



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

256867

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

D 21 H 3/02

(22) Přihlášeno 17 05 85

(21) PV 3533-85

(40) Zveřejněno 17 09 87

(45) Vydáno 16 01 89

(75)

Autor vynálezu

VAŠÍČEK ZDENĚK ing. CSc., HRADEC KRÁLOVÉ, HÁJEK KAREL ing.,
BANDŽUCH JAN ing., DITRYCH ZDENĚK JUDr. ing., PARDUBICE,
LIBNAROVÁ MILENA, PRAHA, VOKÁČ MAREK ing., PRAHA, HUSÁK JIŘÍ ing. CSc.,
ŘEČANY nad Labem

(54) Papírenská klíždla a způsob jejich výroby

Řešení se týká složení a způsobu výroby nových papírenských klížděl, obsahujících vodné disperze přírodních a syntetických pryskyřic a aditiva. Jeho účelem je zvýšení chemické i mechanické stability disperzí a zlepšení klížicího účinku. Dosahuje se toho jednak novým složením pryskyřičné složky, kterou tvoří směs specifikovaných polymerních karboxylových kyselin s pryskyřičnými kyselinami a/nebo jejich deriváty ve hmot. poměru 0,95:0,05 až 0,05:0,95, a jednak postupem přípravy těchto klížděl, spočívajícím v uvedeném poměru za zvýšené teploty a popřípadě i tlaku ve vodě s obsahem tenzidů a/nebo ochranných koloidů a případnou úpravou vzniklé disperze přidávkou aditiv.

Předmětem vynálezu jsou papírenská klíždla na bázi vodných disperzí směsí polymerních karboxylových kyselin s pryskyřičnými kyselinami a/nebo jejich deriváty a způsob jejich výroby. Lze je aplikovat jak při klížení papíru ve hmotě, tak při povrchovém klížení.

V papírenském průmyslu se používají klíždla na bázi přírodních a syntetických látek (V. Mnětkovský a kolektiv: Papírenská příručka. Praha, SNTL 1983). Přírodní klíždla jsou tradičně zastoupena vosky, škroby, proteiny, především potom kalafunou a jejími deriváty (patent NSR č. 1 467 545, patent USA č. 3 400 117, 3 565 755, 3 817 768, britský patent č. 1 026 945). Syntetická klíždla nověji zahrnují především dimery aldoketenů (patent NSR č. 2 848 194, patent USA č. 4 243 481, 4 382 129), uhlovodíkové pryskyřice (čs. AO č. 226 224, japonský patent č. 81 00399, patent NSR č. 2 434 216, patent USA č. 3 953 407) a jiné vysokomolekulární sloučeniny. Uvedené klížicí prostředky přicházejí ve formě vodných roztoků nebo past jejich mýdel a hlavně jako vodné disperze, popřípadě také jako suché produkty. Používají se ke klížení papíru buď ve hmotě (vnitřní klížení), nebo jeho povrchu (povrchové klížení). Klížením papíru se dosahuje jeho odolnosti proti pronikání kapalin, zvláště vody a inkoustu. Nejčastěji používaná kalafuna není však celosvětově k dispozici v dostatečném množství a také její složení a čistota podle provenience značně kolísá. Syntetická klíždla tyto nevýhody nemají a dají se z nich připravit přesně definované produkty. Tyto jsou často použitelné pro určitý způsob klížení některých speciálních druhů papíru. Jejich syntéza, například dimerů aldoketenů, je velmi obtížná a nákladná. Mnohé vysokomolekulární látky mají jen nízký klížicí efekt a jsou více vhodné jako pojiva papírenských natíracích prostředků.

