspoň jedného vinylového monoméru, ktorý nesie ako hydrofóbnú tak hydrofilnú skupinu;

(D) od asi 0 - 10, výhodnejšie asi 0 - 5 hmotn. %
vzťahnuté na celkovú hmotnosť monomérov aspoň jedného
vinylového monoméru, ktorý nesie aspoň jednu karboxylovú
skupinu, a

(3) odstránenie farby z kaše vlákien;

pod podmienkou, že suma percent monomérov (A) až (D) je 100

Amóniové monoméry (A) sú výhodne všeobecného vzorca:



v ktorom R^1 a R^2 sú identické alebo rozdielne alkyly $C_1 - C_6$ ako napríklad metyl, etyl, propyl a hexyl. Výhodnejšie je R^1 rovnaké ako R^2 a je metyl alebo etyl. Všeobecne povedané, opačný ión (X^-) k amóniovému kvartérnemu atómu je akýkoľvek anorganický a/alebo organický anión, ako napr. chloridový alebo síranový.

Tieto výhodné monoméry sú dimetyldiallylamóniumchlorid alebo sulfát a dietyldiallylamóniumchlorid alebo sulfát.

Ďalšie výhodné monoméry (A) sú vybraté zo skupiny pozostávajúcej z:

(met)akryloyloxyetyltrialkylamónium(chloridu alebo metylsulfátu),

(met)akryloyloxyhydroxypropyltrialkylamónium(chloridu alebo metylsulfátu),

(met)akrylamidopropyltrialkylamónium(chloridu alebo metylsulfátu),

Je možné tiež použiť prekursor monoméru (A). Týmto prekursorom môže byť vinylový monómér, ktorý má atóm dusíka, ktorý môže byť nasledovne kvarternizovaný počas polymerizácie alebo po polymerizácii. Tieto prekursory môžu byť vybraté zo skupiny zahŕňajúcej:

- vinylpyridín alebo vinylamíny ako napr.
(met)akryloyloxyetyltrialkylamín,
(met)akryloyloxyhydroxypropyltrialkylamín modifikovaný
glycidyltrialkylamóniumchloridom,

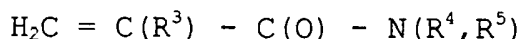
- vinylamidy ako napr. (met)akrylamid, ktorý obsahuje N-substituované analógy, z ktorých sú modifikované Mannichovou reakciou, buď pred alebo po polymerizácii, a ktoré môžu byť nasledovne kvarternizované metylchloridom, benzylchloridom alebo dimetylsulfátom.

- kyselinu (met)akrylovú modifikovanú
glycidyltrialkylamóniumchloridom v priebehu pred alebo po polymerizácii,

- vinylformamid, ktorý je hydrolyzovaný v priebehu pred alebo po polymerizácii, a jeho anorganická soľ alebo z nej pripravené kvartérne deriváty.

Iné monoméry, ktoré obsahujú amíno skupiny alebo kvartérne amíno skupiny popisuje US patent 3 766 156 a jeho popis je tu začlenený ako odkaz.

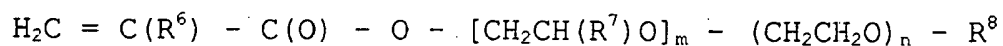
Vhodné monoméry (B) sú napr. všeobecného vzorca:



kde R^3 je H alebo $\text{C}_1 - \text{C}_6$ alkyl, R^4 a R^5 môžu byť identické alebo rozdielne a sú H alebo $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ uhľovodíkový radikál napr. alkyl, aryl, alkylaryl alebo arylalkyl. Príklady alkylových skupín sú metyl, etyl, propyl, etyl-2 hexyl a dodecyl, príklady arylových skupín sú fenyl a naftyl, príklady alkylarylových skupín sú metylfenyl, etylfenyl, príklady arylalkylových skupín sú fenylmetyl a fenylalkyl.

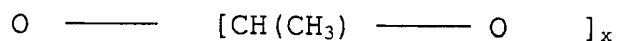
Príklady vhodného monoméru (B) sú (met)akrylamid alebo alkyl alebo dialkyl N-substituovaný (met)akrylamid a N-(dimetylaminoetyl)akrylamid. Je možné časť monoméru (B) použiť ako prekursor pre aspoň časť monoméru (A) napr. pri kvarternizácii monoméru (B) pred alebo po polymerizácii s kvarternizačným činidlom napr. metylchloridom, ako bolo uvedené vyššie.

Kopolymér tiež obsahuje od asi 0,5 - 40 monoméru (C), výhodnejšie od asi 1 - 40, najvýhodnejšie od asi 10 - 30 hmotn. % aspoň jedného vinylového monoméru nesúceho, ako hydrofóbnu tak aj hydrofilnú skupinu, vzťahnuté na celkovú hmotnosť monomérov. Konkrétne monoméry (C) môžu byť všeobecného vzorca:



kde R^6 je H alebo $\text{C}_1 - \text{C}_6$ alkylová skupina, výhodne H alebo metyl; R^7 je $\text{C}_1 - \text{C}_4$ alkyl, výhodne metyl; n je priemerné číslo od asi 6 - 100, výhodne 10 - 40 a m je priemerné číslo od asi 0 - 50, výhodne od asi 0 - 10, zaistujúce, že n je vyššie alebo rovné m a suma $(n + m)$ je asi 6 - 100; R^8 je hydrofóbná $\text{C}_8 - \text{C}_{40}$ lineárna alebo rozvetvená alkylová, alkylarylová alebo arylalkylová skupina, výhodne $\text{C}_{18} - \text{C}_{30}$

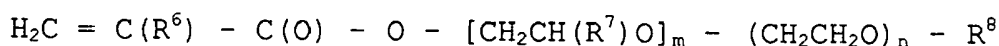
alkyl, výhodnejšie C₂₂ behenylový radikál alebo tristylfenylová skupina vzorca:



kde x je priemerné číslo od asi 2 do asi 3, kde označený substituent je náhodne rozložený asi benzénového kruhu, s ktorým je spojený.

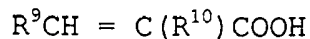
Vyššie uvedený monomér sa získa reakciou vinylmonoméru esterkyyseliny metakrylovej s alkoxylovaným alkoholom alebo s alkoxylovaným polystyrylfenolom alebo akýmkoľvek iným známym postupom.

Vinylový monomér všeobecného vzorca:



v ktorom R⁶, R⁷, R⁸, m a n majú ten istý význam udávaný vyššie u vzorca monoméru (C). Tieto zlúčeniny sú podrobne popísané v európskych patentoch EP 011 806, EP 013 836, a v US patentovej prihláške SN 08/317 261, ktorá bola podaná 3. októbra 1994, popis týchto dokumentov je tu začlenený ako odkaz.

K niektorým účelom môže tiež kopolymér obsahovať od 0 do asi 10 hmotn. % aspoň jedného monoméru (D) nesúceho aspoň jednu karboxylovú skupinu, konkrétne je všeobecného vzorca:



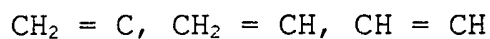
v ktorom R⁹ je H, C(O)OY alebo CH₃, kde, keď R⁹ je H, R¹⁰ je H, C₁ - C₄ alkyl, alebo CH₂COOY; keď R⁹ je COOY, R¹⁰ je H alebo CH₂COOY; alebo keď R⁹ je CH₃, R¹⁰ je H; Y je H alebo C₁ - C₄ alkyl.

Medzi týmito monomérmi je výhodná kyselina akrylová alebo metakrylová alebo ich zmesi s kyselinou itakonovou alebo fumárovou, ale tiež sú vhodné kyselina krotónová a itakónová a polovičné estery týchto a iných polykarboxylových kyselín ako napr. kyselina maleínová s $C_1 - C_4$ alkanolmi, najmä ak sú použité v menšom množstve v kombinácii s kyselinou akrylovou alebo metakrylovou. Na účely ďalšieho zdokonalenia je výhodné aspoň asi 0,5 hmotn. % a najvýhodnejšie od asi 1 - 5 hmotn. % monoméru karboxylovej kyseliny.

