PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

293 559

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1996-2011**

(22) Přihlášeno: **04.07.1996**

(30) Právo přednosti: **07.07.1995 SE 1995/9502522**

(40) Zveřejněno: **17.01.2001**
(Věstník č: 01/2001)

(47) Uděleno: **02.04.04**

(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **16.06.2004**
(Věstník č: 6/2004)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.: [7]
D 21 H 23/04
D 21 H 17/74
D 21 H 21/10

(73) Majitel patentu:
Eka Chemicals AB, Bohus, SE

(72) Původce:
Persson Michael, Göteborg, SE
Carlén Joakim, Varberg, SE
Johansson Hans, Kungälv, SE
Cordoba Carlos, Barcelona, ES

(74) Zástupce:
Čermák Karel Dr., Národní 32, Praha 1, 11000

(54) Název vynálezu:
Způsob výroby papíru

(57) Anotace:
Při způsobu výroby papíru z celulózové suspenze obsahující vlákna a případně plniva se do suspenze přidávají kationtový organický polymer s nízkou relativní molekulovou hmotností a kationtový nebo amfoterní polymer s vysokou relativní molekulovou hmotností a aniontové anorganické částice a suspenze se tvaruje a odvodňuje na sítu. Kationtový organický polymer s nízkou relativní molekulovou hmotností má molekulovou hmotnost nižší než 700 000 a kationtový nebo amfoterní polymer s vysokou relativní molekulovou hmotností má molekulovou hmotnost vyšší než 1 000 000. Výše uvedené polymery se do suspenze přidávají současně ve formě směsi nebo souběžně, ale samostatně, v libovolném okamžiku, který předchází fázi odvodňování a sušení.

CZ 293559 B6

Způsob výroby papíru

Oblast techniky

Tento vynález popisuje způsob výroby papíru, zejména způsob, při kterém jsou polymer s nízkou relativní molekulovou hmotností, polymer s nábojem a s vysokou relativní molekulovou hmotností a aniontové anorganické částice přidávány do suroviny pro výrobu papíru. Tento způsob poskytuje zlepšenou drenáž a retenci.

Dosavadní stav techniky

Z dosavadního stavu techniky je známo použití systémů pomocných drenážních a retenčních prostředků obsahujících polymery s nábojem a s vysokou relativní molekulovou hmotností a aniontové anorganické částice, např. bentonit a částice na základě oxidu křemičitého. Tato aditiva jsou vpravena do suroviny pro výrobu papíru s cílem usnadnit drenáž, odvodnění, a zvýšit adsorpci jemných částic na celulózových vláknech, takže tyto jsou zadržovány na vláknech. Nicméně v důsledku přítomnosti interferujících aniontových látek je v surovině, která má vysoké nároky na kationty, obvykle zhoršena účinnost pomocných drenážních a retenčních prostředků. V daném oboru se takové látky zpravidla označují jako aniontový odpad. V surovině tvořené recyklovanými vlákny a mechanicky zpracovanou technickou celulózou je hladina aniontového odpadu obvykle vysoká. Je známo, že proti zhoršenému výkonu přísad, které se nacházejí v takovýchto surovinách, se bojuje použitím kationtových polymerů s nízkou relativní molekulovou hmotností, které zde mají funkci aniontového lapače odpadu a které se na počátku přidávají do suroviny ve snaze neutralizovat aniontový odpad a redukovat kationtovou potřebu, čímž zvyšují účinnost následně přidaných pomocných drenážních a retenčních prostředků.

Patentový spis EP 0 335 575 popisuje způsob výroby papíru, který zahrnuje předřazený krok přidání polymeru, ve kterém se do celulózové suspenze přidá kationtový polymer s nízkou relativní molekulovou hmotností, načež následuje přidání hlavního polymeru vybraného ze skupiny, kterou tvoří kationtový škrob nebo kationtový polymer s vysokou relativní molekulovou hmotností, a na závěr se přidá anorganický materiál vybraný z bentonitu nebo koloidního oxidu křemičitého. Patentový spis EP 0 308 752 popisuje způsob výroby papíru, který zahrnuje kroky přidání kationtového organického polymeru s nízkou relativní molekulovou hmotností do papírové suroviny a následně koloidního oxidu křemičitého a akrylamidového kopolymeru s nábojem a s vysokou relativní molekulovou hmotností, tj. alespoň 500 00.

Podstata vynálezu

V souladu s vynálezem se zjistilo, že velmi dobré drenáže a/nebo retence lze dosáhnout při použití příměsí, které zahrnují kationtový organický polymer s nízkou relativní molekulovou hmotností, kationtový nebo amfoterní polymer s vysokou relativní molekulovou hmotností a aniontové anorganické částice, pokud se kationtový organický polymer s nízkou relativní molekulovou hmotností a kationtový a/nebo amfoterní polymer s vysokou relativní molekulovou hmotností přidají do suroviny současně, a zvláště pokud se polymer s nízkou relativní molekulovou hmotností použití ve formě směsi. Toto zjištění je v rozporu s doposud používanými a známými technikami, u kterých se klade důraz na to, aby se nejprve do suroviny přidaly kationtové organické polymery s nízkou relativní molekulovou hmotností a tím se dosáhlo odpovídajícího výkonu a teprve následně se přidaly pomocné drenážní a retenční prostředky, které obsahují výchozí polymery s vysokou relativní molekulovou hmotností a aniontové anorganické částice. Předkládaný vynález se konkrétněji týká způsobu přípravy papíru z celulózové suspenze obsahující vlákna a případná plniva, přičemž tento způsob zahrnuje zavádění kationtových organických polymerů s nízkou relativní molekulovou hmotností, kationtového nebo

amfoterního polymeru s vysokou relativní molekulovou hmotností a aniontových anorganických částic do suspenze, tváření a odvodňování uvedené suspenze na drátěném pletivu, sítu, přičemž polymery s nízkou relativní molekulovou hmotností mají molekulovou hmotnost nižší než 700 000 a polymery s vysokou relativní molekulovou hmotností mají molekulovou hmotnost vyšší než 1 000 000 a oba polymery jsou do suspenze přidány současně, a to ve formě směsi nebo souběžně, ale samostatně.