Předložený vynález uvedené nedostatky papírenských klížicích prostředků z velké části odstraňuje a ještě dále zlepšuje jejich vlastnosti. Týká se složení papírenských klíždla na bázi vodných disperzí přírodních a syntetických pryskyřic a aditiv a způsobu jejich výroby. Klíždla podle tohoto vynálezu sestávají z 20 až 60 hmot. dílů pryskyřičné složky, 39 až 80 hmot. dílů vody, 1 až 20 hmot. dílů tenzidů a/nebo ochranných koloidů a popřípadě až 25 hmot. dílů dalších přísad, zejména ze skupiny zahrnující prostředky podpůrně klížicí, prostředky pro zvýšení pevnosti papíru, odpěňovače, biocidy, barviva a pigmenty, přičemž podstata vynálezu spočívá v tom, že klíždla obsahují jako pryskyřičnou složku směs polymerních karboxylových kyselin o průměrné molekulové hmotnosti 500 až 20 000 a obsahu karboxylových skupin 45 až 125 g/1 000 g s pryskyřičnými kyselinami a/nebo jejich deriváty, zejména s adukty alfa,beta-nenasycených karboxylových kyselin se 3 až 6 atomy uhlíku nebo jejich anhydridů, o teplotě měknutí 50 až 120 °C a obsahu karboxylových skupin 40 až 180 g/1 000 g ve hmotnostním poměru 0,95:0,05 až 0,05:0,95. Podstata způsobu přípravy těchto papírenských klíždla spočívá v tom, že se při teplotě 90 až 150 °C a tlaku 0,1 až 0,6 MPa zhomogenizuje a potom disperguje 1 000 hmot. dílů směsí polymerních karboxylových kyselin o průměrné molekulové hmotnosti 500 až 20 000 a obsahu 45 až 125 g COOH/1 000 g s pryskyřičnými kyselinami a/nebo jejich deriváty, zejména s adukty alfa,beta-nenasycených karboxylových kyselin se 3 až 6 uhlíkovými atomy nebo jejich anhydridů, o teplotě měknutí 50 až 120 °C a obsahu 40 až 180 g COOH/1 000 g ve hmot. poměru 0,95:0,05 až 0,05:0,95, 500 až 1 000 hmot. dílů vody obsahující 10 až 200 hmot. dílů tenzidů a/nebo ochranných koloidů a popřípadě až 250 hmot. dílů dalších složek. Potom se vzniklá disperze účinně ochladí pod teplotu 70 °C a popřípadě doplní vodou tak, aby se získala disperze o obsahu sušiny 30 až 60 % hmot., pH 6 až 11 a průměrné velikosti částic pod 1 μm. Polymerní karboxylové kyseliny a/nebo karboxylové deriváty pryskyřičných kyselin se s výhodou získají až v první fázi přípravy papírenských klíždla reakcí alfa,beta-nenasycených karboxylových kyselin se 3 až 6 uhlíkovými atomy nebo jejich anhydridů "in situ" s nenasycenými polymery a/nebo pryskyřičnými kyselinami při teplotě 150 až 210 °C. Jako tenzidů se použije soli anorganických a/nebo organických bází se směsí polymerních karboxylových kyselin, pryskyřičných kyselin a/nebo jejich derivátů s výhodou vytvořených "in situ" v první fázi přípravy.

Papírenská klíždla podle tohoto vynálezu mají ve srovnání se známými klížicími prostředky některé přednosti. Lze je vyrábět ve velmi širokém rozsahu kompozic polymerních karboxylových kyselin, pryskyřičných kyselin a/nebo jejich derivátů. Vodné disperze směsí těchto klíždla jsou chemicky i mechanicky velmi stabilní. Při ředění i tvrdou vodou nemají tendenci

ke koagulaci. Průměrná velikost částic disperze se pohybuje pod 1 μm a vykazuje vysoký klíživí efekt. Při klížení částice zaujímají větší plochu povrchu papírenských vláken v tenké vrstvě, čímž se dosahuje značné úspory klíživídel. Tato jsou vhodná pro povrchové i vnitřní klížení téměř všech druhů papíru, kartonů i lepenek.

Hlavní složku papírenských klíživídel podle tohoto vynálezu tvoří směsi polymerních karboxylových kyselin, pryskyřičných kyselin a/nebo jejich derivátů. Polymerní karboxylové kyseliny zahrnují především kopolymery alfa,beta-nenasycených karboxylových kyselin se 3 až 6 uhlíkovými atomy nebo jejich anhydridů nebo také jejich adukty s nenasycenými polymery. Nenasycené kyseliny jsou zastoupeny kyselinou akrylovou, methakrylovou, maleinovou, fumarovou, citrakonovou, pyrocinchonovou, mesakonovou a itakonovou. Z anhydridů je nejvýznamnější malein-anhydrid. Jejich komonomery tvoří především monoolefiny (například etyhlen, propylen, buteny, penteny, hexeny, hepteny, styren, vinyltoluen, akrylové, methakrylové a allylové sloučeniny, vinyllestery, vinylthery, vinylhalogenidy, cyklopenteny, cyklohexeny, indeny, kumaron) a dále i diolefiny (butadien, isopren, piperylen, dimethylbutadien, chloropren, pentadieny, hexadieny, cyklopentadien, cyklohexadien, dicyklopentadien aj.).

