

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **236252**  
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **427596**

(22) Data zgłoszenia: **30.10.2018**

(51) Int. Cl.  
**D21H 21/16 (2006.01)**  
**D21H 17/06 (2006.01)**

(54)

**Sposób wytwarzania papieru o właściwościach hydrofobowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**04.05.2020 BUP 10/20**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**28.12.2020 WUP 21/20**

(73) Uprawniony z patentu:

**TEKTURA OPAKOWANIA PAPIER  
SPÓŁKA AKCYJNA, Tychy, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KAZIMIERZ PRZYBYSZ, Łódź, PL  
PIOTR PRZYBYSZ, Lubraniec, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzec. pat. Grzegorz Młockowski**

**PL 236252 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania papieru o właściwościach hydrofobowych.

Znane są wyroby papiernicze od których wymagana jest podwyższona hydrofobowość, czyli cecha nadający papierowi odpowiednią odporność na wnikanie wody, jak w przypadku wytwarzania papierów do produkcji płyt kartonowo-gipsowych stosowanych w budownictwie.

Definicje:

Frakcja drobna – elementy masy celulozowej i masy papierniczej o wymiarze poniżej 0,2 mm.

Włókno celulozowe – element masy celulozowej o podłużnym kształcie, posiadający zdolność papierotwórczą oraz wymiar powyżej 0,2 mm.

Celuloza mikrofibrylowana (MFC) – elementy włókien celulozowych rozdrobnione mechanicznie i/lub w inny sposób, tak że średni wymiar elementów wynosi około 20 mikronów.

Frakcja „krótka” – strumień masy celulozowej uzyskany po procesie frakcjonowania zawierający włókna celulozowe wzbogacony o frakcję drobną (zawiera jej więcej niż strumień wejściowy do procesu frakcjonowania).

Frakcja „długa” – strumień masy celulozowej uzyskany po procesie frakcjonowania zawierający włókna celulozowe zubożony o frakcję drobną (zawiera jej mniej niż strumień wejściowy do procesu frakcjonowania).

Znany jest z opisu patentowego US2014322395 sposób zabezpieczania i wodoodporności artykułów i materiałów, takich jak drewno, płyta gipsowo-kartonowa, papier, inne wyroby z drewna, tkanina i beton oraz sposobów wytwarzania hydrofobowych materiałów i produktów, a w szczególności przygotowania i stosowania preparatów silanów do takiego celu. Sposób wytwarzania papieru hydrofobowego z użyciem pulpy zawierającej zawiesinę włókien celulozowych w środowisku wodnym zawierającym alkoksylsilan oraz papierowy lub tekturowy produkt opakowaniowy zawierający włókna celulozowe mające resztę silanową zasadniczo równomiernie rozmieszczoną w papierze lub tekturze i związane z celulozowymi włóknami głównie za pośrednictwem wiązań Si-O.

Znany jest z opisu patentowego CN107254805 (A) wynalazek który ujawnia hydrofobową metodę modyfikacji papieru. Sposób obejmuje następujące etapy: drukowanie hydrofobowego środka modyfikującego polikaprolakton na powierzchni papieru, ogrzewanie, chłodzenie i umożliwienie zestalenia hydrofobowego środka modyfikującego na powierzchni i w papierze, w celu otrzymania hydrofobowego zmodyfikowanego papierowego układu podstawowego. Sposób ma prosty proces, koszt zastosowanego hydrofobowego środka modyfikującego jest niski, składnik hydrofobowego środka modyfikującego jest stosunkowo prosty.

Znany jest z opisu patentowego EP 2 756 130 B1 sposób kontroli retencji na sicie maszyny papierniczej oraz półproduktu w postaci frakcji drobnej i/lub celulozy mikrofibrylowanej zawierającej jeden z klejów papierniczych (ASA lub AKD). Sposób ten polega na zaadsorbowaniu kleju papierniczego ASA lub AKD na frakcji drobnej (elementach poniżej 0,2 mm) i/lub celulozy mikrokrystalicznej (MFC) w celu stworzenia dodatnio naładowanych elementów zawiesiny włóknistej, które służą do połączenia z natury ujemnie naładowanych włókien celulozowych w większe skupiska w celu uzyskania większej retencji.

