

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **02.11.2000**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **08.11.1999**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/164230**
(33) Země priority: **US**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.11.2003**
(Věstník č. 11/2003)
(86) PCT číslo: **PCT/EP00/10821**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/034909**

(21) Číslo dokumentu:

2002 -1576

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

D 21 H 23/76

(71) Přihlašovatel:
CIBA SPECIALTY CHEMICALS WATER
TREATMENTS LIMITED, Bradford, GB;

(72) Původce:
Chen Gordon Cheng I., Chesapeake, VA, US;
Richardson Gary Peter, Clayton, GB;

(74) Zástupce:
Kubát Jan Ing., Přístavní 24, Praha 7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:
Způsob výroby papíru nebo kartónu

(57) Anotace:

Podstata způsobu výroby papíru nebo kartónu zahrnujícího vytvoření celulóзовé suspenze, vločkování suspenze, odvodnění suspenze na sítu k získání archu a potom vysušení archu spočívá v tom, že suspenze se vločkuje za použití vločkovacího systému obsahujícího křemičitý materiál a aniontový rozvětvený ve vodě rozpustný polymer, který byl vytvořen z ve vodě rozpustného ethylenicky nenasyceného aniontového monomeru nebo monomerní směsi a polymeračního činidla pro rozvětvení řetězce a který má a) vnitřní viskozitu vyšší než 1,5 dl/g nebo/a Brookfieldovou biskozitu vyšší než asi 2,0 mPa.s, b) hodnotu reologické oscilace tangens delta při 0,005 vyšší než 0,7 nebo/a c) deionizované viskozitní číslo SLV, které je alespoň trojnásobkem solného viskozitního čísla SLV odpovídajícího nerozvětveného polymeru připraveného v nepřítomnosti větvicího činidla.

180560/KB

Způsob výroby papíru nebo kartónu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby papíru nebo kartónu z celulóзовé vlákniny za použití nového vločkovacího systému.

Dosavadní stav techniky

Při výrobě papíru a kartónu se řídka celulóзовá vláknina odvodňuje na pohyblivém sítu k vytvoření archu, který se potom vysuší. Je velmi dobře známo přidávat do celulóзовé suspenze ve vodě rozpustné polymery za účelem dosažení vločkování celulóзовého pevného podílu a zlepšit tak průběh odvodnění na pohyblivém sítu.

Za účelem zvýšení produktivity výroby papíru je mnoho moderních papírenských strojů provozováno při vysokých provozních rychlostech. V důsledku těchto zvýšených rychlostí provozu papírenských strojů byl soustředěn zájem na odvodňovací a retenční systémy, které by zaručily zvýšenou rychlost odvodňování řídké celulóзовé vlákniny. Nicméně je známo, že zvýšením molekulové hmotnosti polymerního retenčního pomocného činidla, které se přidá bezprostředně před odvodněním, se sice zvýší rychlost odvodnění, avšak na úkor požadovaného uspořádání vláken v papírovém archu. Je obtížné dosáhnout optimální rovnováhy mezi retencí, odvodněním, vysušením a uspořádáním vláken v

papírovém archu při přidání pouze jediného retenčního činidla a je tedy obvyklou praxí přidávat dva separátní materiály postupně.

V patentovém dokumentu EP-A-235893 je popsán způsob, při kterém se do papíroviny před vystavením papíroviny střihovému namáhání přidá lineární kationtový polymer, načež se opětovného vločkování dosáhne zavedením bentonitu po uvedeném střihovém stupni. Tento způsob poskytuje zlepšené odvodnění celulózové vlákniny a rovněž dobrou formaci archu a retenci. Tento způsob, který je komerčně dostupný společností Ciba specialty Chemicals pod ochrannou známkou Hydrocol, je úspěšně využíván po více než deset let.

Nedávno byly učiněny různé pokusy modifikovat výše uvedené způsoby obměnou jedné nebo několika jejich složek. Takto se v patentovém dokumentu US-A-5 393 381 popisuje způsob výroby papíru nebo kartónu, při kterém se do vláknité suspenze pulpy přidá ve vodě rozpustný rozvětvený kationtový polyakrylamid a bentonit. Uvedený rozvětvený kationtový polyakrylamid se připraví polymerací v roztoku směsi akrylamidu, kationtového monomeru, větvicího činidla a činidla pro přenos řetězců.

V patentovém dokumentu US-A-5 882 525 se popisuje způsob, při kterém se do disperze sunspendovaného pevného podílu, například do papíroviny, přidá kationtový, rozvětvený, ve vodě rozpustný polymer s koeficientem rozpustnosti větším než asi 30 % za účelem uvolnění vody. Uvedený kationtový rozvětvený ve vodě rozpustný polymer se připraví s obdobných složek, jaké byly uvedeny v patentovém dokumentu US-A-5 393 381, t.j. například polymerací směsi

akrylamidu, kationtového monomeru, větvicího činidla a činidla pro přenos řetězců.

V patentovém dokumentu WO 98/29604 se popisuje způsob výroby papíru, při kterém se k celulóзовé suspenzi přidá kationtové polymerní retenční činidlo za účelem vytvoření vloček, načež se tyto vločky mechanicky odbourají a suspenze se opětovně vločkuje přidáním roztoku druhého aniontového polymerního retenčního činidla. Aniontové polymerní retenční činidlo je tvořeno rozvětveným polymerem, který je charakterizován hodnotou reologické oscilace tangens delta při 0,005 Hz vyšší než 0,7 nebo deionizovaným viskozitním číslem SLV, které je rovno alespoň trojnásobku solného viskozitního čísla SLV odpovídajícího polymeru vyrobeného v nepřítomnosti větvicího činidla. Tento způsob poskytuje ve srovnání se způsoby dosavadního stavu techniky významné zlepšení kombinace retence a uspořádání vlákna v archu.

V patentovém dokumentu EP-A-308 752 se popisuje způsob výroby papíru, při kterém se k materiálu na výrobu papíru přidá nízkomolekulární kationtový organický polymer a potom kolidní silika a vysokomolekulární plněný akrylamidový kopolymer s molekulovou hmotností alespoň 500 000. Popis vysokomolekulárních polymerů ukazuje, že se jedná o lineární polymery.

Nicméně stále existuje potřeba zlepšit proces výroby papíru dalším zlepšením odvodnění, retence a uspořádání vlákna v archu. Kromě toho zde rovněž existuje potřeba mít k dispozici účinnější vločkovací systém pro výrobu vysoce plněného papíru.