Ke kopolymeraci s nenasycenými kyselinami nebo jejich anhydridy lze použít buď jednotlivé monomery s jednou nebo dvěma dvojnými vazbami, anebo jejich různé vzájemné směsi. Místo uvedených komonomerů lze ke kopolymeraci nebo k adici použít jejich kapalně oligomery, kooligomery nebo nízkomolekulární homopolymery a kopolymery obsahující dvojně vazby. Vhodné polymerní karboxylové kyseliny mají průměrnou molekulovou hmotnost 500 až 20 000 a obsah karboxylových skupin 45 až 125 g/1 000 g. Popsané typy polymerních karboxylových kyselin jsou tedy buď kopolymery, které se připravují Friedel-Craftsovou (iontovou) polymerací při teplotách 10 až 70 °C za katalýzy komplexů BF_3 , AlCl_3 a podobně nebo to mohou být adukty alfa,beta-nenasycených karboxylových kyselin se 3 až 6 uhlíkovými atomy nebo jejich anhydridů s nenasycenými polymery. Adukty se připravují při teplotách 150 až 230 °C.

Použité pryskyřičné kyseliny tvoří především kalafuna získaná ze dřeva, balzámové pryskyřice a surového tallového oleje. Jejich podstatou je hlavně nenasycená kyselina abietová a levopimarová, dále neoabietová, dehydroabietová, hydroabietová, palustrová, dextropimarová a isodextropimarová. K technicky významným derivátům pryskyřičných kyselin patří především jejich adukty s výše uvedenými alfa,beta-nenasycenými karboxylovými kyselinami nebo jejich anhydridy, zejména s malein-anhydridem. Dále jsou vhodné reakční produkty s formaldehydem, hydrogenované polymerované pryskyřičné kyseliny. Používají se produkty o teplotě měknutí 50 až 120 °C a obsahu karboxylových skupin 40 až 180 g/1 000 g. S polymerními karboxylovými kyselinami se kombinují ve hmotnostním poměru 0,05:0,95 až 0,95:0,05.

Popsané směsi polymerních karboxylových kyselin, pryskyřičných kyselin a/nebo jejich derivátů se dispergují ve vodě v přítomnosti tenzidů a/nebo ochranných koloidů. Obvykle se používá voda změkčená, demineralizovaná nebo deionizovaná. Její obsah v disperzi klíživídel se pohybuje v rozmezí 500 až 1 000 hmot. dílů. Vhodné jsou tenzidy ionogenní i neionogenní nebo jejich vzájemné směsi. Z ionogenních tenzidů přicházejí v úvahu především alkalické soli vyšších acyklických, pryskyřičných i polymerních karboxylových kyselin, alkylsulfáty, alkylpolyethylenglykolethersulfáty, alkylarenpolyethylenglykolethersulfáty, alkylsulfonáty, alkylarensulfonáty, alkylfosfáty, alkylpolyethylenglykoletherfosfáty, alkalické soli fluorovaných alkylkarboxylových a alkylsulfonových kyselin, dále soli aminů, amoniové, sulfoniové, fosfoniové a jiné sloučeniny. Neionogenní typy zahrnují polyethoxylované vyšší acyklické karboxylové kyseliny, jejich amidy a estery, vyšší acyklické alkoholy a zvláště potom alkylfenoly.

Ochranné koloidy jsou zastoupeny vodorozpuštěnými sloučeninami, jako jsou ethery celulózy (methylcelulóza, hydroxyethylcelulóza, karboxyethylcelulóza), alkalické soli polymerů kyselin akrylové nebo methakrylové, polyvinylalkohol, polyvinylpyrrolidon, dále algináty, želatina, škrob a proteiny. Tenzidy a ochranné koloidy lze přidávat do disperzí klíživídel samostatně nebo společně, a to v množství 1 až 20 % hmot.