Kopolymérom môže byť štatistický blokový alebo sledový polymér. Po väčšinu času je kopolymér štatistický kopolymér.

Vo výhodnom vyhotovení podľa tohto vynálezu sa relatívne množstvá monomérov (A), (B), (C) a voliteľne (D) vyberie tak, aby sa poskytla disperzia povrchovo aktívneho polyméru s molekulovou hmotnosťou M_w medzi asi 5 000 a asi 5 000 000 a najvýhodnejšie medzi asi 10 000 a asi 2 000 000 daltonov.

Tu používaný termín "vinylový monomér" znamená monomér zahŕňajúci aspoň jednu z nasledujúcich skupín:



Polymerizácia kopolyméru

Kvapalná disperzia kopolymérov podľa vynálezu sa môže ľahko pripraviť z vyššie popísaných monomérov obvyklými polymerizačnými technikami vo vode pri pH nižšom ako asi 9,0, ale vyššom ako 3, výhodne asi 7, pri použití iniciátorov vytvárajúcich voľné radikály, obyčajne v množstve od 0,01 % do 3 % vzťahnuté na hmotnosť

monomérov. Iniciátory vytvárajúce voľné radikály sú bez problémov peroxozlúčeniny, najmä zlúčeniny anorganických peroxosíranov napr. peroxosíran amónny, peroxosíran draselný, peroxosíran sodný; peroxidy napr. peroxid vodíka; organické hydroperoxidy, napr. hydroperoxid kuménu, hydroperoxid t-butylu; organické peroxidy napr. benzoylperoxid, acetylperoxid, lauroylperoxid, kyselina peroxooctová a kyselina peroxobenzoová (niekedy sú aktivované vo vode rozpustným redukčným činidlom napr. zlúčeninou dvojmocného železa alebo hydrogénsiričitanom sodným). Tieto iniciátory sú výhodne rozpustné vo vode ako napr.:

2,2' azobis (N,N'-dimetylénilizobutyramidín)dihydrochlorid
2,2' azobis (2-amidíno-propán)dihydrochlorid
2,2' azobis (N,N'-dimetylénilizobutyramidín).

Voliteľne môže byť použitý prenášač reťazca. Typické prenášače reťazca zahŕňajú chlorid uhličitý, bromoform, brómotrichlórometán, dlhé reťazce alkylmerkaptánov a tioesterov ako napr. n-dodecylmerkaptán, t-dodecylmerkaptán, oktylmerkaptántetradecylmerkaptán, hexadecylmerkaptán, butyltioglykolát, izooktylthioglykolát a dodecyltioglykolát. Prenášače reťazcov sa môžu použiť v množstve vyššom ako asi 10 dielov na 100 dielov polymerizovateľných monomérov.

Voliteľne môžu byť zahrnuté na polymerizáciu vo vodnom prostredí ďalšie zložky dobre známe zo stavu techniky dopĺňajúce ako napr. chelatačné činidlá, pufrovacie činidlá, povrchovo aktívne látky, anorganické soli a činidlá upravujúce pH. Použitie povrchovo aktívnych látok pri polymerizačnom postupe je napr. popísané v práci

"Progress in Organic Coatings 24 (1994) 11-19", ktorých popis je tu začlenený ako odkaz.

Obvykle sa kopolymerizácia uskutočňuje pri teplote medzi asi 80°C a 100°C, ale môžu sa využiť aj vyššie alebo nižšie teploty pri vákuu alebo pri zvýšenom tlaku. Polymerizácia sa obvyklým spôsobom môže uskutočňovať prerušovane, po krokoch alebo kontinuálne s jednou vloženou dávkou a/alebo s kontinuálnym prídavkom monomérov.

Kopolymerizácia monomérov sa môže uskutočňovať v takých pomeroch, aby mohla byť prirodzene namiešaná výsledná disperzia polymérov pri vzniku produktov s žiadúcimi rovnovážnymi vlastnosťami. Na zaistenie ďalšieho ovplyvnenia štruktúry polyméru sa vnáša minoritné množstvo polyfunkčného monoméru, napr. kyseliny itakónovej alebo fumárovej na zvýšenie obsahu karboxylovej kyseliny alebo limitujúcej zosieťovanie. Optimálne zosvetľovacie vlastnosti kopolymérov je teda možné ovplyvňovať premenlivosťou monomérov a ich vzájomnými pomermi. Najmä účinná je kvapalná disperzia kopolymérov, ktorú je možné získať kopolymerizáciou asi 0,1 - 95, výhodnejšie 5 - 70, najvýhodnejšie 1 - 20 hmotn. % monoméru (A), asi 0,1 - 95, výhodnejšie 10 - 70, najvýhodnejšie 20 - 60 hmotn. % monoméru (B), asi 0,5 - 40, výhodnejšie 1 - 40, najvýhodnejšie 10 - 30 hmotn. % monoméru (C) a asi 0 - 10, výhodnejšie 0 - 5 hmotn. % voliteľného monoméru (D), všetky percentá sú vzťahnuté na celkovú hmotnosť monomérov.

Pridané množstvo povrchovo aktívneho kopolyméru (počítané ako suchá látka), je vo vodnom prostredí rozvlákňovača v rozmedzí od asi 0,01 do asi 5,0 % hmotn., vzťahnuté na hmotnosť všetkého suchého papiera, výhodne je množstvo kopolyméru v rozsahu od asi 0,1 do asi 2 %.

Spracovanie starého použitého papiera

Papier, ktorý má byť rozdrvený na kašu vlákien, ktorá tiež zahŕňa podľa definície akýkoľvek celulóзовý plošný materiál, s obsahom hydrofilných flexografických farieb (hydrofilných farieb) a/alebo farieb na báze olejov (hydrofóbných farieb) tvorený napr. novinovým papierom, papiermi s plnidlami, papiermi bez plnidiel a papierovými lepenkami sa vytvára v alkalickom prostredí pred vstupom do rozvlákňovača. Z toho dôvodu farba na papieri, ktorý má byť rozdrvený na kašu, zahŕňa vo vode rozpustnú flexografickú farbu a/alebo farbu na báze oleja.

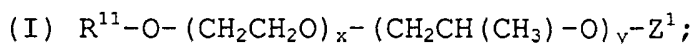
Prekvapivo bolo objavené, že zosvetľovacie činidlo podľa tohto vynálezu je vhodné pre prostredie od slabo kyslého pH (asi od 4 do 6), neutrálneho (asi od 6 do 8) alebo alkalického pH (asi od 8 do 10,5). Výhodnejšie je neutrálne alebo alkalické pH.

pH vodného prostredia v rozvlákňovači sa výhodne udržiava medzi asi 8 do asi 10,5, výhodnejšie medzi 9 do asi 10, a najvýhodnejšie medzi asi 9 do asi 9,5. Rozsah s alkalickým pH je najmä vhodný pre papier s obsahom viacej ako 50 % farieb na základe oleja. Udržanie alkalického pH sa dosahuje pridaním jedného alebo viacerých zásaditých činidiel ku kaši. Činidlá, ktoré je možné vybrať, zahŕňajú akékoľvek činidlá známe zo stavu techniky, ktoré sú schopné zvýšiť pH prostredia na hodnotu medzi 8,0 a asi 10,5. Príklady týchto alkalických činidiel zahŕňajú, ale nie sú vyčerpávajúce, nasledujúce látky ako: NaOH, NH₄OH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃, kremičitany (Na₂O(SiO₂)_x), kde x = 0,4 do 4,0, Na₃PO₄, Na₂HPO₄ a ich vzájomné zmesi. Množstvo alkalického činidla, pridávané do rozvlákňovača je adekvátne na

dosiahnutie požadovaného pH. Toto množstvo sa môže hneď merať, ako je známe osobám oboznámeným so stavom techniky.