Podstata vynálezu

V rámci vynálezu je poskytnut způsob výroby papíru nebo kartónu zahrnující vytvoření celulózové suspenze, vločkování suspenze, odvodnění suspenze na sítu k vytvoření archu a potom vysušení archu, jehož podstata spočívá v tom, že se suspenze vločkuje za použití vločkovacího systému obsahujícího křemičitý materiál a aniontový rozvětvený ve vodě rozpustný polymer, který byl vytvořen z ve vodě rozpustného ethylenicky nenasyceného aniontového monomeru nebo monomerní směsi a větvicího činidla, přičemž tento polymer má

- a) vnitřní viskozitu vyšší než 1,5 dl/g nebo/a solnou Brookfielldovu viskozitu vyšší než asi 2,0 mPa.s a
- b) hodnotu reologické oscilace tangens delta při 0,005 Hz vyšší než 0,7 nebo/a
- c) deionizované viskozitní číslo SLV, které je alespoň trojnásobkem solného viskozitního čísla SLV odpovídajícího nerozvětveného polymeru připraveného při absenci větvicího činidla.

S překvapením bylo zjištěno, že vločkování celulózové suspenze za použití vločkovacího systému, který obsahuje křemičitý materiál a aniontový rozvětvený ve vodě rozpustný polymer mající specifické reologické charakteristiky, poskytuje zlepšení retence, odvodnění a tvorby archu (uspořádání vláken v archu) ve srovnání s použitím aniontového rozvětveného polymeru bez křemičitého materiálu nebo ve srovnání s použitím křemičitého materiálu bez aniontového rozvětveného polymeru.

Křemičitým materiálem může být materiál zvolený z množiny zahrnující částice na bázi siliky, silikové

mikrogely, koloidní siliku, silikasoly, silikagely, polykřemičitany, hlinitokřemičitany, polyhlinitokřemičitany, borokřemičitany, polyborokřemičitany a zeolity. Tento křemičitý materiál může být ve formě aniontového mikročasticového materiálu. Alternativně může být křemičitým materiálem kationtová silika. Vhodně může být křemičitý materiál zvolen z množiny zahrnující siliky a polykřemičitany. Silika může být například ve formě koloidní siliky, která je například popsána v patentovém dokumentu WO-A-8600100. Polykřemičitanem může být koloidní kyselina křemičitá popsána v patentovém dokumentu US-A-4,388,150.

Polykřemičitany podle vynálezu mohou být připraveny okyselením vodného roztoku křemičitanu alkalického kovu. Tak například polysilikové mikrogely, které jsou jinak známé jako aktivní silika, mohou být připraveny částečným okyselením křemičitanu alkalického kovu na hodnotu pH rovnou asi 8 až 9 za použití minerálních kyselin nebo kyselých iontoměničových pryskyřic, solí kyselých solí nebo kyselých plynů. Může být žádoucí ponechat stárnout čerstvě vytvořenou kyselinu polykřemičitou za účelem dosažení vytvoření dostatečné trojrozměrné síťové struktury. Obecně bude doba stárnutí nedostatečná ke zgelovatění kyseliny polykřemičité. Obzvláště výhodné křemičité materiály zahrnují polyhlinitokřemičitany. Tyto polyhlinitokřemičitany mohou být například aluminovanou kyselinou polykřemičitou, získanou tak, že se nejdříve vytvoří mikročastice kyseliny polykřemičité, které se potom uvedou do styku s hlinitými solemi, jak je to například popsáno v patentovém dokumentu US-A-5,176,891. Takové polyhlinitokřemičitany jsou tvořeny silikovými mikročasticemi s hliníkem deponovaným přednostně na povrchu uvedených částic.

Alternativně mohou být polyhlinitokřemičitany polypartikulárními mikrogely majícími specifický povrch větší než $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ a vytvořené reakcí křemičitanu alkalického kovu s kyselinou a s ve vodě rozpustnou hlinitou solí, jak je to například popsáno v patentovém dokumentu US-A-5,482,693. Typicky mohou mít polyhlinitokřemičitany molární poměr alumina:silika v rozmezí mezi 1:10 a 1:1500.

Polyhlinitokřemičitany mohou být vytvořeny okyselením vodného roztoku křemičitanu alkalického kovu na hodnotu pH rovnou 9 nebo 10 za použití koncentrované kyseliny sírové obsahující 1,5 až 2,0 % hmotn. ve vodě rozpustné hlinité soli, například síranu hlinitého. Vodný roztok může být ponechán stárnout po dobu dostatečnou k vytvoření trojrozměrného mikrogelu. Typicky se polyhlinitokřemičitan ponechá stárnout po dobu asi dvou hodin a třiceti minut před zředěním vodného polykřemičitanu na obsah siliky 0,5 % hmotnosti.

Křemičitým materiálem může být koloidní borokřemičitan, který je například popsán v patentovém dokumentu WO-A-9916708. Tento koloidní borokřemičitan může být připraven uvedením do styku zředěného vodného roztoku křemičitanu alkalického kovu s kationtoměničovou pryskyřicí k získání kyseliny křemičité, která se potom smísí se zředěným vodným roztokem boritanu alkalického kovu a s hydroxidem alkalického kovu k vytvoření vodného roztoku obsahujícího 0,01 až 30 % oxidu boritého a majícího hodnotu pH 7 až 10,5.

Aniontový rozvětvený polymer se vytvoří z ve vodě rozpustného monomerní směsi obsahující alespoň jeden aniontový nebo potenciálně aniontový ethylenicky nenasycený monomer a malé množství větvicího činidla, které je

například popsáno v patentovém dokumentu WO-A-9829604. Obecně bude polymer vytvořen ze směsi 5 až 100 % hmotn. ve vodě rozpustného monomeru a 0 až 95 % hmotn. neionogenního ve vodě rozpustného monomeru.

Typicky mají ve vodě rozpustné monomery rozpustnost ve vodě alespoň rovnou 5 g/100 cm³. Aniontový monomer je výhodně zvolen z množiny zahrnující kyselinu akrylovou, kyselinu methakrylovou, kyselinu maleinovou, kyselinu krotonovou, kyselinu itakonovou, kyselinu 2-akrylamido-2-methylpropansulfonovou, kyselinu allylsulfonovou a kyselinu vinylsulfonovou a jejich soli alkalických kovů nebo jejich amonné soli. Neionogenní monomer se výhodně zvolí z množiny zahrnující akrylamid, methakrylamid, N-vinylpyrrolidon a hydroxyethylakrylát. Obzvláště výhodná monomerní směs obsahuje akrylamid a akrylát sodný.