Znany jest z opisu patentowego PL 197622 B1 sposób wytwarzania papieru w którym z masy papierniczej wydziela się frakcję drobną, którą zagęszcza się a następnie nanosi na powierzchnię papieru po zmieszaniu z klejem skrobiowym.

Spośród przytoczonych powyżej patentów najbardziej zbliżone w zakresie zastosowanych dodatków chemicznych jest znoszenie EP 2 756 130 B1. Należy jednak zaznaczyć, że pomiędzy wnioskowanym zgłoszeniem a patentem EP 2 756 130 B1 istnieje szereg różnic. Po pierwsze patent EP 2 756 130 B1 dotyczy sposobu kontroli retencji elementów masy papierniczej na sicie maszyny papierniczej w zgłoszeniu tym nie ma informacji o poprawie hydrofobowości. Z uwagi na zastosowanie frakcji drobnej i/lub celulozy mikrofibrylowanej do adsorpcji kleju ASA lub AKD, oznacza to, że składniki te mają bardzo rozwiniętą powierzchnię. Zaadsorbują one klej ASA lub AKD natomiast też po wytworzeniu papieru łatwiej będą wchłaniać wodę z uwagi na rozwiniętą powierzchnię właściwą. Oznacza to, że papier ten nie będzie najprawdopodobniej wykazywał wysokiej hydrofobowości. Kolejną różnicą jest fakt, że w kontrolowaniu retencji, czyli zmianie ładunku z ujemnego na dodatni części elementów masy papierniczej można zastosować klej ASA, AKD lub inny związek kationowy. W przedmiotowym zgłoszeniu jedynym związkiem, który może być zastosowany jest klej ASA. Klej AKD dodany do zawiesiny o koncentracji powyżej 2%, tworzy skupiska włókien, które następnie tworzą nierównomierność gramatury w papierze. W patencie

EP 2 756 130 B1 wskazane jest, że miejscem dozowania półproduktu zawierającego klej ASA lub AKD jest krótki obieg maszyny papierniczej, bezpośrednio przed wlewem, a koncentracja powinna być poniżej 1,2% (zalecana  $0,1 \div 0,8\%$ ). W zgłoszonym wniosku wskazane jest, że dodatek kleju dokonywany jest do zawiesiny frakcji krótkiej o koncentracji od 2 do 5%. Zawiesina o takiej koncentracji jest mieszana z frakcją długą i dopiero całość jest rozcieńczana i podawana do wlewu jako jeden strumień masy. Różnica w stosowanej koncentracji wpływa znacząco na uzyskiwany efekt. W przypadku wynalazku opisanego w zgłoszeniu klej ASA dodany do masy o wyższej koncentracji do strefy silnego mechanicznego mieszania (młyna papierniczego) jest rozprowadzany po powierzchni włókien w sposób równomierny. W przypadku zgłoszenia EP 2 756 130 B1 autorzy upatrują szansę na zwiększenie adsorpcji w zwiększeniu powierzchni właściwej elementów masy czyli zastosowaniu najdrobniejszych cząstek takich jak MFC. We wnioskowanym wynalazku celem jest uzyskanie jak największej hydrofobowości (jak najmniejsza wartość  $Cobb_{60}$ ) przy dozowaniu określonej porcji kleju. Wskazane w wynalazku zastosowanie kleju ASA nie powoduje poprawy retencji. Nie zaobserwowano takiego zjawiska podczas wykonywania badań laboratoryjnych. Kolejną różnicą jest czas pomiędzy dodatkiem kleju ASA a sformowaniem papieru. W przypadku dozowania bezpośrednio przed wlewem czas ten mierzony jest w sekundach. W przypadku dozowania do masy gęstej przed młynem, czyli we wcześniejszej fazie procesu przygotowania masy, czas od momentu dozowania kleju do sformowania papieru mierzony jest w minutach.