Podle potřeby je možno do klížídel podle tohoto vynálezu také přidávat až 25 hmot. dílů dalších různých přísad. Jsou to zejména podpůrné klížicí prostředky voskové (vosk včelí, karnaubský, montanní, ozokerit, ceresin, parafin), proteinové (kasein, želatina, sojový protein), škrobové (škrob, dextrin, oxidovaný, hydroxyethylovaný a kationický škrob) a celulózy (výše uvedené deriváty celulózy). Syntetická klížídla jsou zastoupena dimery aldoketenů (hlavně tetradecylketenu a hexadecylketenu) a některými syntetickými polymery. K dalším přísadám patří odpěňovače (silikony, vyšší acyklické monoalkoholy), biocidy (sloučeniny mědi, cínu, zinku, olova, rtuti), běžná barviva, pigmenty, plnidla, opticky zjasňovací prostředky a aditiva zvyšující pevnost papíru za mokra.

Příprava papírenských klížídel podle tohoto vynálezu zahrnuje s výhodou postup, při kterém se při teplotě 90 až 150 °C a za tlaku 0,1 až 0,6 MPa zhomogenizuje a potom disperguje 1 000 hmot. dílů směsi, sestávající z polymerních karboxylových kyselin, pryskyřičných kyselin a/nebo jejich derivátů, 500 až 1 000 hmot. dílů vody obsahující 10 až 200 hmot. dílů tenzidů a/nebo ochranných koloidů a popřípadě až 250 hmot. dílů dalších přísad. Po ochlazení pod 70 °C se produkt popřípadě doplní další vodou. Výchozí polymerní karboxylové kyseliny a/nebo karboxylové deriváty pryskyřičných kyselin se přednostně získají až teprve v první fázi vlastní technologie výroby. V tomto případě reagují "in situ" při teplotě 150 až 210 °C alfa,beta-nenasycené karboxylové kyseliny nebo jejich anhydridy s nenasycenými polymery a/nebo pryskyřičnými kyselinami. Jako tenzidů se použije solí anorganických a/nebo organických bází (hlavně hydroxidu sodného, draselného a amonného, vodorozpuštěných aminů a aminoalkoholů) se směsí polymerních karboxylových kyselin, pryskyřičných kyselin a/nebo jejich derivátů, s výhodou vytvořených také "in situ" v první fázi přípravy. Získají se tak stabilní vodné 30 až 60% disperze klížídla o pH 6 až 11 a průměrné velikosti částic pod 1 μm. Používají se jak pro povrchové, tak i pro vnitřní klížení všech druhů papírů, kartonů a lepenek.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení. Teploty měknutí pryskyřičných kyselin a jejich derivátů byly stanoveny podle ČSN 65 7060. V příkladech používané složky jsou charakterizovány takto:

Polymerní karboxylová kyselina I

Byla připravena reakcí podle Friedl-Craftse z pentenu-hexenu-cyklopentadienu-piperylenu-indenu-maleinanhydridu. Má molekulovou hmotnost 4 000 a obsahuje 125 g COOH/1 000 g polymerní kyseliny.

Polymerní karboxylová kyselina II

Byla připravena reakcí podle Friedl-Craftse z pentenu-hexenu-butadienu-indenu-cyklopentadienu-maleinanhydridu. Má molekulovou hmotnost 500 až obsahuje 50 g COOH/1 000 g polymerní kyseliny.

Polymerní karboxylová kyselina III

Byla připravena aniontovou polymerací, 1,3-butadienu a kyseliny akrylové. Má molekulovou hmotnost 20 000 a obsahuje 110 g COOH/1 000 g polymerní kyseliny.

Polymerní karboxylová kyselina IV

Byla připravena radikálovou polymerací styrenu, methylmethakrylátu a kyseliny akrylové do molekulové hmotnosti 15 000 a obsahu 80 g COOH/1 000 g polymerní kyseliny.

Pryskyřičná kyselina A

Parciálně hydrogenovaná kalafuna o teplotě měknutí 85 °C a obsahu 120 g COOH/1 000 g pryskyřice.

Přyskyřičná kyselina B

Byla získána frakcionovanou destilací surového tallového oleje o teplotě měknutí 55 °C a obsahu 40 g COOH/1 000 g přyskyřice.

Přyskyřičná kyselina C

Reakční produkt 87 hmot. dílů přyskyřičné kyseliny A, 10 hmot. dílů maleinanhydridu a 3 hmot. díly paraformaldehydu o teplotě měknutí 95 °C a obsahu 160 g COOH/1 000 g přyskyřice.

Přyskyřičná kyselina D

Adukt 85 hmot. dílů přyskyřičné kyseliny A a 15 hmot. dílů maleinanhydridu o teplotě měknutí 110 °C a obsahu 180 g COOH/1 000 g přyskyřice.