Větvicím činidlem může být libovolný chemický materiál, který způsobí rozvětvení reakcí karboxylových nebo jiných volných skupin (například epoxid, silan, vícemocný kov nebo formaldehyd). Výhodně je větvicím činidlem polyethylenicky nenasycený monomer, který je obsažen v monomerní směsi, ve které se polymer připravuje. Požadované množství větvicího činidla se bude měnit podle použitého konkrétního větvicího činidla. V případě, že se použije polyethylenicky nenasycené akrylové větvicí činidlo, jakým je například methylenbisakrylamid, potom je jeho molární množství obvykle nižší než 30 mol. a výhodně nižší než 20 mol. ppm. Obecně je toto množství nižší než 10 mol. ppm a nejvýhodněji nižší než 5 mol. ppm. Optimální množství větvicího činidla je výhodně asi 0,5 až 3 mol. ppm nebo dokonce 3,8 mol. ppm, avšak v některých případech může být žádoucí použít 7 nebo 10 mol. ppm větvicího činidla.

Výhodně je větvicí činidlo ve vodě rozpustné. Typicky může být dvoufunkčním materiálem, jakým je například methylenbisakrylamid, nebo může být třífunkčním, tetrafunkčním nebo vícefunkčním zesítovacím činidlem, jakým je například tetraallylamoniumchlorid. Poněvadž allylové monomery mají nižší reaktivitu, polymerují méně snadno a je takto obvyklou praxí v případě, že se používají polyethylenicky nenasycená allylová větvicí činidla, jako je například tetraallylamoniumchlorid, použít je ve větším množství, například v množství 5 až 30 nebo dokonce 35 mol. ppm nebo dokonce 38 mol. ppm nebo tato množství mohou činit až 70 nebo 100 mol. ppm.

Rovněž může být žádoucí zahrnout do monomerní směsi činidlo pro přenos řetězců. V případě, že je tedy činidlo pro přenos řetězců zahrnuto do monomerní směsi, potom může být použito v množství rovném alespoň 2 ppm hmotn. a může být rovněž použito v množství činícím až 200 ppm hmotn.. Typicky se množství činidla pro přenos řetězců pohybují v rozmezí od 10 do 50 ppm hmotn.. Činidlem pro přenos řetězců může být libovolná vhodná látka, například fosfornan sodný, 2-merkapt ethanol, kyselina jablečná nebo kyselina thioglykolová. Výhodně však se aniontový polymer připraví v nepřítomnosti přidaného činidla pro přenos řetězců.

Aniontový rozvětvený polymer je obecně ve formě emulze nebo disperze typu voda-v-oleji. Typicky se tyto polymery připraví reverzně fázovou emulzní polymerací za účelem vytvoření reverzně fázové emulze. Tento produkt má obvykle takovou velikost částic, že 90 % hmotn. tohoto produktu má velikost částic menší než 10 mikrometrů a výhodně alespoň 90 % hmotn. tohoto produktu má velikost částic menší než 2 mikrometry, například v podstatě vyšší než 100 nm a zejména v podstatě v rozmezí od 500 nm do 1 mikrometru. Takové

polymery mohou být připraveny konvenční reverzně fázovou emulzní nebo mikroemulzní polymerační technikou.

Hodnota tangens delta při 0,005 Hz se stanoví za použití reometru s regulovaným namáháním v oscilačním modu (Controlled Stress Rheometer in Oscillation mode) a 1,5% (hmotn.) vodného roztoku polymeru v deionizované vodě po dvouhodinovém zpracování v otočném bubnu. V průběhu stanovení se použije zařízení Carrimed CSR 100 vybavené 6 cm akrylovým kuželem s vrcholovým úhlem kužele $1^{\circ}58'$ a s hodnotou komolosti (Item ref 5664) rovnou 58 μm . Byl použit objem vzorku asi 2 až 3 cm^3 . Teplota se reguluje v rozmezí 19,9 až 20,1 $^{\circ}\text{C}$ za použití Peltierovy plotny. Při frekvenčním monitorování v rozmezí od 0,005 do 1 Hz se použije úhlový posun 5×10^{-4} radianu ve 12 stupních na logaritmické bázi. Výsledky měření G' a G'' se zaznamenají a použijí při výpočtu hodnot tangens delta (G''/G').

Hodnotou tangens delta je poměr ztrátového (viskozního) modulu G'' ke skladovacímu (elastickému) modulu G' v systému.

Při nízkých frekvencích (0,005 Hz) se předpokládá, že míra deformace vzorku je dostatečně pomalá k tomu, aby se lineární nebo rozvětvené zamotané řetězce mohly rozmotat. Síťové nebo zesíťované systémy vykazují permanentní zamotání řetězců a mají takto nízké hodnoty tangens delta v širokém rozmezí frekvencí. Proto jsou měření při nízké frekvenci (např. 0,005 Hz) použita k charakterizování vlastností polymeru ve vodném prostředí.

Aniontové rozvětvené polymery by měly mít hodnotu tangens delta při 0,005 Hz vyšší než 0,7. Výhodné aniontové rozvětvené polymery mají hodnotu tangens delta při 0,005 Hz 0,8. Výhodnou vnitřní viskozitou je alespoň 2 dl/g, například alespoň 4 dl/g, zejména alespoň 5 nebo 6 dl/g. Může být žádoucí poskytnout polymery s v podstatě vyšší molekulovou hmotností, které mají vnitřní viskozitu rovnou až 16 nebo 18 dl/g. Nicméně nejvýhodnější polymery mají vnitřní viskozitu v rozmezí od 7 do 12 dl/g, zejména v rozmezí od 8 do 10 dl/g.

Výhodné rozvětvené aniontové polymery mohou být rovněž charakterizovány odkazem na odpovídající polymer připravený za stejných polymeračních podmínek, avšak v nepřítomnosti větvicího činidla (t.j. odkazem na odpovídající "nerozvětvený polymer"). Tento nerozvětvený polymer má obecně vnitřní viskozitu alespoň rovnou 6 dl/g a výhodně rovnou alespoň 8 dl/g. Mnohdy má vnitřní viskozitu rovnou 16 až 30 dl/g. Obvykle se použije takové množství větvicího činidla, že se vnitřní viskozita sníží o 10 až 70 %, někdy až o 90 %, původní hodnoty (vyjádřeno v dl/g) nerozvětveného polymeru.

Solná Brookfieldova viskozita polymeru se měří tak, že se připraví 0,1% (hmotn.) vodný roztok aktivního polymeru v 1M vodném roztoku NaCl majícím teplotu 25 °C, načež se při měření viskozity použije Brookfieldův viskozimetr vybavený adaptorem UL při 6 otáčkách za minutu. Takto se práškový polymer nebo reverzně fázový polymer nejprve rozpustí v deionizované vodě k získání koncentrovaného roztoku a tento koncentrovaný roztok se potom zředí 1M vodným roztokem NaCl. Viskozita solného roztoku je obecně vyšší než 2,0 mPa.s a je obvykle rovna alespoň 2,2 mPa.s, výhodně rovna alespoň 2,5 mPa.s. Obecně není tato viskozita vyšší než 5

mPa.s, přičemž obvykle výhodnou je viskozita je viskozita v rozmezí od 3 do 4 mPa.s. Všechna tato měření jsou provedena při 60 otáčkách za minutu.