Ve srovnání se způsobem, u kterého se používají kationtové nebo amfoterní polymery s vysokou relativní molekulovou hmotností jako jediné polymerní přísady společně s aniontovými anorganickými částicemi, je výsledkem způsobu podle vynálezu zlepšená drenáž a retence. Výsledkem tohoto způsobu je dále zlepšení drenáže a/nebo retence ve srovnání se způsoby, které zahrnují přednostní zavedení kationtového organického polymeru s nízkou relativní molekulovou hmotností před přidáním kationtových a/nebo amfoterních polymerů s vysokou relativní molekulovou hmotností a před přidáním aniontových anorganických částic. Předložený vynález tedy umožňuje zvýšení rychlosti provozu papírenských strojů a použití nižších dávek příměsí při dosažení stejné drenážní a/nebo retenční účinnosti, což vede ke zlepšení způsobu výroby papíru a ke zlepšení ekonomických aspektů.

Polymery, které se podle vynálezu do suroviny přidávají současně, obsahují alespoň jeden polymer s nábojem a s vysokou relativní molekulovou hmotností, který má funkci pomocného drenážního a retenčního prostředku. Polymer s vysokou relativní molekulovou hmotností lze zvolit z kationtových polymerů, amfoterních polymerů nebo jejich směsí. Použití těchto polymerů jako pomocného drenážního a retenčního prostředku je v dané oblasti známo. Výhodnými polymery s vysokou relativní molekulovou hmotností jsou ve vodě rozpustné polymery. Vhodně se použije alespoň jeden kationtový organický polymer s vysokou relativní molekulovou hmotností. Zpravidla se může kationicita polymerů s vysokou relativní molekulovou hmotností pohybovat v rozmezí od 1 % mol. do 100 % mol., vhodněji od 1 % mol. do 80 % mol. a nejvýhodněji od 1 % mol. do 60 % mol. Termín „kationicita", jak je zde použit, udává množství kationtových monomerních jednotek přítomných v polymeru. Hustota náboje polymeru s vysokou relativní molekulovou hmotností se může pohybovat od 200 μekviv./g do 7000 μekviv./g suchého polymeru. Polymer s vysokou relativní molekulovou hmotností může pocházet z přírodního nebo syntetického zdroje a může mít lineární nebo větvený řetězec. Příklady vhodných polymerů zahrnují kationtové a amfoterní škroby, guarové gumy, polymery na bázi akrylamidu a *N*–vinylamidu, polymery na bázi diallyldimethylamoniumchloridu, polyethyleniminy, polyaminy a polyamidaminy. Zvláště výhodnými polymery s vysokou relativní molekulovou hmotností jsou kationtové škroby a kationtové polymery na bázi akrylamidů. Molekulová hmotnost polymeru s vysokou relativní molekulovou hmotností je vhodně vyšší než 1 000 000 a výhodně vyšší než 2 000 000. Horní hranice není omezena a může se pohybovat kolem 50 000 000, obvykle dosahuje 30 000 000 a výhodně odpovídá 25 000 000. Nicméně molekulová hmotnost polymerů, které pocházejí z přírodních zdrojů, může být i vyšší.

Polymery společně přidávané do suroviny pro výrobu papíru podle vynálezu obsahují alespoň jeden kationtový organický polymer s nízkou relativní molekulovou hmotností. Výhodnými polymery jsou ve vodě rozpustné polymery s nízkou relativní molekulovou hmotností a vysokým nábojem, které mohou mít kationicitu od 10 % mol. do 100 % mol., vhodná kationicita je od 20 % mol. do 100 % mol. a výhodná kationicita je od 10 % mol. do 100 % mol. Hustota náboje polymeru s nízkou relativní molekulovou hmotností může být okolo 1000 μekviv./g, obvykle je vyšší než 2000 μekviv./g a výhodně leží v rozmezí od 3000 μekviv./g do 15 000 μekviv./g suchého polymeru. Je výhodné, pokud má polymer s nízkou relativní molekulovou hmotností vyšší kationicitu a/nebo vyšší hustotu kationtového náboje než polymer s vysokou relativní molekulovou hmotností. Příklady vhodných kationtových organických polymerů s nízkou relativní molekulovou hmotností zahrnují modifikované škroby, tj. odbouratelné škroby, polyaminy, polyethylenimin, polyamidin/epichlorhydrid, dialkylamin/epichlorhydrid, homo– a kopolymery na bázi monomerů zvolených z diallyldimethylamoniumchloridu, vinylaminů, (meth)akrylamidů a (meth)akrylátů, nebo jejich směsi. Výhodné kationtové organické polymery s nízkou relativní

molekulovou hmotností zahrnují polyaminy, polyethyleniminy, polymery na bázi epichlorhydrinu a polymery na bázi diallyldimethylamoniumchloridu. Kationtovými monomery mohou být adiční soli kyselin a/nebo kvartérní soli kyselin. Vhodnými příklady jsou (meth)akrylamidy a (meth)akryláty, které zahrnují dialkylaminoalkyl(meth)akrylamidy a dialkylaminoalkyl(meth)-akryláty, výhodně jejich kvartérní amoniové soli. Molekulová hmotnost kationtových organických polymerů s nízkou relativní molekulovou hmotností může záviset na typu polymeru a hustotě náboje polymeru. Vhodně je molekulová hmotnost nižší než 700 000, výhodně je nižší než 500 000. Spodní hranice dosahuje zpravidla 2000 a výhodně odpovídá přibližně 5000.

Hmotnostní poměr polymeru s vysokou relativní molekulovou hmotností ku polymeru s nízkou relativní molekulovou hmotností, které jsou přidávány do suroviny pro výrobu papíru podle tohoto vynálezu, se může pohybovat v širokém rozmezí a toto rozmezí může být od 30:1 do 1:20, obvykle od 20:1 do 1:20, vhodně od 9:1 do 1:3, výhodně od 7:1 do 1:2 a nejvýhodněji od 5:1 do 1:1.