Podľa jedného z výhodných vyhotovení podľa vynálezu sa do vodného prostredia rozvlákňovača môže ďalej pridať jedna alebo viacej neiónových povrchovo aktívnych zlúčenín, konkrétne, keď je prítomných viacej ako 50 % farieb na báze oleja. Funkciou povrchovo aktívnych činidiel je dispergovať farbu do vodného prostredia počas rozdrvenia. Ako neiónové povrchovo aktívne činidlá sú vhodné alkoksyláty vyšších (vyšších ako C_8) alifatických alkoholov, alkoksyláty alifatických kyselín, alkoksyláty vyšších aromatických alkoholov, amidy mastných kyselín alkanolamínov, alkoksyláty amidov mastných kyselín, alkoksyláty propylénglykolu, blokové alebo náhodné kopolyméry etylénoxidu a propylénoxidu, blokové alebo náhodné adukty polyetylénpolypropylénu s vyššími (t.j. vyššími ako C_8) alkoholmi a ich vzájomné zmesi. Špecifické príklady povrchovo aktívnych činidiel, ktoré je možno použiť v súlade s predkladaným vynálezom zahŕňajú nasledujúce triedy chemických zlúčenín:

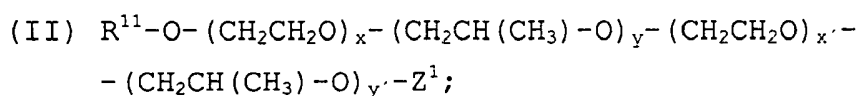
- 1) mastný alkohol, ktorý má počet uhlíkov od asi 8 do asi 22, alkoxylovaného etylénoxidom a propylénoxidom s všeobecným vzorcom (I):



kde R^{11} je alkylová skupina s priamym alebo rozvetveným reťazcom, ktorý má počet uhlíkov v reťazci od asi 8 do 22; Z^1 je H alebo Cl; x predstavuje počet oxyetylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 3 do asi 25 a y predstavuje počet oxypropylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 1 do asi 10. Príklady komerčne

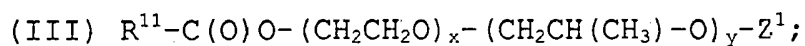
dostupných výrobkov predávaných pod obchodnými značkami InkMaster™ Antarox^R sú od firmy Rhône-Poulenc Inc.;

2) mastný alkohol s počtom uhlíkov od asi 8 do asi 22, alkoxylovaný etylénoxidom a propylénoxidom s všeobecným vzorcom (II):



kde R^{11} je alkylová skupina s priamym alebo rozvetveným reťazcom, ktorý má počet uhlíkov v reťazci od asi 8 do 22; Z^1 je H alebo Cl; x a x' môžu byť rovnaké alebo rozdielne a predstavujú počet oxyetylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 2 do asi 25; a y a y' môžu byť rovnaké alebo rozdielne a predstavujú počet oxypropylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 0 do asi 10. Príklady komerčne dostupných výrobkov predávaných pod obchodnými značkami InkMaster™ sú od firmy Rhône-Poulenc Inc.;

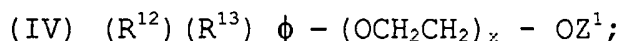
3) mastná kyselina s počtom uhlíkov od asi 8 do asi 22, alkoxylovaná etylénoxidom a propylénoxidom s všeobecným vzorcom (III):



kde R^{11} je alkylová skupina s priamym alebo rozvetveným reťazcom, ktorý má počet uhlíkov od asi 8 do 22; Z^1 je H alebo Cl; x predstavuje počet oxyetylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 3 do asi 25; a y predstavuje počet oxypropylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 2 do asi 15. Príklady komerčne

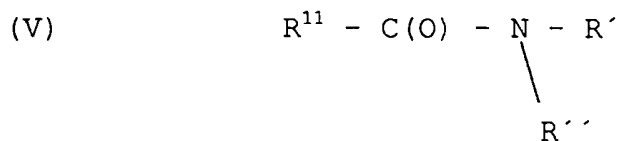
dostupných výrobkov predávaných pod obchodnými značkami Lionsurf^R, Nonatell^R, Hipochem^R a Berocell^R sú od firmy Lion Industries, Inc., resp. Shell Oil Company, High Point Chemical Corp. a EKA Nobel AB;

4) aromatický alkohol ako napr. fenol s alkylovým reťazcom (reťazcami) s počtom uhlíkov od asi 8 do asi 20, alkoxylovaný etylénoxidom, s všeobecným vzorcom (IV):



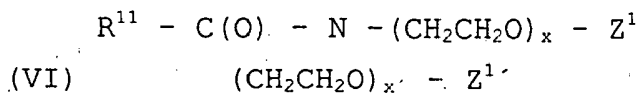
kde ϕ je fenylový kruh, R^{12} a R^{13} sú na sebe nezávislé a sú H alebo alkylová skupina, ktorá je rozvetvená alebo je s priamym reťazcom, a ktorá má počet uhlíkov od asi 8 do asi 14; Z^1 je H alebo Cl; a x je počet oxyetylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 1 do asi 20. Príklady komerčne dostupných výrobkov predávaných pod obchodnými značkami InkMasterTM; Igepal^R a Alkasurf^R sú od firmy Rhône-Poulenc Inc.;

5) masťný amid alkanolamidu všeobecného vzorca (V):



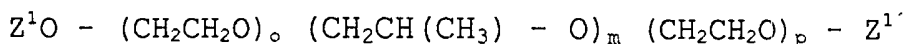
kde R' a R'' môžu byť rovnaké alebo rozdielne a sú H alebo CH_2CH_2OH alebo $CH_2CH(CH_3) - OH$ a R^{11} je skupina masťného alkylu s počtom uhlíkov od asi 8 do asi 20. Príklady komerčne dostupných výrobkov sú výrobky Alkamid^R predávané firmou Rhône-Poulenc Inc.;

6) alkoxylovaný amid mastnej kyseliny alkanolamidu všeobecného vzorca (VI):



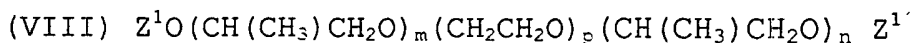
kde R^{11} je skupina mastného alkyly s počtom uhlíkov od asi 8 do asi 20; Z^1 a $Z^{1'}$ môžu byť rovnaké alebo rozdielne a sú H alebo Cl; a x a x' môžu byť rovnaké alebo rozdielne a predstavujú počet oxyetylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 2 do asi 10. Príklady komerčne dostupných výrobkov sú výrobky Alkamid[®] predávané firmou Rhône-Poulenc Inc.;

7) alkoxylát propylénglykolu všeobecného vzorca (VII):



kde Z^1 a $Z^{1'}$ môžu byť rovnaké alebo rozdielne a sú H alebo Cl; o a p sú počet oxyetylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 3 do asi 15 a m udáva počet oxypropylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 2 do asi 40. Príklady komerčne dostupných výrobkov sú výrobky Antarox[®] predávané firmou Rhône-Poulenc Inc. a výrobky podľa označenia CTFA ako Poloxamer;

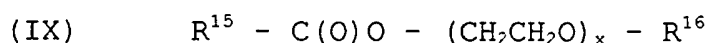
8) blokový alebo náhodný kopolymér etylénoxidu a propylénoxidu všeobecného vzorca (VIII):



kde Z^1 a $Z^{1'}$ môžu byť rovnaké alebo rozdielne a sú H alebo Cl; m a n sú počet oxypropylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 10 do asi 25 a p udáva počet oxyetylénových skupín na molekulu, ktorý

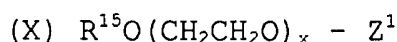
je v rozsahu od asi 5 do asi 25. Príklady komerčne dostupných výrobkov sú výrobky Antarox^R predávané firmou Rhône-Poulenc Inc. a výrobky podľa označenia CTFA ako Meroxopol.