P ř í k l a d 1

Papírenské klížídlo sestává z 95 hmot. dílů polymerní karboxylové kyseliny I a 5 hmot. dílů přyskyřičné kyseliny A.

Při přípravě se postupuje tak, že směs 950 hmot. dílů polymerní karboxylové kyseliny I a 50 hmot. dílů přyskyřičné kyseliny A se vyhřeje v inertní atmosféře na 140 °C v homogenizační nádobě. Potom se připustí 16,6 hmot. dílů tetrasodné soli N-(1,2-dikarboxyethyl)-N-oktađecylsulfojantarátu a potom postupně 550 hmot. dílů kaseinu s 650 hmot. díly demineralizované vody přehřáté na 95 °C. V homogenizátoru se udržuje teplota na 100 °C a míchá nejprve 5 minut rychlostí 150 ot.min⁻¹, potom se intenzivně disperguje při 6 000 ot.min⁻¹ po dobu 5 minut. Potom se disperze čerpá přes chladič, kde se ochladí na 50 °C. Dávka absolutně suchého klížídla na absolutně suché vlákno (popel v papíru je 11,2 % hmot.) je 2 % hmot., Výsledný stupeň zaklížení podle Cobba je 26,2 g.m⁻².

P ř í k l a d 2

Papírenské klížídlo sestává z 5 hmot. dílů polymerní karboxylové kyseliny II, 15 hmot. dílů přyskyřičné kyseliny A a 80 hmot. dílů přyskyřičné kyseliny C.

Při přípravě se směs 50 hmot. dílů polymerní karboxylové kyseliny II, 150 hmot. dílů přyskyřičné kyseliny A a 800 hmot. dílů přyskyřičné kyseliny C vyhřeje v inertní atmosféře na 140 °C v tlakové homogenizační nádobě. Potom se připustí 91 hmot. dílů sodné soli sulfatovaného pentaethoxylovaného nonylfenolu a postupně 500 hmot. dílů želatiny s 3 450 hmot. díly demineralizované vody přehřáté na 95 °C. V tlakovém homogenizátoru se udržuje teplota 130 °C a tlak 0,3 MPa a míchá nejprve 5 minut rychlostí 150 ot.min⁻¹, potom se intenzivně disperguje při 6 000 ot.min⁻¹ po dobu 5 minut. Disperze se čerpá přes chladič, kde se ochladí na 50 °C. Dávka absolutně suchého klížídla na absolutně suché vlákno (popel v papíru je 11,2 % hmot.) je 0,7 % hmot., výsledný stupeň zaklížení podle Cobba je 17,5 g.m⁻².

P ř í k l a d 3

Papírenské klížídlo sestává z 10 hmot. dílů polymerní karboxylové kyseliny III, 81 hmot. dílů přyskyřičné kyseliny B a 9 hmot. dílů její amonné soli.

Při přípravě se směs 100 hmot. dílů polymerní karboxylové kyseliny III, 809 hmot. dílů přyskyřičné kyseliny B, 91 hmot. dílů kyseliny akrylové a 10 hmot. dílů 25% amoniaku vyhřeje v inertní atmosféře na 140 °C v tlakové homogenizační nádobě. Potom se připustí 200 hmot. dílů amonné soli sulfatovaných alkylfenoxypoly(ethylenoxy)ethanolů a dále postupně 800 hmot. dílů demineralizované vody přehřáté na 95 °C. V tlakovém homogenizátoru se udržuje teplota 150 °C a tlak 0,5 MPa a míchá nejprve 5 minut rychlostí 150 ot.min⁻¹, potom se intenzivně

disperguje při 6 000 ot.min⁻¹ po dobu 5 minut. Při 100 ot.min⁻¹ se dále přidá 100 hmot. dílů karboxymethylcelulózy a disperze se po rozmíchání čerpá přes chladič, kde se ochladí na 50 °C. Dávka absolutně suchého klíždla na absolutně suché vlákno (popel v papíru je 11,2 % hmot.) je 0,8 % hmot., výsledný stupeň zaklížení podle Cobba je 14,7 g.m⁻².

P ř í k l a d 4

Papírenské klíždlo sestává z 20 hmot. dílů polymerní karboxylové kyseliny IV a 80 hmot. dílů pryskyřičné kyseliny D.