Společné přidání polymerů s vysokou relativní molekulovou hmotností a s nízkou relativní molekulovou hmotností podle vynálezu do suroviny pro výrobu papíru lze provádět v libovolném okamžiku výrobního procesu. To znamená, že polymery jsou přidávány do suroviny při v podstatě nulové časové diferenci a v podstatě ve stejném okamžiku výrobního procesu, který předchází fázi odvodňování suroviny na sítu, a to buď v přípravně suroviny, nebo v papírenském stroji. To znamená, že polymery lze přidávat ve formě směsi a stejně tak i oddělené, např. lze jeden polymer přidat v průběhu přidávání druhého polymeru.

Podle výhodného provedení vynálezu se do suroviny pro výrobu papíru přidává kationtový organický polymer s nízkou relativní molekulovou hmotností ve směsi s kationtovým nebo amfoterním polymerem s vysokou relativní molekulovou hmotností. Použitím směsi polymerů a aniontových anorganických částic podle vynálezu se dosáhne významného zlepšení oproti způsobům známým z dosavadního stavu techniky, a to zejména zlepšení retenčního výkonu u surovin pro výrobu papíru, které mají vysoký kationtový požadavek. Přídavek polymerní směsi obsahující polymer s vysokou relativní molekulovou hmotností i polymer s nízkou relativní molekulovou hmotností je rovněž výhodný z provozního hlediska, protože lze snížit počet přídavků polymeru. Takto je možno vypustit skladovací zásobníky, dávkovací zařízení, řídicí zařízení atd., která jsou jinak nutná pro dávkování polymeru, což vede ke zjednodušení papírenského procesu.

Polymerní směs podle vynálezu může být připravena v libovolném okamžiku před zabudováním do základní suroviny pro výrobu papíru, například smísením polymerů, které se mohou nacházet v libovolném stavu agregace, např. ve formě pevných látek, roztoků, emulzí, disperzí a jejich směsí. Při přidávání této směsi do vsázky pro výrobu papíru je vhodné, pokud se tato polymerní směs nachází v kapalné formě, např. ve formě vodného roztoku nebo disperze.

U výhodného provedení se použije čerstvě připravená směs polymeru s vysokou relativní molekulovou hmotností a polymeru s nízkou relativní molekulovou hmotností. Tento premix lze připravit uvedením vodného proudu polymeru s vysokou relativní molekulovou hmotností do kontaktu s vodným proudem polymeru s nízkou relativní molekulovou hmotností a následným zavedením výsledného proudu do suspenze. Pokud je to žádoucí, potom lze uvedené proudy smísit pomocí libovolného směšovacího zařízení, které má alespoň dva vstupy, do nichž jsou zaváděny samostatné proudy polymerů, které se mají mísit, a alespoň jeden výstup, kterým odchází výsledná směs, která je následně zaváděna do papírenské základní suroviny.

Vynález se dále týká směsi ve vodě rozpustných polymerů, která má formu vodné disperze obsahující alespoň jeden polymer s vysokou relativní molekulovou hmotností, alespoň jeden kationtový organický polymer s nízkou relativní molekulovou hmotností a alespoň jednu ve vodě rozpustnou anorganickou sůl. Vynález se rovněž týká způsobu přípravy této směsi. Polymerní směs poskytuje zlepšenou drenáž a/nebo retenci, pokud se použije v kombinaci s aniontovými

anorganickými částicemi. Vhodně je polymerem s vysokou relativní molekulovou hmotností kationtový a/nebo amfoterní polymer na bázi akrylamidu, výhodně kationtový polymer. Výhodně je kationtovým organickým polymerem s nízkou relativní molekulovou hmotností homopolymer nebo kopolymer na bázi monomerů zvolených z diallyldimethylamoniumchloridu, vinylaminů, (meth)akrylamidů, např. dialkylaminoalkyl(meth)akrylamidů, (meth)akrylátů, např. dialkylaminoalkyl(meth)akrylátů, nebo jejich směsí. Kationtovými monomery mohou být rovněž adiční soli kyselin a/nebo kvartérní amoniové soli, výhodně kvartérní amoniové soli. Polymer s vysokou relativní molekulovou hmotností a polymer s nízkou relativní molekulovou hmotností mohou mít kationicitu, hustotu náboje a molekulovou hmotnost, jak jsou definovány výše. Hmotnostní poměr polymeru s vysokou relativní molekulovou hmotností ku polymeru s nízkou relativní molekulovou hmotností se může pohybovat v rozmezí od 9:1, vhodně od 7:1, výhodně od 5:1, do 1:2, vhodně do 1:1 a výhodně do 2:1. Vodná disperze polymerů může mít vysoký obsah suchého polymeru, např. v rozmezí od 5 % hmotn. do 75 % hmotn., vhodně od 10 % hmotn. do 60 % hmotn. Je výhodné, pokud je anorganickou solí sůl produkující vodnou fázi, ve které je polymer s vysokou relativní molekulovou hmotností nerozpustný. Příkladem vhodných solí je síran sodný, síran amonný, síran hořečnatý, síran hlinitý, chlorid sodný, dihydrogenfosforečnan sodný, hydrogenfosforečnan amonný, a hydrogenfosforečnan draselný. Zpravidla jsou výhodné aniontové vícevazné soli, např. sírany. Množství ve vodě rozpustné soli přítomné v polymerní disperzi by mělo být alespoň 2 % hmotn., vztaženo ke hmotnosti disperze, a vhodně se její množství pohybuje přibližně od 5 % hmotn. až do meze rozpustnosti uvedené soli, např. do 50 % hmotn.

Polymerní směs podle vynálezu lze získat polymerací ve vodě rozpustných monomerů určených pro výrobu polymeru s vysokou relativní molekulovou hmotností ve vodné fázi obsahující kationtový organický polymer s nízkou relativní molekulovou hmotností a anorganickou sůl. Příklady vhodných monomerů jsou (meth)akrylamid, monomery na bázi (meth)akrylamidu, např. dialkylaminoalkyl(meth)akrylamidy, adiční soli kyseliny a jejich kvartérní amoniové soli, monomery na bázi (meth)akrylátu, např. dialkylaminoalkyl(meth)akryláty, adiční soli kyselin a jejich kvartérní amoniové soli, diallyldialkylamoniumhalogenidy, např. diallyldimethylamoniumchlorid apod. Vznikající polymery s vysokou relativní molekulovou hmotností tvoří v důsledku přítomnosti anorganické soli ve vodné fázi sraženinu a takto získané jemné částice polymeru s vysokou relativní molekulovou hmotností jsou dispergovány a stabilizovány ve vodné fázi pomocí polymeru s nízkou relativní molekulovou hmotností. Polymerace monomerů za přítomnosti soli a polymerních disperzních látek je v daném oboru obecně známá a je popsána například v patentových dokumentech EP 0 183 466 a EP 0 525 751, takže polymerní směs podle vynálezu lze připravit podle zde popsaného postupu s tou výjimkou, že se pro výrobu polymerní směsi podle vynálezu použijí další polymery a/nebo hmotnostní poměry.