Ponadto, w przypadku zgłoszenia EP 2 756 130 B1 jedynie niewielka część masy papierniczej (frakcja drobna i/lub MFC) zawierają klej ASA lub AKD. Jest to nakierowane na uzyskanie niewielkiej liczby silnie naładowanych dodatnio elementów. Zapewnia to retencje (zatrzymanie na sicie) pozostałych elementów masy papierniczej ale z uwagi na fakt, że większość elementów nie miała kontaktu z klejem jest niewystarczające do nadania hydrofobowości. W przypadku zgłoszonego wniosku około 1/3 elementów zawiera klej, zatem jest on bardziej równomiernie rozprowadzony i pozwala na uzyskanie hydrofobowości. Z uwagi, że cząstki nie są silnie naładowane dodatnio przez klej nie powoduje to poprawy retencji.

Podsumowując, główne różnice są w celu procesu, miejscu dozowania, frakcji do jakiej jest dozowany klej oraz różnej koncentracji zawiesiny podczas dozowania.

Proces przygotowania masy papierniczej składa się z szeregu operacji technologicznych. Uależnione są one od wejściowego surowca (masy celulozowej pierwotnej wytworzonej bezpośrednio z surowca ligninocelulozowego lub masy makulaturowej wytworzonej ze zużytego papieru – makulatury). Procesy te różnią się od siebie zasadniczo. W przypadku przetwarzania mas pierwotnych, które nie zawierają dużych ilości frakcji drobnej (poniżej 6% wagowo) polegają one przede wszystkim na uelastycznieniu włókien w procesie mielenia, dodaniu wypełniaczy, klejów oraz pomocniczych środków chemicznych.

W przypadku mas makulaturowych proces przygotowania masy papierniczej jest dużo bardziej skomplikowany i wieloetapowy, z uwagi na konieczność usunięcia zanieczyszczeń zawartych w makulaturze a także na dużo wyższą zawartość frakcji drobnej, czyli elementów o wymiarze poniżej 0,2 mm. Zawartość frakcji drobnej w masie makulaturowej może się wahać od kilkunastu do ponad 50% wagowo.

W procesie przygotowania masy makulaturowej realizuje się szereg operacji technologicznych takich jak rozczynianie – zamiana makulatury w postaci beli do zawiesiny, którą można pompować; rozwłóknianie – rozbicie pęczków włókien do pojedynczych włókien; oczyszczanie – usunięcie zanieczyszczeń według gęstości; sortowanie – usunięcie zanieczyszczeń według wymiaru; frakcjonowanie – rozdzielanie elementów masy włóknistej na frakcje tzw. „dłuższą” czyli wzbogaconą we włókna i „krótszą” czyli wzbogaconą we frakcję drobną. Następnie frakcja „dłuższa” i „krótsza” mieszana jest w odpowiednich proporcjach w celu uzyskania masy o pożądanych właściwościach. Do skomponowanej masy dodaje się pomocnicze środki chemiczne. Jedną z pożądanych właściwości papieru jest nadanie mu odpowiedniej hydrofobowości czyli chwilowej odporności na wnikanie wody. Właściwość tą określa się poprzez pomiar parametru  $Cobb_{60}$ , który określa jaka masa wody została wchłonięta przez 1 m<sup>2</sup> papieru przy czasie ekspozycji na wodę 60 sekund. Pomiar ten jest znormalizowany zgodnie z wytycznymi normy ISO 535:2014. Hydrofobowość papieru uzyskiwana jest poprzez dodatek środków hydrofobizujących nadających papierowi odpowiednią odporność na wnikanie wody. W przypadku wytwarzania papierów do produkcji płyt kartonowo-gipsowych stosowanym środkiem hydrofobizującym może być klej ASA, czyli emulsja oparta na bezwodniku kwasu bursztynowego (z ang. AlkenylSuccinicAnhydride – ASA). Związek ten stanowi jądro komercyjnie dostępnych klejów, które mogą być jeszcze chemicznie