Viskozitní číslo SLV použité k charakterizaci aniontového rozvětveného polymeru se stanoví použitím viskozimetru typu Glass Suspended Level Viscometer při teplotě 25 °C, přičemž viskozimetr se zvolí tak, aby odpovídal viskozitě roztoku. Viskozitní číslo je rovno η/η_0 , kde η a η_0 jsou viskozitní výsledky pro vodné polymerní roztoky a kontrolní měření pouze rozpouštědla. Tyto výsledky mohou být rovněž označeny jako specifické viskozity. Deionizované viskozitní číslo SLV je číslo získané pro 0,05% vodný roztok polymeru připravený v deionizované vodě. Solné viskozitní číslo SLV je číslo získané pro 0,05% polymerní vodný roztok připravený v 1M chloridu sodném.

Deionizované viskozitní číslo SLV je výhodně rovné alespoň 3 a obecně alespoň 4, například až 7 nebo 8 nebo dokonce ještě vyšším hodnotám. Nejlepší výsledky se dosáhnou v případě, kdy je toto číslo rovno 5. Výhodně je toto číslo větší než deionizované viskozitní číslo SLV pro nerozvětvený polymer, t.j. polymer připravený za stejných polymeračních podmínek, avšak v nepřítomnosti větvicího činidla (a tudíž majícího vyšší vnitřní viskozitu). Jestliže deionizované viskozitní číslo SLV není vyšší než deionizované viskozitní číslo nerozvětveného polymeru, potom výhodně činí alespoň 50 % a obvykle alespoň 75 % deionizovaného viskozitního čísla SLV nerozvětveného polymeru. Solné viskozitní číslo SLV je obvykle nižší než 1. Deionizované viskozitní číslo SLV je často rovno alespoň pětinásobku, a výhodně alespoň osminásobku, solného viskozitního čísla SLV.

V souladu s vynálezem mohou být složky vločkovacího systému smíšeny za vzniku směsi a takto zavedeny do celulózové suspenze jako jediná kompozice. Alternativně mohou být aniontový rozvětvený polymer a křemičitý materiál zavedeny odděleně avšak současně. Výhodně se však křemičitý materiál a aniontový rozvětvený polymer zavádějí do suspenze postupně, výhodně tak, že se nejdříve zavede křemičitý materiál a potom se zavede aniontový rozvětvený polymer.

V rámci výhodné formy provedení vynálezu se ve vodě rozpustný aniontový rozvětvený polymer a křemičitý materiál přidají do celulózové suspenze, která byla předběžně zpracována kationtovým materiálem. Toto předběžné kationtové zpracování může být provedeno zabudováním kationtových materiálů do suspenze v libovolném místě před přidáním aniontového rozvětveného polymeru a křemičitého materiálu. Takto může být uvedené kationtové zpracování provedeno bezprostředně před přidáním aniontového rozvětveného polymeru a křemičitého materiálu, i když výhodně se kationtový materiál zavede do suspenze dostatečně brzy k tomu, aby došlo k jeho rozdělení v celém objemu celulózové suspenze ještě předtím, než se přidá buď aniontový rozvětvený polymer nebo křemičitý materiál. Může být žádoucí přidat kationtový materiál před jedním stupněm z množiny zahrnující směšovací stupeň, třídící stupeň a čistící stupeň a v některých případech před tím, než se provede zředění suspenze. Může být také příznivé přidat kationtový materiál do směšovací komory nebo dokonce do jedné nebo několika složek celulózové suspenze, například do suspenze natíraného odpadního papíru nebo plniva, například do suspenze sráženého uhličitanu vápenatého.

Uvedeným kationtovým materiálem může být libovolný počet kationtových látek, jakými jsou například ve vodě rozpustné organické polymery, nebo anorganické materiály, jakými jsou například kamenec, polyaluminiumchlorid, trihydrát chloridu hlinitého a aluminochlorhydrát. Ve vodě rozpustnými kationtovými organickými polymery mohou být přírodní polymery, jako například kationtový škrob, nebo syntetické kationtové polymery. Obzvláště výhodné jsou kationtové materiály, které koagulují nebo vločkují celulózová vlákna a ostatní složky celulózové suspenze.

V rámci další výhodné formy vynálezu obsahuje vločkovací systém alespoň tři vločkovací složky. Takto tento výhodný vločkovací systém obsahuje ve vodě rozpustný aniontový polymer, křemičitý materiál a alespoň jedno dodatečné vločkovací/koagulační činidlo.

Uvedené dodatečné vločkovací/koagulační činidlo se výhodně přidá buď před křemičitým materiálem nebo před aniontovým rozvětveným polymerem. Typicky je dodatečným vločkovacím činidlem přírodní nebo syntetický polymer nebo jiný materiál, který je schopen přivodit vločkování/koagulaci vláken a dalších složek celulózové suspenze. Tímto dodatečným vločkovacím/koagulačním činidlem může být kationtový, neionogenní, aniontový nebo amfoterní přírodní nebo syntetický polymer. Tímto činidlem může být přírodní polymer, jako například přírodní škrob, kationtový škrob, aniontový škrob nebo amfoterní škrob. Alternativně tímto činidlem může být ve vodě rozpustný syntetický polymer, který má výhodně iontový charakter. Výhodné iontové ve vodě rozpustné polymery mají kationtovou nebo potenciálně kationtovou funkčnost. Tak například kationtový polymer může obsahovat volné aminové skupiny, které se stanou kationtovými skupinami po jejich zavedení do celulózové

suspenze mající hodnotu pH dostatečnou k protonizaci volných aminových skupin. Výhodně však kationtové polymery nesou permanentní kationtový náboj, jako je tomu v případě kvartérních amoniových skupin.

Dodatečné vločkovací/koagulační činidlo může být použito vedle výše popsaného kationtového předběžného zpracování suspenze. V rámci obzvláště výhodné formy vynálezu může být uvedené kationtové předběžné zpracování provedeno rovněž dodatečným vločkovacím/koagulačním činidlem. Takto výhodný způsob zahrnuje přidání kationtového vločkovacího/koagulačního činidla k celulózové suspenzi nebo k jedné nebo několika složkám této suspenze za účelem předběžného kationtového zpracování celulózové suspenze. Tato suspenze je následně vystavena dalším vločkovacím stupňům zahrnujícím přidání ve vodě rozpustného aniontového rozvětveného polymeru a křemičitého materiálu.