Množství polymerů, které se přidává do suroviny pro výrobu papíru podle vynálezu, se může pohybovat v širokém rozmezí, v závislosti na celé řadě dalších aspektů, jakými jsou například typ použitého polymeru, a to, zda-li jsou polymery využity pro další účely. Kromě poskytnutí drenáže a/nebo retence mohou polymery zvyšovat pevnost celulózovému rounu nebo archu papíru za vlhka a za sucha. Příklady kombinací polymerů zlepšujících pevnost ve vlhkém stavu zahrnují kationtový škrob a kationtový polymer na bázi akrylamidu s vysokou relativní molekulovou hmotností v kombinaci s polyamidaminem/epichlorhydrinem. Obvykle se celkové množství přidaných polymerů pohybuje v rozmezí od 0,01 kg/t do 30 kg/t, vypočteno pro suché polymery na suchých vláknech a případně pro plniva. V případě použití syntetických polymerů s vysokou relativní molekulovou hmotností, např. kationtových polyakrylamidů, dosahuje celkové množství polymerů zpravidla alespoň 0,01 kg/t, vhodně od 0,02 kg/t do 15 kg/t a výhodně od 0,05 kg/t do 8 kg/t. Při použití polymerů s vysokou relativní molekulovou hmotností, které pocházejí z přírodních zdrojů, například na bázi uhlohydrátů, např. kationtový škrob a kationtová guarová guma, bude celkové množství polymerů dosahovat alespoň 0,05 kg/t, vypočteno pro suché polymery na suchých vláknech a pro případná plniva, vhodně od 0,1 kg/t do 30 kg/t a výhodně od 1 kg/t do 20 kg/t.

Aniontové anorganické částice, které lze podle vynálezu použít, zahrnují částice na bázi oxidu křemičitého, jíly smektitového typu a soli titanylsulfátu. Je výhodné, pokud jsou tyto částice koloidní, tj. v koloidním rozmezí velikostí částic. Výhodné je použití částic na bázi oxidu křemičitého, tj. částic na bázi SiO_2, včetně koloidního oxidu křemičitého, koloidního oxidu křemičitého modifikovaného hliníkem nebo křemičitanu hlinitého, různých typů polykřemičitých kyselin a jejich směsí, a to samostatně nebo v kombinaci s ostatními typy aniontových anorganických částic. Vhodné částice na bázi oxidu křemičitého zahrnují i částice popsané v následujících patentových spisech US 4 388 150, US 4 954 220, US 4 961 825, US 4 980 025, US 5 127 994, US 5 176 891, US 5 368 833, US 5 447 604, EP 0 656 872 a WO 95/23021, jejichž obsahy jsou zde uvedeny pouze formou odkazu.

Velikost těchto částic na bázi oxidu křemičitého je vhodně nižší než 50 nm, výhodně nižší než 20 nm a výhodněji se pohybuje v rozmezí přibližně od 1 nm do 10 nm. Částice na bázi oxidu křemičitého mají vhodně specifický povrch větší než 50 m^2/g, výhodně větší než 100 m^2/g a vhodně až přibližně 1700 m^2/g. Specifický povrch lze měřit pomocí titrace hydroxidem sodným podle metody popsané v Sears in Analytical Chemistry 28(1956):12, str. 1981 až 1983.

Podle výhodného provedení vynálezu mají částice na bázi oxidu křemičitého specifický povrch v rozmezí od 50 m^2/g do 1000 m^2/g a vhodně od 100 m^2/g do 950 m^2/g. U zvláště výhodného provedení se použije soloxidu křemičitého, který má S–hodnotu v rozmezí od 8 % do 45 %, výhodně od 10 % do 30 %, obsahuje částice SiO_2 mající specifický povrch v rozmezí od 750 m^2/g, s povrchem modifikovaným hliníkem do stupně substituce obsahující od 2 % do 25 % substituce atomů křemíku, jak je popsáno v US 5 368 833. S–Hodnotu lze naměřit a vypočíst způsobem popsaným v Iler & Dalton, J. Phys. Chem. 60(1956), str. 955 až 957. S–Hodnota uvádí stupeň agregace nebo tvorbu mikrogelu, přičemž nižší S–hodnota uvádí vyšší stupeň agregace.

Podle dalšího výhodného provedení vynálezu se používá kyselina polykřemičitá mající vysokou hodnotu specifického povrchu, vhodně vyšší než 1000 m^2/g. V daném oboru se polykřemičitá kyselina rovněž označuje jako polymerní kyselina křemičitá, mikrogel kyseliny polykřemičité a mikrogel polysilikátu, toto vše je obsaženo v termínu kyselina polykřemičitá. Vhodně má kyselina polykřemičitá měrný povrch ležící v rozmezí od 1000 m^2/g do 1700 m^2/g, výhodně od 1050 m^2/g do 1600 m^2/g. Polykřemičité kyseliny, které mohou být použity podle vynálezu, zahrnují kyseliny popsané v patentových spisech US 4 388 150, US 4 954 220, US 5 127 994 a US 5 279 807.

Podle dalšího výhodného provedení vynálezu se použije koloidní oxid křemičitý modifikovaný hliníkem nebo křemičitanem hlinitým mající vysokou hodnotu specifického povrchu, vhodně vyšší než přibližně 1000 m^2/g. V daném oboru jsou sloučeniny tohoto typu také uváděny jako polyhlinitokřemičitany a polyhlinitokřemičitanové mikrogely, přičemž oba jsou obsaženy ve zde použitých termínech koloidní oxid křemičitý modifikovaný hliníkem a křemičitan hlinitý. Vhodný specifický povrch je od 1000 m^2/g do 1700 m^2/g, výhodně od 1050 m^2/g do 1600 m^2/g. Příklady částic s velkým povrchem na bázi SiO_2 jsou popsány v následujících patentových spisech US 4 961 825, US 4 980 025, US 4 927 498, US 5 176 891 a US 5 470 435.