9) etoxylované glykolestery a/alebo polyetylén-glykolestery mastných kyselín všeobecného vzorca (IX):



kde R^{15} je skupina mastného alkylu vyššia ako C_8 , R^{16} je alkyl vyšší ako C_8 alebo H; x je počet oxyetylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 5 do asi 200. Príklady komerčne dostupných výrobkov sú výrobky Alkamus^R predávané firmou Rhône-Poulenc Inc. a výrobky podľa označenia CTFA ako PEG ricínový olej; a

10) etoxylovaný mastný alkohol všeobecného vzorca (X):



kde R^{15} je mastná alkylová skupina; Z^1 je H alebo Cl; a x predstavuje počet oxyetylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 1 do asi 20. Príklady komerčne dostupných výrobkov sú výrobky Rhodasurf^R predávané firmou Rhône-Poulenc Inc.

Zvlášť výhodné neiónové povrchovo aktívne zlúčeniny vo vyššie uvedených triedach zahŕňajú:

- 1) Uvedené triedy všeobecného vzorca (I), kde R^{11} je alkylová skupina s priamym alebo rozvetveným reťazcom, ktorý má počet uhlíkov od asi 16 do 20; Z^1 je H; x predstavuje počet oxyetylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 10 do asi 20, y predstavuje

počet oxypropylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 4 do asi 8. Komerčný príklad takej neiónovej povrchovo aktívnej zlúčeniny je InkMaster™ 750; alebo kde R^{11} je alkylová skupina s priamym alebo rozvetveným reťazcom, ktorý má počet uhlíkov od asi 8 do 14; Z^1 je H; x predstavuje počet oxyetylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 3 do asi 12 a y predstavuje počet oxypropylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 1 do asi 6. Komerčný príklad takej neiónovej povrchovo aktívnej zlúčeniny je Antarox^R LA-EP-16, ktorú predáva firma Rhône-Poulenc Inc.;

- 2) Uvedené triedy všeobecného vzorca (II), kde R^{11} je alkylová skupina s priamym alebo rozvetveným reťazcom, ktorý má počet uhlíkov od asi 16 do 20; Z^1 je H; x a x' predstavujú počet oxyetylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 4 do asi 10 a y a y' predstavujú počet oxypropylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 1 do asi 5.
- 3) Uvedené triedy všeobecného vzorca (III), kde R^{11} je alkylová skupina s priamym alebo rozvetveným reťazcom, ktorý má počet uhlíkov od asi 12 do 18; Z^1 je H; x predstavuje počet oxyetylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 3 do asi 25 a y predstavuje počet oxypropylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 2 do asi 15. Komerčný príklad takej neiónovej povrchovo aktívnej zlúčeniny je Hipochem^R DI600, ktorú predáva firma High Point Chemicals;
- 4) Uvedené triedy všeobecného vzorca (IV), kde R^{12} a R^{13} sú H alebo rozvetvený alebo priamy reťazec, s počtom uhlíkov od asi 8 do asi 14; Z^1 je H; a x je počet

oxyetylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 8 do asi 12. Komerčný príklad takej neiónovej povrchovo aktívnej zlúčeniny je InkMaster™ 730;

- 5) Uvedené triedy všeobecného vzorca (V), kde R' a R'' sú H alebo $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ alebo $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3) - \text{OH}$ a R^{11} je skupina mastného alkylu s počtom uhlíkov od asi 8 do asi 14.
- 6) Uvedené triedy všeobecného vzorca (VI), kde R^{11} je skupina mastného alkylu s počtom uhlíkov od asi 8 do asi 14; Z^1 je H a x a x' predstavujú počet oxyetylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 4 do asi 8;
- 7) Uvedené triedy všeobecného vzorca (IX), kde R^{15} je skupina mastného alkylu vyššia ako C_8 ; R^{16} je alkyl vyšší ako C_8 alebo H a x predstavuje počet oxyetylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 8 do asi 30; a
- 8) Uvedené triedy všeobecného vzorca (X), kde R^{15} je skupina mastného alkylu s počtom uhlíkov od asi 12 do asi 18, Z^1 je H a x predstavuje počet oxyetylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 5 do asi 15. Komerčným príkladom takej neiónovej povrchovo aktívnej látky je Rhodasurf^R BC720, ktorú predáva firma Rhône-Poulenc Inc.

Z vyššie uvedeného sa navrhuje použiť konkrétne nasledujúce triedy neiónových povrchovo aktívnych látok: triedy definované vyššie uvedenými všeobecnými vzorcami (I), (II), (IX).

Ďalšie neiónové povrchovo aktívne látky zahŕňajú alkylpolyglykozidy, N-oktylpyrrolidóny a etoxylované tristyrylfenoly.

Množstvo povrchovo aktívnej látky, ktoré je vo vodnom prostredí rozvlákňovača sa pohybuje od asi 0,01 do asi 5,0 % hmotn. vzťahnuté na suchú hmotnosť všetkého papiera pridaného do rozvlákňovača, výhodne je v množstve od asi 0,05 do asi 0,5 % a najvýhodnejšie v množstve od asi 0,05 do asi 0,4 %.

Voliteľne môže byť tiež vo vodnom prostredí rozvlákňovača jeden alebo viacej aniónových polyelektrolytov. Tieto materiály sú charakteristické svojou aniónovou povahou a funkciou znižovať opätovné ukladanie sadzí ako farbiva do kaše vlákien. Voliteľne sú vo vodnom prostredí rozvlákňovača všeobecne známe zosvetľovacie aditíva, ktoré sa pridávajú v množstve, ktoré osoby oboznámené so stavom techniky môžu ľahko zistiť. Tieto aditíva zahŕňajú, ale nie sú nimi nijako obmedzené bieliace prostriedky, kremičitan sodný, cheláty, sequestranty, dispergovadlá iné ako sú už definované neiónové povrchovo aktívne činidlá, koagulanty, detergentné buildery, a iné podobné povrchovo aktívne činidlá. Okrem toho môže rozvlákňovač tiež zahŕňať určité množstvo novinového papiera, tlačeného hydrofóbnou tlačiarenskou farbou.

Dôležité je udržať vhodnú teplotu vláknitej kaše počas rozvlákňovania. Stanovenie vhodného teplotného rozsahu je pre odborníka rutinná záležitosť. Všeobecne je rozsah teplôt od asi 30°C do asi 65°C, výhodne od asi 35°C do asi 60°C a najvýhodnejšie od asi 40°C do asi 55°C. Hneď ako sa papier pridal do rozvlákňovača, kde bol dostatočne rozdrvený na kašu vo vodnom prostredí, bola kaša dopravená do flotačnej jednotky. Ako je definované na rozvlákňovanie buničiny, vo flotačnej jednotke sa môže udržiavať pH slabo kyslé (asi 4 do 6), alebo neutrálne (asi 6 do 8) alebo

alkalické (asi 8 do 10,5). Výhodné je neutrálne alebo alkalické pH.

Celkové pH reakcie je často rovnaké ako pH kaše, ktorá prichádza do flotačnej jednotky. Ak je nevyhnutné upraviť hodnotu pH, je možné pridať jedno alebo viacej zásaditých, kyslých alebo pufrovacích činidiel v takom množstve, aby vo flotačnej jednotke bolo zaistené pH definované vyššie.