Kationtovým vločkovacím/koagulačním činidlem je vhodně ve vodě rozpustný polymer, kterým může být například relativně nízkomolekulární polymer mající relativně vysoký kationtový podíl. Tak například tímto polymerem může být homopolymer nebo libovolný vhodný ethylenicky nenasycený kationtový monomer polymerovaný k získání polymeru majícího vnitřní viskozitu až 3 dl/g. Výhodné jsou komopolymery diallyldimethylamoniumchloridu. Nízkomolekulárním polymerem s vysokým kationtovým podílem může být adiční polymer vytvořený kondenzací aminů s dalšími vhodnými di- nebo trifunkčními sloučeninami. Tak například uvedený polymer může být vytvořen reakcí jednoho nebo několika aminů zvolených z množiny zahrnující dimethylamin, trimethylamin a ethylendian a další, přičemž výhodný je epihalohydrin a epichlorhydrin.

Výhodně je kationtovým vločkovacím/koagulačním činidlem polymer, který byl vytvořen z ve vodě rozpustného ethylenicky nenasyceného kationtového monomeru nebo směsi monomerů, ve které alespoň jeden z monomerů má kationtový nebo potenciálně kationtový charakter. Pod pojmem "ve vodě rozpustný" se zde rozumí skutečnost, že monomer má rozpustnost ve vodě alespoň rovnou 5 g/100 cm^3 . Kationtový monomer je výhodně zvolen z množiny zahrnující diallyldialkylamoniumchloridy, adiční soli s kyselinami nebo kvartérní amoniové soli buď dialkylaminoalkyl(meth)akrylátu nebo dialkylaminoalkyl(meth)akrylamidů. Kationtový monomer může být polymerován samostatně nebo kopolymerován společně s ve vodě rozpustnými neionogenními, kationtovými nebo aniontovými monomery. Výhodněji takové polymery mají vnitřní viskozitu alespoň rovnou 3 dl/g , například rovnou až 16 nebo 18 dl/g , avšak obvykle v rozmezí od 7 nebo 8 do 14 nebo 15 dl/g .

Obzvláště výhodné kationtové polymery zahrnují kopolymery methylchloridových kvartérních amoniových solí dimethylaminoethylakrylátu nebo methakrylátu. Ve vodě rozpustným kationtovým polymerem může být polymer s hodnotou reologické oscilace tangens delta při $0,005 \text{ Hz}$ vyšší než $1,1$ (definovanou zde popsanou metodou), který je například popsán v související patentové přihlášce mající prioritu odvozenou od patentové přihlášky US 60/164,231 (ref.PP/W-21916/P1/AC526) a shodnou s prioritou této patentové přihlášky.

Ve vodě rozpustný kationtový polymer může mít rovněž mírně rozvětvenou strukturu, dosaženou například zabudováním malého množství větvicího činidla, které například činí až 20 ppm hmotn.. Typicky větvicí činidla

zahrnují libovolné z větvičích činidel, které jsou dále definovány jako vhodné pro přípravu rozvětveného aniontového polymeru. Takové rozvětvené polymery mohou být rovněž připraveny zahrnutím činidla pro přenos řetězců do monomerní směsi. Takové činidlo pro přenos řetězců může být použito v množství alespoň rovném 2 ppm hmotn., přičemž jeho množství může činit až 200 ppm hmotn.. Typicky se množství činidla pro přenos řetězců pohybuje v rozmezí od 10 do 50 ppm hmotn.. Činidlem pro přenos řetězců může být libovolná vhodná chemická látka, jakou je například fosfornan sodný, 2-merkapt ethanol, kyselina jablečná nebo kyselina thioglykolová.

Rozvětvené polymery obsahující činidlo pro přenos řetězců mohou být připraveny za použití vyšších obsahů větvícího činidla, například obsahů větvícího činidla činících až 100 nebo 200 ppm hmotn., za předpokladu, že použitá množství činidla pro přenos řetězců jsou dostatečné k tomu, aby zajistila, že získaný polymer bude ve vodě rozpustný. Typicky může být rozvětvený kationtový ve vodě rozpustný polymer vytvořen z ve vodě rozpustné monomerní směsi obsahující alespoň jeden kationtový monomer, alespoň 10 ppm mol. činidla pro přenos řetězců a méně než 20 ppm mol. větvícího činidla. Výhodně má rozvětvený ve vodě rozpustný polymer hodnotu reologické oscilace tangens delta při 0,005 Hz vyšší než 0,7 (definovanou dále uvedenou metodou).

Ve vodě rozpustné kationtové polymery mohou být rovněž připraveny libovolným vhodným konvenčním způsobem, například polymerací v roztoku, suspenzní polymerací typu voda-v-oleji nebo emulzní polymerací typu voda-v-oleji. Polymerací v roztoku se získají vodné polymerní gely, které mohou být vysušeny a rozemlety k získání práškového

produktu. Tyto polymery mohou být rovněž získány jako tělíska suspenzní polymerací nebo jako emulze nebo disperze typu voda-v-oleji emulzní polymerací typu voda-v-oleji, například provedenou způsobem popsáním v patentových dokumentech EP-A-150 933, EP-A-102 760 nebo EP-A-126 528.

V případě, že vločkovací systém obsahuje kationtový polymer, potom je tento polymer obecně přidán v množství dostatečném k dosažení vločkování. Obvykle by dávka kationtového polymeru měla být vyšší než 20 ppm hmotn., vztaženo na sušinu suspenze. Výhodně se kationtový polymer přidá v množství alespoň rovném 50 ppm hmotn., například v množství 100 až 2000 ppm hmotn.. Typicky se dávka polymeru pohybuje od 150 do 600 ppm hmotn., zejména od 200 do 400 ppm. hmotn..

Typicky může množství aniontového rozvětveného polymeru činit alespoň 20 ppm hmotn., vztaženo na sušinu suspenze, i když výhodně toto množství činí alespoň 50 ppm hmotn. a zejména se pohybuje mezi 100 a 2000 ppm hmotn.. Výhodnější jsou dávky mezi 150 a 600 ppm hmotn., zejména dávky mezi 200 a 400 ppm hmotn.. Křemičitý materiál může být přidán v množství alespoň rovném 100 ppm hmotn., vztaženo na sušinu suspenze. Vhodně by se dávka křemičitého materiálu měla pohybovat od 500 nebo 750 ppm hmotn. do 10 000 ppm hmotn. Dávky 1000 až 2000 ppm hmot. křemičitého materiálu byly shledány jako nejúčinnější.

V rámci výhodné formy provedení vynálezu se celulózová suspenze vystaví po přidání alespoň jedné ze složek vločkovacího systému mechanickému stříhovému namáhání. Takto se v rámci této výhodné formy alespoň jedna složka vločkovacího systému vmísí do celulózové kompozice a

způsobí vločkování, načež se získaná vyvločkováná suspenze mechanicky stříhově zpracuje. Uvedené stříhové zpracování může být realizováno vedením vyvločkové suspenze skrze jeden nebo několik stříhových stupňů z množiny zahrnující čerpací, čistící nebo směšovací stupně. Tak například takové stříhové stupně zahrnují lopatková čerpadla a odstředivá síta, avšak mohou být použity i libovolné jiné zpracovatelské stupně, ve kterých dochází k vystavení suspenze stříhovému namáhání.