Jíly smektitového typu, které jsou používány v rámci způsobu podle vynálezu, jsou známé ze stavu techniky a zahrnují přirozeně se vyskytující, syntetické a chemicky upravené materiály. Příklady vhodných smektitových jílů jsou montmorillonit/bentonit, hektorit, beidelit, nontronit a saponit, výhodně bentonit, a zejména takové jíly, které mají po nabobtnání výhodně specifický povrch od 400 m^2/g do 800 m^2/g. Vhodné bentonity a hektority jsou popsány v následujících odkazech EP 0 235 893 a EP 0 446 205. Vhodné směsi částic na bázi oxidu křemičitého a smektitových jílů, výhodně přírodního bentonitu sodného, jsou popsány ve WO 94/05595, který je zde uveden formou odkazu, přičemž hmotnostní poměr částic na bázi oxidu křemičitého ku částicím jílu se může pohybovat od 20:1 do 1:10, výhodně od 6:1 do 1:3. Použití solů titanylsulfátu je například popsáno v EP 0 148 647.

Množství aniontových anorganických částic, které jsou přidávány do suspenze, se může pohybovat v širokém rozmezí, které mimo jiné závisí také na typu použitých částic. Toto množství dosahuje zpravidla alespoň 0,01 kg/t a často alespoň 0,05 kg/t, vypočteno pro suché částice na suchých vláknech a případná plniva. Horní mez může dosahovat 10 kg/t a vhodně dosahuje 5 kg/t. Pokud se použijí částice na bázi oxidu křemičitého, potom se jejich množství vhodně pohybuje v rozmezí od 0,05 kg/t do 5 kg/t, vypočteno pro SiO_2 a vztaženo k suchému vsázkovému systému, a výhodně od 0,1 kg/t do 2 kg/t.

U způsobu podle vynálezu je výhodné, pokud se polymery přidají do směsi pro výrobu papíru ještě před přidáním aniontových organických částic, i když může být použito i opačné pořadí přidání. Rovněž může být výhodné přidat první složku, například polymery, před smykovou fází, kterou lze zvolit například z čerpání, mísení, čištění atd., a druhou složku, např. aniontové anorganické částice, až po smykové fázi. Do rozsahu způsobu podle vynálezu dále spadají dělené přídavky, např. alespoň ve dvou polohách pro současné přidání polymerů, a to přidání, které se realizuje buď odděleně, nebo ve směsi, a/nebo alespoň dvě polohy pro přidání aniontových anorganických částic, výhodně během smykové fáze mezi oběma přídavky. Vysoký odvodňovací a retenční účinek pozorovaný při přídavcích realizovaných podle vynálezu lze získat v širokém rozmezí pH hodnot papírenské suroviny. Hodnota pH se může pohybovat v rozmezí od přibližně 3 do přibližně 10 vhodně je vyšší než 3,5 a výhodně se pohybuje od 4 do 9.

V rámci způsobu podle vynálezu lze samozřejmě rovněž použít i aditiva, která se běžně používají v papírenském průmyslu, jakými jsou například klížidla na bázi přírodních pryskyřic, dimerů ketenu nebo anhydridů alkenylsukcinové kyseliny, činidel vyztužujících papír v suchém stavu nebo v mokrém stavu, sloučeniny hliníku atd. Zlepšený výkon způsobu podle vynálezu znamená, že lze dosáhnout i dalších přínosů, jakými jsou například zlepšená retence těchto aditiv, což zase může vést ke zlepšení apretury a pevnosti papíru. Sloučeniny hliníku lze u způsobu podle vynálezu použít pro další zlepšení drenáže a/nebo retence. Příklady vhodných sloučenin hliníku, které lze použít v rámci vynálezu, jsou síran hlinitodraselný, hlinitany, chlorid hlinitý, dusičnan hlinitý, polyaluminiové sloučeniny, jakými jsou polyaluminiumchloridy, polyaluminiumsulfáty, polyaluminiové sloučeniny obsahující jak chloridové, tak sulfátové ionty a polyaluminiumsilikát–sulfáty. Suspenze nebo surovina může rovněž obsahovat minerální plniva konvenčního typu, jakými jsou například kaolin, porcelánová hlinka, oxid titaničitý, sádrovec, mastek a přírodní a syntetické uhličitany vápenaté, například křída, mletý mramor a vysrážený uhličitan vápenatý.

Způsob podle vynálezu lze použít pro výrobu produktů obsahujících celulózová vlákna, která mají formu rouna a archu, tvořících například vrstvy buničiny a papír. Je výhodné, pokud se způsobu podle vynálezu použije pro přípravu papíru. Výraz „papír" jak je zde použit, samozřejmě zahrnuje nejen papír, ale také ostatní rounovité výrobky, jakými jsou například karton a lepenka.

Způsob podle vynálezu lze použít pro výrobu archových nebo rounovitých produktů, které jsou vyrobeny z různých typů vodních suspenzí, obsahujících celulózová vlákna, nebo surovin, přičemž suspenze vhodně obsahující alespoň 25 % hmotn., výhodně alespoň 50 % hmotn., těchto vláken, vztaženo ke hmotnosti suché látky. Základ suspenze mohou tvořit vlákna získaná z chemicky vyráběné celulózy, například ze sulfátové a sulfitové celulózy, mechanicky vyráběné celulózy, jakou je například termomechanická celulóza, chemo–termomechanická celulóza, rafinovaná celulóza a dřevovina jak z tvrdého, tak z měkkého dřeva, a rovněž recyklovaná vlákna z barvy zbavené papíroviny, a jejich směsi. Je výhodné, pokud alespoň 10 % hmotn. a výhodně alespoň 20 % hmotn. papíroviny pochází z recyklovaného vlákna, odbarvené papíroviny, mechanické technické celulózy nebo některé jejich směsi. Takové suroviny mají zpravidla vysoké kationtové nároky a obsahují vysoké hodnoty aniontového odpadu, kterým mohou být zbytky po vaření a rozvlákňování buničiny, zbytky po bělení celulózy, zbytky po odbarvování buničiny, pojiva, tiskařské barvy, plniva, jemné prachové podíly, apretační činidla, dispergační činidla a usazeniny pomocných zpracovatelských chemikálií.