Kaša zostáva vo flotačnej jednotke po dobu, pri teplote a rýchlosti premiešavania nevyhnutnú na tvorbu peny, ktorá obsahuje podstatné množstvo odstránenej farby. Výhodné je pri postupe dosiahnuť také podmienky vzhľadom na pracovné podmienky jednotky, ktoré určuje sám výrobca flotačnej jednotky. Typicky tieto podmienky zahŕňajú spracovanie kaše pri teplote asi 40°C do asi 50°C počas od asi 1 minúty do asi 30 minút s prívodom vháňaného vzduchu do flotačnej jednotky v množstve dostatočnom na dispergáciu bublín vzduchu v celom objeme, s dobrým premiešavaním bez vzniku turbulencie, ktorá by vypudila farbu z bublín vzduchu. Množstvo vháňaného vzduchu je také, že vyplní typicky asi 1 objem flotačnej jednotky za 1 minútu. Koncentrácia vlákien papiera je asi od 0,5 do asi 2,0 % vztiahnuté na objem jednotky.

Hneď ako bola dokončená flotácia, flotačná pena, ktorá sa vytvára na kaši počas flotácie sa odstráni pomocou známych spôsobov zo stavu techniky napr. pomocou stierača. Zo zvyšnej kaše sa môže vyrobiť papier, ktorý má vysokú belosť. Alternatívne sa môže na zvyšnú kašu pôsobiť ďalšími dodatočnými krokmi postupu, ako sú napríklad dokončujúce flotačné postupy vo vode, ktoré by mali byť známe osobám oboznámeným so stavom techniky, a získajú sa tak dokonca oveľa kvalitnejšie výrobky z papiera.

Zosvetľovacie činidlo podľa tohto vynálezu, ktoré zahŕňa disperziu povrchovo aktívneho kopolyméru a najmä neiónovej povrchovo aktívnej látky, sa môže pridať do vody v dobe, skôr ako sa starý použitý papier na začiatku rozdrví na kašu vlákien; alebo sa môže pridať k vodnej kaši vlákien vzniknutej po rozvláknení starého použitého papiera; alebo počas flotácie a/alebo pri vypieracom kroku. Výhodne sa zosvetľovacie činidlo vnáša po rozvláknení starého použitého papiera, t.j. počas flotácie.

Príklady vyhotovenia vynálezu

Vynález bude ďalej popísaný podrobnejšie pomocou nasledujúcich príkladov, ktoré ho však nijako neobmedzujú.

Príklad 1

A) Polymerizácia povrchovo aktívneho
DMDAAC/SEM/kopolyméru akrylamidu (P_1):

Bol použitý reaktor skladajúci sa z 1 l elektricky ohrievanej banky z plastu so štyrmi hrdlami vo viečku. V prvom hrdle banky bol uchytený chladič s chladiacim prostriedkom vodovodnou vodou; do centrálného hrdla bol vsunutý hriadeľ miešadla, ktorý bol utesnený teflónovým nástavcom a O-krúžkom a namazaný silikónovou vazelínou; monomér bol privedený trubicou z nehrdzavejúcej ocele, ktorá bola vložená do gumového uzáveru v treťom hrdle; do štvrtého hrdla boli vsunuté rúrkou v gumovom uzávere teplotné čidlo, nástrek iniciátora a prívod dusíka. Odtok chladiča bol ponorený na prebublávanie do vody, na udržanie pretlaku v reaktore. Miešadlo bolo vybavené vysoko účinným Lightinovým obežným kolesom vírivej turbíny s priemerom 52 mm s axiálnym tokom vyrobené z nehrdzavejúcej oceli,

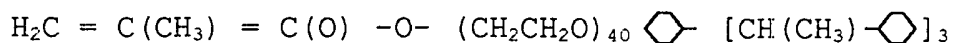
s počtom otáčok 500 ot/min, umiestneným tesne nad dnom banky. Teplota bola regulovaná cez kontrolný senzor spojený s regulátorom trojakého režimu používajúceho časovú proporcionalitu na modulovanie elektrického ohrevu reaktora. Monomér bol vstreknutý do reaktora pomocou pretlakového čerpadla v perióde po 2 hodinách. Roztok iniciátora bol privedený do reaktora pri použití oddelenej pretlakovej vývevy tiež v perióde po 2 hodinách. Aby sa udržal pretlak asi 1 cm Hg stĺpca, bol do hmoty v reaktore dostatočne rýchlo vstreknutý dusík. Pre väčšinu reakcií zodpovedá rýchlosť prietoku dusíka hodnote asi 0,75 l/min pri tlaku 3 bary.

Na začiatku mala reaktorová vsádzka (RC) nasledujúce zloženie:

0,16 g persíranu amónneho, 0,019 Versenexu 80 (40% roztok) kyseliny dietyléntriamín-pentaoctovej alebo (DTPA)) a 200 g deionizovanej vody, ktorá sa zaviedla do reaktora a nasledovne sa do reaktora nastriekol monomér a iniciátor.

Nástrek monoméru (MF) mal nasledujúce zloženie:

14,64 g tristyryfenolpolyetoxylát(40 EO) kyseliny metakrylovej (SEM) vzorca:



81,5 g 53% vodného roztoku akrylamidu

68,42 g 62% vodného roztoku dimetyldiallyl-amóniumchloridu (DMAAC) a,

84,22 g deionizovanej vody a 0,61 g MAA (kyseliny metakrylovej)

Nástrek iniciátora (IF) mal nasledujúce zloženie:

50 g deionizovanej vody
1,08 persíranu amónneho
60 ml deionizovanej vody, a
jedna kvapka 15% NaOH (hmotnostne).

Reakcia prebehla pri pH asi 7 a pri teplote 90°C. Po kompletnom nástreku monoméru a iniciátora bola reakcia udržiavaná pri teplote 90°C 30 minút. Získaný kopolymér bol označený (P₁).

B) Zhodnotenie výsledného kopolyméru (P₁):

Nasledujúce zhodnotenie postupu:

(1) Označenie FONP znamená na báze vody flexograficky tlačný starý novinový papier. FONP bol novinový papier Knoxville News - Sentinel. ONP znamená staré noviny. OMG označuje staré časopisy. Spracovávaná bola zmes starého použitého papiera so zložením 30% FONP/40% ONP/30% OMG.

(2) OMG bol najskôr rozvláknový na asi 3,6% konzistenciu v laboratórnom miesiči Waring^R počas 2 minút bez chemikálií pri teplote 45°C a pH asi 9,5. Kaša vlákniny bola potom primiešaná k FONP a ONP v miesiči Kitchen Aid^R, s rovnakou teplotou kúpeľa a počas 5 minút sa mieša strednou ustálenou rýchlosťou. Do rozvlákňovača sa potom pridal 1% peroxid vodíka (50%), kremičitan sodný (PQ Corp. Type N), NaOH (0,9%). Uvádzané percentá sú vzťahované na bázu suchých vlákien. Ďalej bol pridaný 0,1% roztok Rhoditek 1000. Rhoditek 1000 je C₁₆ - 20 etoxylovaná (20 EO) - propoxylovaná (8 PO) povrchovo aktívna látka.

(3) Výsledná vlákninová kaša bola zriedená na 1% konzistenciu.

(4) Kaša vlákniiny bola potom podrobená flotácii vo flotačnom zariadení Denver Cell (s kapacitou 5 l, so vstrekom vzduchu 3 l/min, flotačný čas = 3 minúty, 2100 ot/min, so zhromažďovaním odpadu) a pridal sa polymér. pH reakcie bolo asi 9,2.

(5) Pôsobením flotácie bola vlákniina rozriedená na 0,5% konzistenciu, na filtráciu cez krepový filtračný papier vo vákuu sa pripravila filtračná vložka. Filtračný zákal sa meral pri použití turbidimetru Hach Ratio XR.