modyfikowane. Klej ASA występuje w formie emulsji o żółtawej barwie (cząsteczki kleju zawieszone w fazie wodnej). W skład kleju oprócz substancji czynnej mogą wchodzić jeszcze: skrobia kationowa, lub kationowy polielektrolit oraz substancja lub substancje powierzchniowo czynne. Dodatki te mają zapewnić stabilność kleju ASA. Z uwagi na dużą reaktywność klej ten jest dodawany do masy celulozowej bezpośrednio przed procesem formowania, do obszaru gdzie masa jest rozcieńczona do koncentracji poniżej 1,5% oraz płynie z dużą prędkością (występują duże turbulencje zapewniające mieszanie). Klej reaguje i tworzy wiązania kowalencyjne z łańcuchami celulozy. Dokładnie tworzone jest wiązanie  $\beta$ -ketonowe pomiędzy cząsteczką kleju (rozerwanym pierścieniem) a grupą hydroksylową w łańcuchach celulozy. W przypadku gdyby klej szybko nie przereagował z celulozą ulega on rozpadowi (hydrolizie) w środowisku wodnym. Stąd też bardzo istotne jest jego szybkie i równomierne zaadsorbowanie w masie celulozowej.

Głównymi wyzwaniami przy stosowaniu kleju ASA jest uniknięcie hydrolizy kleju – czyli jak największe przereagowanie z cząsteczkami celulozy poprzez równomierne rozprowadzenie w masie papierniczej w możliwie krótkim czasie.

W stosowanych dotychczas sposobach wyzwanie te realizowane są w następujący sposób: ograniczenie hydrolizy kleju ASA prowadzone jest poprzez przygotowanie go najpóźniej jak to tylko możliwe. Równomierne rozprowadzenie kleju uzyskuje się poprzez wprowadzenie go w strefę o znacznej burzliwości, czyli bezpośrednio przed wlewem lub przed pompą wlewu. Klej dodawany jest do zawiesiny masy papierniczej o koncentracji poniżej 1,5%, w większości przypadków jest to poniżej 1%. Sposób według wynalazku polega na tym, że po operacji frakcjonowania do strumienia wzbogaconego o frakcję drobną dodawany jest klej reaktywny ASA przy czym strumień ma koncentrację powyżej 2% masy suchej. Optymalna koncentracja strumienia wzbogaconego we frakcję drobną do którego dodawany jest klej ASA to 3% do 5%. Klej reaktywny ASA dodawany jest do strumienia masy papierniczej wzbogaconej we frakcję drobną bezpośrednio przed młynem lub do komory młyna.

Sposób według wynalazku polega na tym, że po operacji frakcjonowania do strumienia wzbogaconego o frakcję drobną o koncentracji 3% do 5% masy suchej dodawany jest klej reaktywny ASA przy czym klej reaktywny ASA dodawany jest do strumienia masy papierniczej wzbogaconej we frakcję drobną bezpośrednio przed młynem lub do komory młyna, by klej ASA nie był dodawany do całej masy tylko do wydzielonej uprzednio frakcji „krótkiej”, która zawiera oprócz włókien dużą ilość frakcji drobnej, czyli elementów o wymiarze 0,2 mm. W miejscu dozowania kleju, zawiesina frakcji „krótkiej” posiada wyższą koncentrację niż zawiesina masy papierniczej przed wlewem. Koncentracja ta wynosić może od 2 do 5%, zależnie od koncentracji w jakiej prowadzony jest proces frakcjonowania. W celu rozwiązania zagadnienia bardzo dobrego wymieszania kleju z frakcją krótką, jak wykazały liczne próby, klej ten powinien zostać podany bezpośrednio przed młynem lub wprowadzony do komory młyna tak by zapewnić jak najlepsze i najszybsze wymieszanie kleju z frakcją krótką. Zapewni to równomierne rozprowadzenie kleju w całej masie frakcji krótkiej. Proponowane rozwiązanie pozwala znacząco ograniczyć lub praktycznie wyeliminować dodatek skrobi kationowej.