Vynález bude dále popsán pomocí příkladných provedení vynálezu, která však mají pouze ilustrativní charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu. Díly a procenta uváděná v následujících příkladech provedení vynálezu je třeba považovat, není-li stanoveno jinak, za díly a procenta hmotnosti.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

V následujících testech se odvodňovací výkon hodnotil pomocí analytického měřicího přístroje Dynamic Drainage Analyser (DDA) dostupného u společnosti Akribi, Švédsko, který je určen pro měření doby odvodnění stanoveného objemu suroviny skrze síto, za podmínek, při kterých se ze strany protilehlé ke straně síta, na které se nachází surovina, odstraní ucpávka a na ní se následně aplikuje podtlak.

Surovina obsahovala 54 % hmotn. papíroviny na bázi 60:40 směsi bělené břízy:borovici a sulfátu rafinovaného na 200 SCF 23 % hmotn. drceného mramoru a 23 % hmotn. starého papíru, papíru z časopisů, s 30% obsahem popele. Objem suroviny činil 800 ml, konzistence 0,3 % a pH přibližně 7. Surovina se míchala v lahvi s přepážkami při frekvenci otáčení 1500 min^{-1} po celou dobu testu i během přídavků chemikálií do suroviny, přičemž jednotlivá přidání se prováděla následujícím způsobem. Nejprve se přidal buď polymer s vysokou relativní molekulovou hmotností použitý za účelem porovnání, nebo polymer podle tohoto vynálezu a následovalo 30s míchání, poté se přidaly aniontové anorganické částice a následovalo 15s míchání a nakonec se surovina odvodnila za současného zaznamenávání doby odvodnění.

V rámci způsobu podle vynálezu se použila polymerní směs zde označená jako směs M1 ve formě vodné disperze kationtového polyakrylamidu s vysokou relativní molekulovou hmotností a kationtového polyakrylátu s nízkou relativní molekulovou hmotností. Polymerní směs se připravila polymerací akrylamidu s 90 % mol. a methakryloyloxyethyldimethylbenzylamoniumchloridu s 10 % mol. do průměrné molekulové hmotnosti přibližně 8 000 000 za přítomnosti homopolymeru akryloyloxyethyltrimethylamoniumchloridu majícího molekulovou hmotnosti přibližně 10 000, deionizované vody, síranu amonného a iniciátoru polymerace. Výsledná polymerní směs měla hmotnostní poměr polymeru s vysokou relativní molekulovou hmotností ku polymeru s nízkou relativní molekulovou hmotností 2,7:1 a obsah suchého polymeru představoval přibližně 18,5 % hmotn. Polymerní směs se před použitím naředila do obsahu suchého polymeru 0,1 % hmotn.

Polymery použité pro účely srovnání byly konkrétně polymer: P1, což byl kationtový polyakrylamid s vysokou relativní molekulovou hmotností mající molekulovou hmotnost přibližně 8 000 000, a polymer P2, což byl kationtový polyakrylamid s vysokou relativní molekulovou hmotností mající molekulovou hmotnost 16 000 000. Polymery P1 a P2 se rozpustily ve vodě a použily ve formě 0,1% hmotn. vodných roztoků.

Použitým aniontovým anorganickým materiálem byl typ solu na bázi oxidu křemičitého, který je popsán v US 5 368 833. Sol měl S–hodnotu přibližně 25 % a obsahoval částice oxidu křemičitého se specifickým povrchem přibližně 900 m^2/g, jehož povrch byl modifikován hliníkem až do 5 %. Tento sol je označen jako Sol 1. Sol 1 se přidal v množství 0,8 kg/t, vypočteno pro suché částice, vztaženo ke hmotnosti suché vsázky.

Tabulka 1 ukazuje dobu odvodnění v různých dávkách polymeru P1, P2 a polymerní směsi M1, vypočteno pro suchý polymer, vztaženo na hmotnost suché vsázky.

Tabulka 1

Použitý polymer	Doba odvodnění [s] při dávce polymeru			
	0,5 kg/t	0,8 kg/t	1,2 kg/t	2,0 kg/t
P1	15,7	15,4	11,4	6,3
P2	15,7	14,0	11,8	6,6
M1	14,9	13,0	7,5	4,8

Jak je patrné z tabulky 1, způsob použití směsi kationtového organického polymeru s nízkou relativní molekulovou hmotností a kationtového polymeru s vysokou relativní molekulovou hmotností podle vynálezu vede ke zlepšení drenáže.

Příklad 2

V této sérii testů byla retence určena pomocí DDA použitého v příkladu 1 v kombinaci s nefelometrem. První retence se hodnotila měřením turbidity filtrátu, tj. bílé vody, získaného odvodněním suroviny. V této sérii testů se podobným způsobem použily polymery a aniontové anorganické částice podle příkladu 1.

Tabulka 2 udává retenční účinnost měřenou jako turbiditu bílé vody získané při různých dávkách polymeru P1, P2 a směsi M1, vypočteno pro suchý polymer, vztaženo ke hmotnosti suché vsázky.

Tabulka 2

Použitý polymer	Turbidita [NTU] při dávce polymeru			
	0,5 kg/t	0,8 kg/t	1,2 kg/t	2,0 kg/t
P1	236	149	87	42
P2	246	165	100	40
M1	161	90	53	29

Jak je patrno z tabulky 2, způsob použití směsi kationtového polymeru s vysokou relativní molekulovou hmotností a kationtového organického polymeru s nízkou relativní molekulovou hmotností podle tohoto vynálezu vede k významnému zlepšení první retence.

Příklad 3

Retence se hodnotila stejným způsobem jako v příkladu 2, ale za použití jiných polymerů. Jestliže není uvedeno jinak, bylo pořadí přidávaných příměsí do hmoty pro výrobu papíru stejné jako v příkladu 1.