Mechanické stříhové zpracování působí vhodně na vyvločkovanou suspenzi tak, že mechanicky odpourává vločky. Všechny složky vločkovacího systému mohou být přidány před stříhovým stupněm, i když výhodně se alespoň poslední složka vločkovacího systému přidá k celulózové suspenzi v místě procesu výroby papíru, za kterým již nedochází k žádnému podstatnému stříhovému namáhání suspenze před jejím odvodněním za účelem vytvoření archu. Takto je výhodné, aby alespoň jedna složka vločkovacího systému byla přidána k celulózové suspenzi, načež se vyvločkováná suspenze vystaví mechanickému stříhovému namáhání, při kterém dojde k mechanickému odbourání vloček, a potom se přidá alespoň jedna složka vločkovacího systému za účelem revločkování suspenze před jejím odvodněním.

V souladu s výhodnější formou provedení vynálezu se ve vodě rozpustný kationtový polymer přidá k celulózové suspenzi, načež se suspenze mechanicky stříhově zpracuje. Teprve potom se k suspenzi přidají křemičitý materiál a ve vodě rozpustný rozvětvený aniontový polymer. Aniontový rozvětvený polymer a křemičitý materiál mohou být přidány buď jako předsměsová kompozice nebo odděleně, avšak současně, i když výhodně se oba materiály přidají postupně. Takto může být suspenze revločkována přidáním rozvětveného

aniontového polymeru a následným přidáním křemičitého materiálu, avšak výhodně se suspenze revločkuje přidáním křemičitého materiálu a následným přidáním aniontového rozvětveného polymeru.

První složka vložkovacího systému může být přidána k celulózové suspenzi, načež vyvločkováná suspenze může být vedena skrze jeden nebo několik stříhových stupňů. Druhá složka vložkovacího systému může být přidána za účelem revločkování suspenze a tato revločkováná suspenze může být potom vystavena dalšímu mechanickému namáhání. Mechanicky stříhově zpracovaná revločkováná suspenze může být potom dále vložkována přidáním třetí složky vložkovacího systému. V případě, že přidání složek vložkovacího systému jsou oddělena stříhovými stupni, potom je výhodné přidat k suspenzi rozvětvený aniontový polymer jako poslední složku vložkovacího systému.

V rámci jiné formy provedení vynálezu suspenze není vystavena žádnému podstatnému stříhovému namáhání po přidání některé ze složek vložkovacího systému k celulózové suspenzi. Křemičitý materiál, aniontový rozvětvený polymer a případně ve vodě rozpustný kationtový polymer mohou být všechny zavedeny do celulózové suspenze až po posledním stříhovém stupni před odvodněním. Při této formě vynálezu může ve vodě rozpustný rozvětvený polymer být první složkou následovanou buď kationtovým polymerem (v případě, že je použit) nebo křemičitým materiálem. Nicméně pořadí přísadků jednotlivých složek může být změněno.

V rámci jedné výhodné formy provedení vynález poskytuje způsob přípravy papíru z celulózové suspenze obsahující plnivo. Tímto plnivem může být libovolný tradičně používaný

plnivový materiál. Tak například plnivem může být hlínka, jakou je například kaolín, nebo může být plnivem uhličitan vápenatý, který může být mletým uhličitanem vápenatým nebo zejména sráženým uhličitanem vápenatým, anebo může být jako plnivo použit oxid titaničitý. Příklady dalších plnivových materiálů rovněž zahrnují syntetická polymerní plniva.

Obecně jsou celulózové suspenze obsahující podstatná množství plniv obtížněji vyvločkovatelné. To zejména platí v případě, kdy je plnivo tvořeno velmi jemnými částicemi, jako je tomu například v případě sráženého uhličitanu vápenatého. Takto v rámci výhodné formy provedení způsobu podle vynálezu je poskytnut způsob výroby plněného papíru. Celulózová suspenze pro výrobu papíru může obsahovat jakékoliv vhodné množství plniva. Obecně celulózová suspenze obsahuje alespoň 5 % hmotn. plnivového materiálu. Typicky celulózová suspenze obsahuje až 40 % hmotn. plniva, výhodně mezi 10 a 40 % hmotn. plniva. Je vhodné, aby finální arch papíru nebo kartónu obsahoval až 40 % hmotn. plniva. Takto je v rámci výhodné formy provedení vynálezu poskytnut způsob výroby plněného papíru nebo kartónu, při kterém se pevné podíly suspenze vyvločkují zavedením do suspenze vločkovacího systému obsahující výše definovaný křemičitý materiál a ve vodě rozpustný aniontový rozvětvený polymer.

V rámci alternativní formy vynález poskytuje způsob přípravy papíru nebo kartónu z celulózové suspenze, která je v podstatě prosta plniva.

V následující části popisu bude vynález blíže objasněn pomocí konkrétních příkladů je provedení, přičemž tyto příklady mají pouze ilustrační charakter a nikterak

neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen definicí patentových nároků a obsahem popisné části.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1 (srovnávací)

Odvodňovací vlastnosti se stanoví za použití Schopper-Rieglerova zařízení s blokováním zadním výstupem, ve kterém drenážní voda vystupuje předním otvorem. Použitá celulózová surovina je tvořena suspenzí běleného březového a borovicového dřeva v poměru 50/50 a 40 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost sušiny, sráženého uhličitanu vápenatého. Tato suspenze se rozbije k dosažení odvodňovací schopnosti 55° (Schopper Rieglerova metoda) před přidáním plniva. K suspenzi se přidá 5 kg/t (vzaženo na celkovou hmotnost sušiny) kationtového škrobu (0,045 DS).

K suspenzi se přimísí kopolymer akrylamidu s methylchloridovou kvartérní amoniovou solí dimethylaminoethylakrylátu (ve hmotnostním poměru 75/25) mající vnitřní viskozitu vyšší než 11,0 dl/g (produkt A) a po stříhovém zpracování za použití mechanického míchadla se přidá do suspenze rozvětvený ve vodě rozpustný aniontový kopolymer akrylamidu s akrylátem sodným (65/35) (hmotn./hmotn.) s 6 ppm hmotn. methylenbisakrylamidu mající vnitřní viskozitu 9,5 dl/g a hodnotu reologické oscilace tangens delta při 0,005 Hz rovnou 0,9 (produkt B). Potom se měří odvodňovací doby v sekundách potřebná pro odvodnění 600 ml filtrátu a pro různé dávky produktu A a produktu B. Získané odvodňovací doby v sekundách jsou uvedeny v následující tabulce 1.