Następnie uzyskana frakcja „krótka” zawierająca klej jest komponowana z frakcją „długą” w taki sposób by uzyskać odpowiedni stopień hydrofobilizacji papieru. Obie frakcje mają podczas mieszania się ze sobą koncentrację powyżej 2%. Powstały ze zmieszania tych frakcji strumień masy również posiada koncentrację powyżej 2%. Klej nie jest dodawany do frakcji „długiej”. W celu zwiększenia hydrofobowości papieru zwiększyć należy dawkę kleju do frakcji „krótkiej”, czyli wzbogaconej we frakcję drobną (elementy o wymiarze poniżej 0,2 mm). Zastosowanie dodatku kleju w taki sposób pozwala na ograniczenie jego zużycia o średnio 10%, lub uzyskanie większej hydrofobowości papieru przy takim samym dodatku kleju.

**P r z y k ł a d realizacji wynalazku:**

W sposobie według wynalazku 1 tona masy makulaturowej (bezwzględniej suchej) po procesie rozczynienia, rozwłóknienia, oczyszczania i sortowania zostaje poddana procesowi frakcjonowania. Po tych procesach masa jest w postaci zawiesiny o koncentracji w zakresie od 1 do 6%. Masa po tych procesach zawiera 250 kg frakcji drobnej (czyli elementów o wymiarze poniżej 0,2 mm) oraz 750 kg włókien, czyli elementów o wymiarze powyżej 0,2 mm. Masa ta poddawana jest procesowi frakcjonowania w 3 stopniowym układzie urządzeń frakcjonujących (sortowników frakcjonujących). Uzyskane strumienie masy po procesie frakcjonowania są następujące:

Strumień 1 – frakcja krótka 300 kg, zawierający 200 kg frakcji drobnej i 100 kg włókien

Strumień 2 – frakcja długa 700 kg, zawierający 50 kg frakcji drobnej i 650 kg włókien

Masa wydzielona jako strumień 1 podawana jest procesowi mielenia, podczas którego do masy dodawane jest 8 kg kleju reaktywnego ASA (w przeliczeniu na suchą substancję). Proces mielenia prowadzony jest w celu egalizacji (wymieszania). Następnie strumień masy 1 i 2 są ponownie łączone. Z uzyskanej masy formowana jest wstęga papiernicza, następnie poddawana procesów prasowania i suszenia.

Uzyskany papier poprzez dodatek kleju tylko do frakcji „krótkiej” charakteryzuje się stopniem zaklejenia na poziomie 22 g/m<sup>2</sup>. Dla porównania papier uzyskany w analogiczny sposób, tylko w którym klej dodawany jest do całej rozcieńczonej masy bezpośrednio przed sformowaniem uzyskał stopień zaklejenia 25 g/m<sup>2</sup>. Zatem posiada mniejszą hydrofobowość. By uzyskać taki sam stopień zaklejenia dla papieru (22 g/m<sup>2</sup>), w którym klej dodaje się do całego strumienia masy włóknistej należałoby go dodać więcej, o około  $0,91 \div 0,92$  kg na tonę bezwzględnie suchej masy makulaturowej.

### Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania papieru o właściwościach hydrofobowych polegający na rozczynianiu, rozwłóknianiu, oczyszczaniu i frakcjonowaniu masy makulaturowej, **znamienny tym**, że po operacji frakcjonowania do strumienia wzbogaconego o frakcję drobną o koncentracji 3% do 5% masy suchej dodawany jest klej reaktywny ASA przy czym klej reaktywny ASA dodawany jest do strumienia masy papierniczej wzbogaconej we frakcję drobną bezpośrednio przed młynem lub do komory młyna.