Polymerní směs označená jako směs M2 se připravila rozpuštěním kationtového polyakrylamidu, tedy polymeru P2, s vysokou relativní molekulovou hmotností podle příkladu 1 ve vodném roztoku kationtového polyaminu s nízkou relativní molekulovou hmotností, majícího molekulovou hmotnost 50 000, který je označen jako polymer P3. Polymerní směs M2 měla hmotnostní poměr polymeru P2 ku polymeru P3 2,7:1.

Testovalo se další provedení vynálezu a použila se čerstvě připravená směs polymeru P2 a polymeru P3. Vodný roztok polymeru P2 se uvedl do kontaktu s vodným roztokem polymeru P3 v míchacím zařízení, kde se samostatné roztoky intenzívně míchaly po dobu 2 s až 3 s před zavedením výsledného roztoku do suroviny pro výrobu papíru. Tyto polymery se přidaly

v hmotnostním poměru polymer P2 ku polymeru P3 2,7:1. Tato polymerní směs je označena jako směs M3.

Další provedení vynálezu, označené jako provedení S1, se testovalo tak, že se polymer P2 a polymer P3 přidaly do suroviny sice samostatně, ale současně, a to ve hmotnostním poměru polymeru P2 ku polymeru P3 2,7:1.

Polymer P2 a polymer P3 se rovněž použily pro kontrolní účely, kdy se do suroviny pro výrobu papíru přidal polymer P2 a přidání polymeru P2 předcházelo 120s míchání. Polymery se použily v množství, které odpovídalo hmotnostnímu poměru polymeru P2 ku polymeru P3 2,7:1. V tabulce 3 je tento test označen jako součtový polymer P3 + P2. V jednom testu se polymer P2 použil rovněž jako jediné kationtové polymerní aditivum.

Tabulka 3 uvádí retenční účinek pozorovaný po přidání 1,2 kg celkového polymeru a 0,8 kg částic na bázi oxidu křemičitého na 1 t suché vsázky. Jak je patrno z tabulky 3, způsobem podle vynálezu se dosáhne výrazně zlepšené retence.

Tabulka 3

	Celkový přídavek polymeru, 1,2 kg/t				
	P3 + P2	P2	M2	M3	S1
Turbidita [NTU]	96	101	62	71	83

Příklad 4

První obdržená retence se hodnotila stejným způsobem jako v příkladu 3, ale použila se jiná aditiva. Vsázka byla tvořena 80 % hmotn. směsi tvořené v poměru 80:20 peroxidem bělené termomechanicky získané buničiny a dřevoviny a 20 % hmotn. papíroviny podle příkladu 1. Do této vsázky se přidalo 30 % porcelánové hlinky, vztaženo ke hmotnosti sušiny, 4 g/l trihydrátu octanu sodného a 10 mg/l extrakčních činidel. Objem suroviny činil 800 ml, konzistence byla 0,15 % a pH hodnota dosahovala 5,5.

Polymerní směsi označené jako směs M4 a směs M5 se připravily rozpuštěním kationtového polyakrylamidu, polymeru P1, s vysokou relativní molekulovou hmotností podle příkladu 1 ve vodných roztocích polymerů s nízkou relativní molekulovou hmotností. Polymerem s nízkou relativní molekulovou hmotností použitým v polymerní směsi M4 byl kationtový polyakrylamid mající molekulovou hmotnost přibližně 100 000 a hustotu kationtového náboje 2,9 mekviv./g a byl označen jako polymer P4. Polymerní směs M4 měla hmotnostní poměr polymeru P4 ku polymeru P1 1:1. Polymerem s nízkou relativní molekulovou hmotností použitým v polymerní směsi M5 byl kationtový škrob mající molekulovou hmotnost přibližně 400 000 a hustotu kationtového náboje 2,5 mekviv./g a byl označen jako polymer P5. Polymerní směs M5 měla hmotnostní poměr polymeru P5 ku polymeru P1 1:1.

Způsob používající přídavek polymerní směsi se porovnal se způsoby spadajícími do dosavadního stavu techniky, v rámci kterých se polymery P1, P4 a P5 přidávaly do suroviny jednotlivě, a to tak, že se do suroviny přidaly polymery s nízkou relativní molekulovou hmotností, načež následovalo 30s míchání a na závěr se přidal polymer P1. Hmotnostní poměr polymerů v obou případech, tj. polymeru P1 : polymeru P4 a polymeru P5 : polymeru P1, byly 1:1. Tyto porovnávací testy jsou v tabulce 4 označeny jako součtové polymery P4 + P1 a P5 + P1.

Použitými aniontovými anorganickými částicovými materiály byly koloidní roztok Sol 1 podle příkladu 1 a koloidní roztok oxidu křemičitého popsaný v patentu US 4 388 150, který obsahuje částice oxidu křemičitého se specifickým povrchem 500 m^2/g a který je označen jako Sol 2.

Množství přidávaných koloidních roztoků Sol 1 a Sol 2 bylo 3,0 kg/t, resp. 6,0 kg/t, vypočteno pro suché částice, vztaženo ke hmotnosti suché směsi pro výrobu papíru.

Tabulka 4 udává retenční účinek stanovený jako turbidita při použití různých množství polymeru, vypočteno pro suchý polymer a vztaženo ke hmotnosti suché vsázky, v kombinaci s koloidními roztoky.

Tabulka 4

Použitý polymer	Použitý sol	Turbidita [NTU] při dávce polymeru [kg/t]						
		1,0	2,0	3,0	4,0	6,0	8,0	10,0
P4 + P1	Sol 1	100	72	50	44	–	16	–
M4	Sol 1	80	59	45	40	–	8	–
P4 + P1	Sol 2	–	–	–	–	37	30	32
M4	Sol 2	–	–	–	–	27	17	13
P5 + P1	Sol 1	–	62	–	42	–	13	13
M5	Sol 1	–	61	–	38	–	9	4

Příklad 5

Použil se postup z příkladu 4, ale jiné polymery. Kationtový bramborový škrob označený jako polymer P6 se použil jako polymer s vysokou relativní molekulovou hmotností a polyamin, polymer P3, podle příkladu 3 se použil jako polymer s nízkou relativní molekulovou hmotností. Polymerní směs označení jako směs M6 se získala smisením polymerů ve formě vodných roztoků o hmotnostním poměru polymeru P6 ku polymeru P3 5:1.