Tabulka 1

		Produkt B (g/t)				
		0	250	500	750	1000
Pro- dukt A (g/t)	0	108	31	18	15	15
	250	98	27	12	9	11
	500	96	26	10	12	9
	750	103	18	9	8	8
	1000	109	18	9	8	8
	2000	125	20	9	7	6

Příklad 2

Opakují se odvodňovací testy z příkladu 1 pro dávku 500 g/t produktu A a 250 g/t produktu B s tím rozdílem, že po vystavení suspenze stříhovému namáhání, avšak bezprostředně před přidáním produktu B se přidá vodná koloidní silika. Odvodňovací doby jsou uvedeny v následující tabulce 2.

Tabulka 2

Dávka koloidní siliky (g/t)	Odvodňovací doba (s)
0	26
125	11
250	9
500	7
750	7
1000	6

Jak je zřejmé z výsledků uvedených v tabulce, koloidní silika výrazně zlepšuje odvodnění již od dávky 125 g/t.

Příklad 3 (srovnávací)

Vyrobí se standardní archy papíru za použití celulóзовé suspenze z příkladu 1, načež se k suspenzi nejdříve přidá produkt A v dané dávce, suspenze se potom vystaví stříhovému namáhání mícháním suspenze po dobu 60 sekund při rychlosti otáčení rotoru míchadla 1500 otáček za minutu a k suspenzi se potom přidá produkt B v dané dávce. Vyvločkováná suspenze se potom nalije na jemné síto k vytvoření archu, který se potom vysuší v rotační sušičce při teplotě 80 °C v průběhu 2 hodin. Stanoví se formace

papírových archů za použití zařízení Scanner Measurement System vyvinutého společností Pira International. Pro každý obraz se vypočte standardní odchylka (SD, Standard Deviation) hodnot šedi. Hodnoty formace papírových archů pro každou dávku produktu A a produktu B jsou uvedeny v následující tabulce 3. Nižší hodnoty znamenají lepší výsledky.

Tabulka 3

		Produkt B (g/t)				
		0	250	500	750	1000
Pro- dukt A (g/t)	0	6,84	8,78	11,54	14,34	17,96
	250	7,87	10,48	14,45	16,53	19,91
	500	8,80	10,88	16,69	20,30	23,04
	750	9,23	11,61	16,70	22,22	19,94
	1000	9,49	13,61	19,29	21,94	24,74
	2000	9,54	16,51	22,01	28,00	29,85

Příklad 4

Opakuje se postup podle příkladu 3 s tím rozdílem, že se použije dávka 500 g/t produktu A, dávka 250 g/t produktu B a dávky 125, 250, 500, 750 a 1000 g/t vodné koloidní

siliky přidané po vystavení suspenze mechanickému stříhovému namáhání, avšak bezprostředně před přidáním produktu B. Příslušné hodnoty formace archu pro každou dávku koloidní siliky jsou uvedeny v následující tabulce 4.

Tabulka 4

Dávka koloidní siliky (g/t)	Formace archu
0	10,88
125	14,26
250	17,25
500	19,31
750	18,47
1000	18,05

Srovnání dávek potřebných pro dosažení ekvivalentních odvodňovacích výsledků ukazuje, že vločkovací systém obsahující kationtový polymer, koloidní siliku a rozvětvený aniontový ve vodě rozpustný polymer poskytuje zlepšenou formaci archu. Tak například v příkladu 2 poskytuje dávka 500 g/t polymeru A, 250 g/t polymeru B a 1000 g/t siliky odvodňovací dobu 6 sekund. Z tabulky 4 je zřejmé, že ekvivalentní dávka produktu A, siliky a produktu B poskytuje hodnotu formace archu 18,05. V tabulce 1 poskytuje dávka 2000 g/t produktu A a 1000 g/t produktu B

bez siliky odvodňovací dobu 6 sekund. V tabulce 3 ekvivalentní dávka produktu A a produktu B poskytuje hodnotu formace archu 29,85. Takto při ekvivalentním vysokém odvodnění vynález poskytuje zlepšení formace archu o více než 39 %. Dokonce pro ekvivalentní vyšší odvodňovací hodnoty, například pro 11 sekund, lze pozorovat zlepšení formace archu.

Z uvedených příkladů je zřejmé, že použití vločkovacího systému obsahujícího kationtový polymer, koloidní siliku a rozvětvený aniontový ve vodě rozpustný polymer poskytuje rychlejší odvodnění a lepší formaci archu, než je tomu v případě vločkovacího systému obsahujícího kationtový polymer a rozvětvený aniontový ve vodě rozpustný polymer bez koloidní siliky.

Na připojeném obr.1 představuje křivka A závislost odvodnění na hodnotách formace archu pro dvousložkové systémy podle příkladu 1 a 3 obsahující 1000 g/t rozvětveného aniontového polymeru (produkt B) a 250, 500, 750, 1000 a 2000 g/t kationtového polymeru (produkt A). Křivka B představuje závislost odvodnění na hodnotách formace archu pro tříložkové systémy podle příkladů 2 a 4 obsahující 250 g/t rozvětveného aniontového polymeru (produkt B), 500 g/t kationtového polymeru (produkt A) a 125, 250, 500, 750, 1000 g/t koloidní siliky. Snahou je přiblížit se nule jak v případě odvodnění, tak i v případě formace archu. Z obr.1 je zřejmé, že způsob podle vynálezu poskytuje nejlepší celkovou kombinaci výsledků odvodnění a formace archu.

Příklad 5 (srovnávací)

Retenční vlastnosti se stanoví pomocí standardní metody Dynamic Britt Jar za použití celulóзовé suspenze z příkladu 1, ve které se používá vločkovací systém obsahující kationtový polymer (produkt A) a rozvětvený aniontový polymer (produkt B) v nepřítomnosti koloidní siliky. Vločkovací systém se aplikuje stejným způsobem jaký je použit v příkladu 3. Hodnoty celkových retencí jsou v procentech uvedeny v následující tabulce 5.

Tabulka 5

		Produkt B (g/t)				
		0	250	500	750	1000
Pro- dukt A (g/t)	0	63,50	84,17	90,48	94,44	96,35
	125	33,58	73,44	87,66	92,27	94,59
	250	34,72	81,20	92,12	97,15	98,10
	500	37,43	84,77	94,86	97,65	98,58
	1000	36,01	84,48	94,91	97,16	99,19
	2000	45,24	96,92	99,16	99,63	99,76

Příklad 6

Opakuje se postup z příkladu 5 s tím rozdílem, že se použije vločkovací systém obsahující 250 g/t kationtového polymeru (produkt A), 250 g/t rozvětveného aniontového polymeru (produkt B) a 125 až 1000 g/t koloidní siliky. Tento vločkovací systém se aplikuje stejným způsobem jako v

příkladu 4. Hodnoty celkových retencí jsou uvedeny v následující tabulce 6.