Při přípravě se postupuje tak, že směs 200 hmot. dílů polymerní karboxylové kyseliny IV a 800 hmot. dílů pryskyřičné kyseliny D se vyhřeje v inertní atmosféře na 140 °C v tlakové homogenizační nádobě. Potom se připustí 125 hmot. dílů dvojsodné soli poloesteru kyseliny sulfojantarové a ethoxylovaného mastného alkoholu a potom postupně 1 400 hmot. dílů demineralizované vody předehtě na 95 °C. V tlakovém homogenizátoru se udržuje teplota na 120 °C a tlak 0,2 MPa a míchá nejprve 5 minut rychlostí 150 ot.min⁻¹, potom se intenzivně disperguje při 6 000 ot.min⁻¹ po dobu 5 minut. Při 100 ot.min⁻¹ se dále přidá 800 hmot. dílů karnaubského vosku a disperze se po rozmíchání čerpá přes chladič, kde se ochladí na 50 °C. Dávka absolutně suchého klíždla na absolutně suché vlákno (popel v papíru je 11,2 % hmot.), je 0,8 % hmot., výsledný stupeň zaklížení podle Cobba je 21,8 g.m⁻².

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Papírenská klíždla na bázi vodných disperzí přírodních a syntetických pryskyřic a aditiv, sestávající z 20 až 60 hmot. dílů pryskyřičné složky, 39 až 80 hmot. dílů vody, 1 až 20 hmot. dílů tenzidů a/nebo ochranných koloidů a popřípadě až 25 hmot. dílů dalších přísad, zejména ze skupiny zahrnující prostředky podpůrně klíživí, prostředky pro zvýšení pevnosti papíru, odpěňovače, biocidy, barviva a pigmenty, vyznačující se tím, že jako pryskyřičnou složku obsahují směs polymerních karboxylových kyselin o průměrné molekulové hmotnosti 500 až 20 000 a obsahu karboxylových skupin 45 až 125 g/1 000 g s pryskyřičnými kyselinami a/nebo jejich deriváty, zejména s adukty alfa,beta-nenasycených karboxylových kyselin se 3 až 6 atomy uhlíku nebo jejich anhydridů, o teplotě měknutí 50 až 120 °C a obsahu karboxylových skupin 40 až 180 g/1 000 g ve hmotnostním poměru 0,95:0,05 až 0,05:0,95.

2. Způsob výroby papírenských klíždil podle bodu 1, vyznačující se tím, že se zhomogenizuje a potom disperguje při teplotě 90 až 150 °C a za tlaku 0,10 až 0,6 MPa 1 000 hmot. dílů směsi polymerních karboxylových kyselin o průměrné molekulové hmotnosti 500 až 20 000 a obsahu 45 až 125 g COOH/1 000 g s pryskyřičnými kyselinami a/nebo jejich deriváty, zejména s adukty alfa,beta-nenasycených karboxylových kyselin se 3 až 6 uhlíkovými atomy nebo jejich anhydridů, o teplotě měknutí 50 až 120 °C a obsahu 40 až 180 g COOH/1 000 g, ve hmot. poměru 0,95:0,05 až 0,05:0,95, 500 až 1 000 hmot. dílů vody obsahující 10 až 200 hmot. dílů tenzidů a/nebo ochranných koloidů a případně až 250 hmot. dílů dalších složek, potom se vzniklá disperze účinně ochladí pod teplotu 70 °C a popřípadě doplní vodou tak, aby se získala disperze o obsahu sušiny 30 až 60 % hmot., pH 6 až 11 a průměrné velikosti částic pod 1 μm.

3. Způsob výroby papírenských klíždil podle bodu 2, vyznačující se tím, že polymerní karboxylové kyseliny a/nebo karboxylové deriváty pryskyřičných kyselin se s výhodou získají až v první fázi přípravy papírenských klíždil "in situ" reakcí alfa,beta-nenasycených karboxylových kyselin se 3 až 6 uhlíkovými atomy nebo jejich anhydridů s nenasycenými polymery a/nebo pryskyřičnými kyselinami při teplotě 150 až 210 °C.

4. Způsob výroby papírenských klíždil podle bodů 2 až 3, vyznačující se tím, že se jako tenzidů použije soli anorganických a/nebo organických bází se směsí polymerních karboxylových kyselin, pryskyřičných kyselin a/nebo jejich derivátů, s výhodou vytvořených "in situ" v první fázi přípravy.