Tabulka 5 uvádí retenční účinnost, která byla dosažena při použití různého množství polymeru P3 + polymeru P6 a polymerní směsi M6, vypočteno pro suché polymery a vztaženo ke hmotnosti suché vsázky, v kombinaci s koloidním roztokem Sol 1, který se přidal v množství 3,0 kg/t.

Tabulka 5

Použitý polymer	Turbidita [NTU] v dávce polymeru	
	18 kg/t	24 kg/t
P3 + P6	28	27
M6	20	18

Příklad 6

U dalších kationtových polymerů a aniontových anorganických částic se hodnotil retenční výkon pomocí Brittovy drenážní dynamické nádoby (Britt Dynamic Drainage Jar) při frekvenci míchání 1000 min^{-1}, přičemž tento způsob měření je v daném oboru znám. V této sérii testů se použila surovina pro výrobu papíru a polymery použité v příkladu 4. Zde použitými aniontovými anorganickými částicemi byla suspenze typu popsaného ve WO 94/05595, která obsahovala částice na bázi oxidu křemičitého podle příkladu 1, přírodní bentonit sodný v hmotnostním poměru 2:1 a která se označila jako Susp 1, a suspenze přírodního bentonitu sodného označená jako Susp 2. Množství přidané Susp 1 a Susp 2 bylo 4,0 kg/t, resp. 6,0 kg/t, vypočteno pro sušinu a vztaženo ke hmotnosti suché vsázky.

Tabulka 6 ukazuje první retenci jemného prachového podílu a plniva při různých dávkách polymeru, vypočteno pro suché polymery a vztaženo ke hmotnosti suché vsázky.

Tabulka 6

Použitý polymer	Použitá suspenze	Retence [%] v dávce polymeru [kg/t]			
		1	2	4	5
P4 + P1	Susp 1	26,1	32,2	56,7	70,5
M4	Susp 1	29,4	43,0	61,9	75,1
P4 + P1	Susp 2	–	43,5	43,5	–
M4	Susp 2	–	46,5	61,6	–

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby papíru, z celulózové suspenze obsahující vlákna a případná plniva, při kterém se do suspenze přidává kationtový organický polymer s nízkou relativní molekulovou hmotností a kationtový nebo amfoterní polymer s vysokou relativní molekulovou hmotností a aniontové anorganické částice, a získaná suspenze se tvaruje a odvodňuje na sítu, **vyznačující se tím**, že kationtový organický polymer s nízkou relativní molekulovou hmotností má molekulovou hmotnost nižší než 700 000 a kationtový nebo amfoterní polymer s vysokou relativní molekulovou hmotností má molekulovou hmotnost vyšší než 1 000 000 a tyto uvedené polymery jsou současně přidávány do suspenze v libovolném okamžiku způsobu výroby, který předchází fázi odvodňování a sušení.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že kationtový organický polymer s nízkou relativní molekulovou hmotností a kationtový nebo amfoterní polymer s vysokou relativní molekulovou hmotností se přidají do suspenze ve formě směsi.

3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se kationtový organický polymer s nízkou relativní molekulovou hmotností a kationtový nebo amfoterní polymer s vysokou relativní molekulovou hmotností přidávají do suspenze souběžně, ale samostatně.

4. Způsob podle nároků 1, 2 nebo 3, **vyznačující se tím**, že se jako kationtový nebo amfoterní polymer s vysokou relativní molekulovou hmotností použije kationtový škrob, kationtová guarová guma nebo kationtový polymer na bázi akrylamidu.

5. Způsob podle nároků 1, 2 nebo 3, **vyznačující se tím**, že se jako kationtový organický polymer s nízkou relativní molekulovou hmotností použije modifikovaný škrob, polyamin, polyethylenimin, polyamidamin/epichlorhydrin, dimethylamin/epichlorhydrin nebo homopolymery nebo kopolymery na bázi monomerů zvolených z diallyldimethylamoniumchloridu, vinylaminů, (meth)akrylamidů, (meth)akrylátů nebo jejich směsí.

6. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že hmotnostní poměr kationtového nebo amfoterního polymeru s vysokou relativní molekulovou hmotností ku kationtovému organickému polymeru s nízkou relativní molekulovou hmotností se pohybuje v rozmezí od 9:1 do 1:3.

7. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se použijí aniontové anorganické částice na bázi oxidu křemičitého.

8. Způsob podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že částicemi na bázi oxidu křemičitého jsou částice koloidního oxidu křemičitého, částice koloidního hliníkem modifikovaného oxidu křemičitého, částice koloidního křemičitanu hlinitého nebo částice polykřemičité kyseliny.

9. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že aniontovými anorganickými částicemi jsou částice bentonitu.

10. Způsob podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že se použije polymerní směs ve formě vodné disperze, která obsahuje alespoň jeden kationtový nebo amfoterní polymer na bázi akrylamidu s vysokou relativní molekulovou hmotností a alespoň jeden kationtový organický polymer s nízkou relativní molekulovou hmotností a alespoň jednu ve vodě rozpustnou anorganickou sůl, ve které se hmotnostní poměr výše uvedeného polymeru s vysokou relativní molekulovou hmotností ku polymeru s nízkou relativní molekulovou hmotností pohybuje přibližně od 9:1 do 1:2.

11. Způsob podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že polymer na bázi akrylamidu s vysokou relativní molekulovou hmotností, který je přítomen v polymerní směsi, je kationtový a že kationtovým organickým polymerem s nízkou relativní molekulovou hmotností je homopolymer nebo kopolymer na bázi monomerů zvolených z diallyldimethylamoniumchloridu, (meth)akrylamidů, (meth)akrylátů nebo jejich směsí.

12. Způsob podle nároku 10 nebo 11, **vyznačující se tím**, že se jako anorganická sůl v polymerní směsi použije síran sodný, síran amonný, síran hořečnatý nebo síran hlinitý.

13. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6 nebo 1 až 11, **vyznačující se tím**, že kationtový organický polymer s nízkou relativní molekulovou hmotností má vyšší kationicitu a/nebo vyšší hustotu kationtového náboje než kationtový nebo amfoterní polymer s vysokou relativní molekulovou hmotností.

Konec dokumentu