(6) Filtračný papier sa zlúpol z filtračnej vložky a bol sušený cez noc podľa štandardnej metódy TAPPI 204. Vložka potom bola rozdelená na 7 klinovitých rovnako veľkých plôch prikrytá a bola meraná najvyššia a najnižšia belosť každého segmentu pri použití zariadenia Technidyne Handibright, ktoré je kalibrované bielymi a žltými keramickými štandardami dodávanými ako príslušenstvo od výrobcu. namerané údaje sú uvedené v Tabuľke 1:

Tabuľka 1

Dávka rozt. polyméru* [g]	Najvyššia belosť	Najnižšia belosť	Filtračný zákal NTU	Odpady [g]
2	49,1	48,2	65	1033
1	49,1	47,8	166	974

* koncentrácia polyméru je 20 % hmotn. polyméru v roztoku

Príklad 2

Polymerizácia kopolyméru (P_2)

Polymerizácia prebiehala rovnakým spôsobom ako uvádza Príklad 1 s tým rozdielom, že zloženie (MF), (IF) a (RC) bolo nasledujúce:

Nástrek monoméru (MF):

laurylmetakrylát	3,89 g
DMDAAC, 62% vodný roztok	77,58 g
Akrylamid, 53% vodný roztok	91,68 g
voda	76,86 g

Nástrek iniciátora (IF):

0,216 g persíranu amónneho
60 g vody
1 kvapka 15% NaOH

Náplň reaktora (RC):

0,032 g persíranu amónneho
250 g vody
0,0168 g Versenex 80

Získaný polymér bol označený (P_2).

B) Zhodnotenie výsledného polyméru (P_2):

Vykonával sa rovnaký flotačný postup ako v Príklade 1, s tým rozdielom, že namiesto polyméru (P_1) bol použitý (P_2) a nebola prítomná povrchovo aktívna látka Rhoditek 1000.

Namerané údaje sú uvedené v Tabuľke 2:

Tabuľka 2

Dávka rozt. polyméru* [g]	Najvyššia belosť	Najnižšia belosť	Filtračný zákal NTU	Odpady [g]
2	49,99	49,36	16	1430
1	45,29	47,69	58	983
0	52,24	47,54	649	572
0,6	50,50	46,64	224	523

* koncentrácia polyméru je 20 % hmotn. polyméru v roztoku

Príklad 3

A) Polymerizácia kopolyméru (P₃)

Uskutočňoval sa rovnaký flotačný postup ako v Príklade 1, s tým rozdielom, že zloženie (MF), (IF) a (RC) bolo nasledujúce:

Nástrek monoméru (MF):

Behenylálkoholetoxylát	(25 mólov)	ester	kyseliny
metakrylovej	1,26 g		
kyselina metakrylová	0,63 g		
DI water	81,60 g		
DMDAAC, 62% vodný roztok	109,41 g		
Akrylamid, 62% vodný roztok	56,47 g		

Nástrek iniciátora (IF):

0,216 g persíranu amónneho

60 g vody

1 kvapka 15% NaOH

Náplň reaktora (RC):

0,032 g persíranu amónneho

250 g vody

0,0168 g Versenex 80

Získaný kopolymér bol označený (P_3).

B) Zhodnotenie výsledného polyméru (P_3):

Vykonával sa rovnaký flotačný postup ako v Príklade 1, s tým rozdielom, že namiesto polyméru (P_1) bol použitý polymér (P_3).

Namerané údaje sú uvedené v Tabuľke 3:

Tabuľka 3

Dávka rozt. polyméru ^x [g]	Najvyššia belosť	Najnižšia belosť	Filtračný zákal NTU	Odpady [g]
2	47,97	43,93	261	1430
2	47,93	43,47	307	1247
0	51,20	44,56	705	955
3	46,56	46,79	37	1148

^x koncentrácia polyméru je 20 % hmotn. polyméru v roztoku

Vo všetkých prípadoch (Tab. 1-3) redukovali svojím pôsobením kopolyméry (P_1), (P_2) a (P_3) úspešne filtračný zákal vo flotačnej jednotke s minimálnym vplyvom na belosť papiera. Okrem toho polymér zvyšuje pozorovateľné penenie počas operácie flotácie; v prípade Príkladu 2, kde nebola prítomná povrchovo aktívna látka to vysvetľuje, že potenciál polyméru znižuje súhrnne potrebu chemických látok. Na druhú stranu pri neprítomnosti kopolyméru (P_2) a (P_3), je hodnota filtračného zákalu vysoká.

Príklad 4

4 (a) Polymerizácia povrchovo aktívneho
DMDAAC/BEM/akrylamidového kopolyméru (P_4)

Bol použitý reaktor skladajúci sa z 1 l elektricky ohrievanej banky z plastu so štyrmi hrdlami vo viečku. V prvom hrdle banky bol uchytený chladič s chladiacim prostriedkom vodovodnou vodou; do centrálného hrdla bol vsunutý hriadeľ miešadla, ktorý bol utesnený teflónovým nástavcom a O-krúžkom a namazaný silikónovou vazelínou; monomér bol privedený trubicou z nehrdzavejúcej ocele, ktorá bola vložená do gumového uzáveru v treťom hrdle; do štvrtého hrdla boli vsunuté rúrkou teplotné čidlo, nástrek iniciátora a prívod dusíka. Odtok chladiča bol ponorený na prebublávanie do vody, na udržanie pretlaku v reaktore.

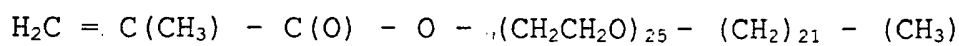
Miešadlo bolo vybavené vysoko účinným Lightinovým obežným kolesom vírivej turbíny s priemerom 52 mm s axiálnym tokom vyrobené z nehrdzavejúcej oceli, s počtom otáčok 500 ot/min., umiestneným tesne nad dnom banky. Teplota bola regulovaná cez kontrolný senzor spojený s regulátorom trojakého režimu používajúceho časovú proporcionalitu na modulovanie elektrického ohrevu

reaktora. Monomér bol privedený do reaktora pomocou pretlakového čerpadla po dobu dlhšiu ako 2 hodiny. Do hmoty bol na udržanie pretlaku v reaktore vstreknutý dusík, ktorého rýchlosť prietoku bola taká, aby sa udržal pretlak asi 1 cm Hg stĺpca. Pre väčšinu reakcií zodpovedá prietok hodnote 0,75 l/min pri tlaku 3 bary.

Na začiatku sa do reaktora vložilo 0,16 g persíranu amónneho, 0,026 g Versenexu 80 (40% roztok kyseliny dietyléntriamín-penta-octovej alebo DTPA) a 200 g deionizovanej vody a nasledovne sa do reaktora nastriekol monomér a iniciátor.

Nástrek monoméru mal nasledujúce zloženie:

27,4 g monoméru (BEM) vzorca:



110 g 52,5% vodného roztoku akrylamidu

23,9 g 62% vodného roztoku dimetyldiallyl-amóniumchloridu (DMAAC), a

95,2 g deionizovanej vody a 13,7 g MAA (kyseliny metakrylovej).

Nástrek iniciátora mal nasledujúce zloženie:

1,08 persíranu amónneho

60 ml deionizovanej vody, a

jedna kvapka 15% vodného roztoku NaOH (hmotn.)

Reakcia prebehla pri pH asi 7 a pri teplote 90°C. Po kompletom nástreku iniciátora a monoméru bola reakcia udržiavaná na teplote 90°C 30 minút. U výsledného kopolyméru bola dosiahnutá molekulová hmotnosť 50 000

daltonov. Nasledovalo rozvlákňovanie výmetu skupiny recyklovaného papieru.