Tabulka 6

Dávka koloidní siliky (g/t)	Retence (%)
0	81,20
125	88,69
250	91,34
500	94,13
750	95,92
1000	95,20

Z výsledků uvedených v tabulce 5 vyplývá, že dávka 250 g/t kationtového polymeru (produkt A) a 250 g/t rozvětveného aniontového polymeru (produkt B) poskytuje retenci 81,20. Zavedením 500 g/t koloidní siliky se retence zvýší na 94,13. Za účelem dosažení ekvivalentní retence v nepřítomnosti siliky by bylo zapotřebí dávky 500 g/t produktu A a dávky 500 g/t produktu B.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby papíru nebo kartónu zahrnující vytvoření celulóзовé suspenze, vločkování suspenze, odvodnění suspenze na sítu k získání archu a potom vysušení archu, v y z n a č e n ý t í m, že suspenze se vločkuje za použití vločkovacího systému obsahujícího křemičitý materiál a aniontový rozvětvený ve vodě rozpustný polymer, který byl vytvořen z ve vodě rozpustného ethylenicky nenasyceného aniontového monomeru nebo monomerní směsi a větvcího činidla a který má

- a) vnitřní viskozitu vyšší než 1,5 dl/g nebo/a solnou Brookfieldovou viskozitu vyšší než asi 2,0 mPa.s a
- b) hodnotu reologické oscilace tangens delta při 0,005 Hz vyšší než 0,7 nebo/a
- c) deionizované viskozitní číslo SLV, které je alespoň trojnásobkem solného viskozitního čísla SLV odpovídajícího nerozvětveného polymeru připraveného v nepřítomnosti větvcího činidla.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že materiál tvořící křemičitý materiál je zvolen z množiny zahrnující částice na bázi siliky, silikové mikrogely, koloidní siliku, silikasoly, silikagely, polykřemičitany, kationtovou siliku, hlinitokřemičitany, polyhlinitokřemičitany, borokřemičitany, polyborokřemičitany a zeolity.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý t í m, že křemičitým materiálem je aniontový mikročasticový materiál.

4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, v y z n a č e - n ý t í m, že aniontový rozvětvený polymer má vnitřní viskozitu 4 dl/g a hodnotu reologické oscilace tangens delta při 0,005 Hz vyšší než 0,7.

5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, v y z n a č e - n ý t í m, že složky vločkovacího systému se zavádějí do celulózové suspenze postupně.

6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, v y z n a č e - n ý t í m, že se do suspenze zavede křemičitý materiál a potom se do suspenze zavede aniontový rozvětvený polymer.

7. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, v y z n a č e - n ý t í m, že se do suspenze zavede aniontový rozvětvený polymer a potom se do suspenze zavede křemičitý materiál.

8. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, v y z n a č e - n ý t í m, že se složky vločkovacího systému zavedou do celulózové suspenze současně.

9. Způsob podle některého z nároků 1 až 8, v y z n a č e - n ý t í m, že se celulózová suspenze předběžně zpracuje zabudováním kationtového materiálu do suspenze nebo do její složky před zavedením aniontového rozvětveného polymeru a křemičitého materiálu.

10. Způsob podle nároku 9, v y z n a č e n ý t í m, že se kationtový materiál zvolí z množiny zahrnující ve vodě rozpustné kationtové organické polymery a anorganické materiály, jako například kamenec, polyaluminiumchlorid, trihydrát chloridu hlinitého a aluminochlorohydrát.

11. Způsob podle některého z nároků 1 až 10, v y z n a č e n ý t í m, že vločkovací systém dodatečně obsahuje alespoň jedno vločkovací/koagulační činidlo.

12. Způsob podle nároku 11, v y z n a č e n ý t í m, že vločkovacím/koagulačním činidlem je ve vodě rozpustný polymer, výhodně ve vodě rozpustný kationtový polymer.

13. Způsob podle nároku 10 nebo 12, v y z n a č e n ý t í m, že kationtový polymer je vytvořen z ve vodě rozpustného ethylenicky nenasyceného monomeru nebo ve vodě rozpustné směsi ethylenicky nenasycených monomerů obsahujících alespoň jeden kationtový monomer.

14. Způsob podle nároku 10, 12 nebo 13, v y z n a č e n ý t í m, že kationtovým polymerem je rozvětvený kationtový polymer, který má vnitřní viskozitu vyšší než 3 dl/g a hodnotu reologické oscilace tangens delta při 0,005 Hz vyšší než 0,7.

15. Způsob podle nároku 10 nebo některého z nároků 12 až 14, v y z n a č e n ý t í m, že kationtový polymer má vnitřní viskozitu vyšší než 3 dl/g a hodnotu reologické oscilace tangens delta při 0,005 Hz vyšší než 1,1.

16. Způsob podle některého z nároků 1 až 15, v y z n a č e n ý t í m, že suspenze se vystaví mechanickému stříhovému namáhání po přidání alespoň jedné ze složek vločkovacího systému.

17. Způsob podle některého z nároků 1 až 16, v y z n a č e n ý t í m, že se suspenze nejdříve vločkuje zavedením kationtového polymeru, načež se případně vystaví mechanickému stříhovému namáhání a potom se revločkuje zavedením aniontového rozvětveného polymeru a křemičitého materiálu.

18. Způsob podle nároku 17, v y z n a č e n ý t í m, že se celulózová suspenze revločkuje zavedením křemičitého materiálu a následným zavedením aniontového rozvětveného ve vodě rozpustného polymeru.

19. Způsob podle nároku 17, v y z n a č e n ý t í m, že se celulózová suspenze revločkuje zavedením aniontového rozvětveného polymeru a následným zavedením křemičitého materiálu.

20. Způsob podle některého z nároků 1 až 19, v y z n a č e n ý t í m, že celulózová suspenze obsahuje plnivo.

21. Způsob podle nároku 20, v y z n a č e n ý t í m, že arch papíru nebo kartónu obsahuje plnivo v množství až 40 % hmotnosti.

22. Způsob podle nároku 20 nebo 21, v y z n a č e n ý
t í m, že plnivový materiál je zvolen z množiny zahrnující
srážený uhličitan vápenatý, mletý uhličitan vápenatý,
hlinku, zejména kaolin, a oxid titaničitý.

23. Způsob podle některého z nároků 1 až 22, v y z n a č e-
n ý t í m, že celulózová suspenze je v podstatě prosta
plniva.

Zastupuje:

1/1