4 (b) Rozvlákňovací krok bez (P₄)

Použitý papier ako vstupný produkt bol vzájomne premiesený 3 mesiace v pomere 50/50 ONP/ONG (staré noviny a staré časopisy) bez akéhokoľvek množstva vody, vztiahnuté na flexograficky tlačený materiál. Rozvlákňovač bol typ LAMORT 151 s tangenciálnym prúdením. Rozvlákňovač obsahoval:

- Zmes starého papieru v pomere 50/50: 1500 g
- Roztok kremičitanu sodného: 111 g
- C₁₆ - C₂₀ alkohol etoxylovaný (11 EO) propoxylovaný (4 PO) Rhoditek 1000: 2,25 g
- Symperonic (Symperonic A7 od ICI, 7-9 EO C₁₂ - C₁₆ alkohol): 0,18 g
- Peroxid vodíka 30% vodný roztok: 50 g
- Voda s regulovanou tvrdosťou (3.10 mól/l Ca a 1.10 mól/l Mg) pri 45°C 10 litrov

Rozvlákňovač bol naplnený starými novinami vrátane všetkých ďalších zložiek. Počas 12 minút pri rýchlosti otáčok 2100 ot/min došlo k rozvlákneniu na kašu. Rozvláknená kaša sa potom nechala 30 minút stáť. Potom bola kaša premytá vodou s regulovanou tvrdosťou definovanou vyššie a získala sa tak 3% suspenzia pevnej hmoty, pričom pH bolo spätne upravené na hodnotu medzi 8 a 9. K tejto suspenzii sa pridalo 0,05 % (P₄) vztiahnuté na hmotnosť rozvláknenej kaše.

4 (c) Flotačný krok:

Vláknitá kaša získaná skôr sa premývala vodou s regulovanou tvrdosťou a získala sa tak 1% suspenzia pevnej hmoty, pH bolo upravené na hodnotu 9. Flotačný krok sa uskutočnil vo flotačnej jednotke typu LAMORT 151. Otvorila sa klapka na vstreknutie vzduchu a počas 12 minút došlo k flotácii. Po odtiahnutí peny bola rozvláknená kaša nasledovne filtrovaná na Buchnerovom lieviku. Získaný filtračný kal sa potom sušil a nasledovne sa merala jeho belosť podľa štandardu N F Q 03-039. Belosť mala hodnotu 63.

Porovnávací príklad 5

Uskutočnil sa znovu flotačný postup podľa Príkladu 4 (b) a podľa Príkladu 4 (c) s tým rozdielom, že počas rozvlákňovania nebol pridaný kopolymér (P_4). Získaná belosť mala hodnotu 61. Z Príkladu 4 a porovnávacieho Príkladu 5 bolo zrejmé, že prídavok polyméru podľa vynálezu významne zvyšuje belosť výslednej vlákniny.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Postup na zosvetľovanie starého použitého papiera, zahŕňajúci kroky:

(1) prevedenie starého použitého papiera na rozvláknenu kašu

(2) kontakt rozvláknenej kaše s vodným prostredím s pH asi 4 do asi 10,5 a so zosvetľovacím činidlom, ktoré zahŕňa vodnú disperziu povrchovo aktívneho kopolyméru, ktorým je:

(A) od asi 0,1 - 95 hmotn. % vzťahnuté na celkovú hmotnosť monomérov aspoň jedného vinylového monoméru, ktorý má aspoň jeden kvartérny dusíkový atóm;

(B) od asi 0 - 95 hmotn. % vzťahnuté na celkovú hmotnosť monomérov aspoň jedného vinylového monoméru, ktorý má aspoň jednu amidovú skupinu;

(C) od asi 0,5 - 75 hmotn. % vzťahnuté na celkovú hmotnosť monomérov aspoň jedného vinylového monoméru, ktorý nesie ako hydrofóbnu tak hydrofilnú skupinu;

(D) od asi 0 - 10 hmotn. % vzťahnuté na celkovú hmotnosť monomérov aspoň jedného vinylového monoméru, ktorý nesie aspoň jednu karboxylovú skupinu, a

(3) odstránenie farby z rozvláknenej kaše;

pod podmienkou, že celkový súčet hmotn. % monomérov (A) - (D) je 100.

2. Postup na zosvetľovanie starého použitého papiera podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že monomér (C) má všeobecný vzorec:

5. Postup na zosvetľovanie podľa nároku 4, v y z n a-
č u j ú c i s a t ý m , že monomér (A) je
dimetyldiallylamóniumchlorid alebo sulfát

6. Postup na zosvetľovanie podľa nároku 4, v y z n a-
č u j ú c i s a t ý m , že monomér je
dietyldiallylamóniumchlorid alebo sulfát.

7. Postup na zosvetľovanie podľa nároku 1, v y z n a-
č u j ú c i s a t ý m , že monomér (A) je vybratý zo
skupiny pozostávajúcej z:

(met)akryloyloxyetyltrialkylamónium(chloridu alebo
metylsulfátu),

(met)akryloyloxyhydroxypropyltrialkylamónium(chloridu
alebo metylsulfátu),

a (met)akrylamidopropyltrialkylamónium(chloridu
alebo metylsulfátu).

8. Postup na zosvetľovanie podľa nároku 1, v y z n a-
č u j ú c i s a t ý m , že monomér (B) je vo forme
prekurzoru vybratého zo skupiny zahŕňajúcej:

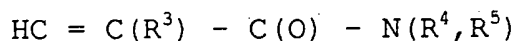
- vinylpyridíny alebo vinylamíny,

- vinylamidy, ktoré môžu byť nasledovne
kvarternizované metylchloridom, benzylchloridom alebo
dimetylsulfátom,

- kyselinu metakrylovú modifikovanú
glycidyltrialkylamóniumchloridom,

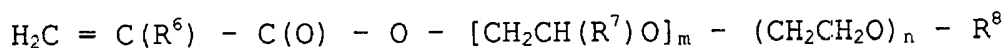
- hydrolyzovaný vinylformamid, a jeho anorganickú soľ
alebo ich kvarternizované deriváty.

9. Postup na zosvetľovanie podľa nároku 1, v y z n a -
č u j ú c i s a t ý m , že monomér (B) má všeobecný
vzorec:



kde R^3 je H alebo $\text{C}_1 - \text{C}_6$ alkyl, R^4 a R^5 sú identické alebo
rozdielne a sú H alebo $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ uhľovodíkový radikál.

10. Postup na zosvetľovanie podľa nároku 2, v y z n a -
č u j ú c i s a t ý m , že monomér (C) má všeobecný
vzorec:

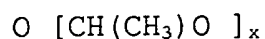


kde R^6 je H alebo metyl; R^7 je metyl; n je priemerné číslo
od asi 10 - 40 a m je priemerné číslo od asi 0 - 10, R^8 je
hydrofóbná $\text{C}_8 - \text{C}_{40}$ lineárna alebo rozvetvená alkylová,
alkylarylová alebo arylalkylová skupina.

11. Postup na zosvetľovanie podľa nároku 10,
v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že R^8 je $\text{C}_{18} - \text{C}_{30}$
alkylový radikál.

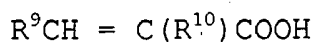
12. Postup na zosvetľovanie podľa nároku 10,
v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že R^8 je behenylový
radikál.

13. Postup na zosvetľovanie podľa nároku 10,
v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že R^8 má všeobecný
vzorec:



kde x je priemerné číslo od asi 2 do asi 3, kde označený
substituent x je náhodne rozložený asi benzénového kruhu,
s ktorým je spojený.

14. Postup na zosvetľovanie podľa nároku 1, v y z n a -
č u j ú c i s a t ý m , že monomér (D) má všeobecný
vzorec:



v ktorom R^9 je H, C(O)OY alebo CH_3 , kde, keď R^9 je H, R^{10} je
H, $C_1 - C_4$ alkyl, alebo CH_2COOY ; keď R^9 je $COOY$, R^{10} je H
alebo CH_2COOY ; alebo keď R^9 je CH_3 , R^{10} je H; Y je H alebo
 $C_1 - C_4$ alkyl.

15. Postup na zosvetľovanie podľa nároku 1, v y z n a -
č u j ú c i s a t ý m , že množstvo povrchovo
aktívneho kopolyméru (počítané ako suchá látka) je
v rozmedzí od asi 0,01 do asi 5,0 % hmotn. vzťahnuté na
suchú hmotnosť všetkého starého použitého papiera.

16. Postup na zosvetľovanie podľa nároku 1, v y z n a -
č u j ú c i s a t ý m , že monomér (D) je akrylová
alebo metakrylová kyselina alebo ich zmes s kyselinou
itakónovou alebo fumárovou.

17. Postup na zosvetľovanie podľa nároku 1, v y z n a -
č u j ú c i s a t ý m , že molekulová hmotnosť
uvedeného povrchovo aktívneho polyméru je medzi 5 000 a
5 000 000 daltonov.

18. Postup na zosvetľovanie podľa nároku 1, v y z n a -
č u j ú c i s a t ý m , že farba sa odstraňuje
z rozvláknenej kaše flotáciou, vypieraním vo vode alebo
kombináciou flotácie a vypierania.

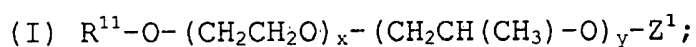
19. Postup podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i
s a t ý m , že pH uvedeného vodného prostriedku
v kroku (2) leží medzi asi 4 do asi 8.

20. Postup nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že pH uvedeného vodného roztoku v kroku (2) leží medzi asi 8 do asi 10,5.

21. Postup nároku 20, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že papier obsahuje viac ako asi 50 % farieb na báze oleja.

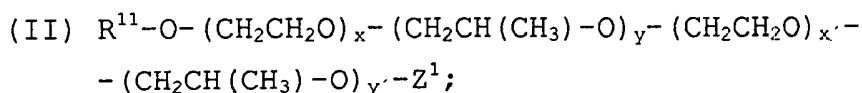
22. Postup nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že uvedený vodný prostriedok ďalej zahŕňa jednu alebo viac nežiónových povrchovo aktívnych látok vybratých zo skupiny zahŕňajúcej:

1) masťný alkohol, ktorý má počet uhlíkov od asi 8 do asi 22, alkoxylovaného etylénoxidom a propylénoxidom s všeobecným vzorcom (I):



kde R^{11} je alkylová skupina s priamym alebo rozvetveným reťazcom, ktorý má počet uhlíkov od asi 8 do 22; Z^1 je H alebo Cl; x predstavuje počet oxyetylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 3 do asi 25 a y predstavuje počet oxypropylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 1 do asi 10.

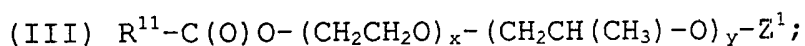
2) masťný alkohol s počtom uhlíkov od asi 8 do asi 22, alkoxylovaný etylénoxidom a propylénoxidom s všeobecným vzorcom (II):



kde R^{11} je alkylová skupina s priamym alebo rozvetveným reťazcom, ktorý má počet uhlíkov od asi 8

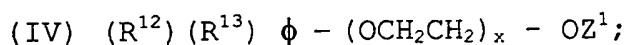
do 22; Z^1 je H alebo Cl; x a x' môžu byť rovnaké alebo rozdielne a predstavujú počet oxyetylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 2 do asi 25; a y a y' môžu byť rovnaké alebo rozdielne a predstavujú počet oxypropylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 0 do asi 10.

3) masťná kyselina s počtom uhlíkov od asi 8 do asi 22, alkoxylovaná etylénoxidom a propylénoxidom s všeobecným vzorcom (III):



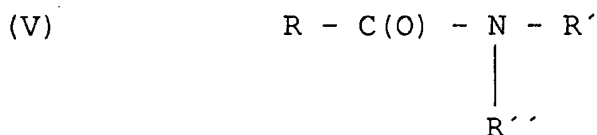
kde R^{11} je alkylová skupina s priamym alebo rozvetveným reťazcom, ktorý má počet uhlíkov od asi 8 do 22; Z^1 je H alebo Cl; x predstavuje počet oxyetylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 3 do asi 25; y predstavuje počet oxypropylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 2 do asi 15.

4) aromatický alkohol ako napr. fenol s alkylovým reťazcom od asi 8 do asi 20, alkoxylovaný etylénoxidom, s všeobecným vzorcom (IV):



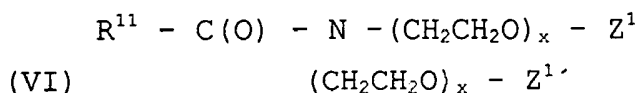
kde ϕ je fenylový kruh, R^{12} a R^{13} sú na sebe nezávislé a sú H alebo alkylová skupina, ktorá je rozvetvená alebo je s priamym reťazcom, a ktorá má počet uhlíkov od asi 8 do asi 14; Z^1 je H alebo Cl; x je počet oxyetylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 1 do asi 20.

5) masťný amid alkanolamidu všeobecného vzorca (V):



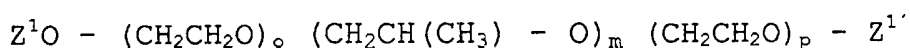
kde R' a R'' môžu byť rovnaké alebo rozdielne a sú H alebo CH_2CH_2OH alebo $CH_2CH(CH_3) - OH$ a R^{11} je skupina mastného alkyly s počtom uhlíkov od asi 8 do asi 20.

6) alkoxylovaný amid mastnej kyseliny alkanolamidu všeobecného vzorca (VI):



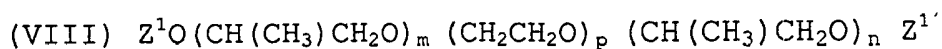
kde R^{11} je skupina mastného alkyly s počtom uhlíkov od asi 8 do asi 20; Z^1 a $Z^{1'}$ môžu byť rovnaké alebo rozdielne a sú H alebo Cl; a x a x' môžu byť rovnaké alebo rozdielne a predstavujú počet oxyetylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 2 do asi 10.

7) alkoxylát propylénglykolu všeobecného vzorca (VII):



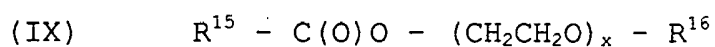
kde Z^1 a $Z^{1'}$ môžu byť rovnaké alebo rozdielne a sú H alebo Cl; o a p sú počet oxyetylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 3 do asi 15 a m udáva počet oxypropylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 5 do asi 40.

8) blokový alebo náhodný kopolymér etylénoxidu a propylénoxidu všeobecného vzorca (VIII):



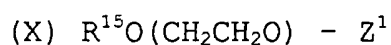
kde Z^1 a Z^1 môžu byť rovnaké alebo rozdielne a sú H alebo Cl; m a n sú počet oxypropylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 10 do asi 25 a p udáva počet oxyetylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 5 do asi 25.

9) estery etoxylovaných mastných kyselín s glykolmi a/alebo polyetylénglykolmi všeobecného vzorca (IX):



kde R^{15} je skupina mastného alkylu väčšia ako C_8 ; R^{16} je alkyl väčší ako C_8 alebo H; a x je počet oxyetylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 5 do asi 200. Príklady komerčne dostupných výrobkov sú výrobky Alkamus^R predávané firmou Rhône-Poulenc Inc. a výrobky podľa označenia CTFA ako PEG ricínový olej; a

10) etoxylovaný mastný alkohol všeobecného vzorca (X):



kde R^{15} je mastná alkylová skupina; Z^1 je H alebo Cl; a x predstavuje počet oxyetylénových skupín na molekulu, ktorý je v rozsahu od asi 1 do asi 20.

23. Postup podľa nároku 22, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že uvedená neiónová povrchovo aktívna látka je prítomná v kroku (2) v množstve od asi 0,01 do asi 3,0 % hmotn. vzťahnuté na hmotnosť všetkého východiskového suchého papierového materiálu z kroku (1).

24. Postup podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa uvedené kroky (1) a (2) uskutočňujú aspoň z časti súbežne.