PATENTOVÝ SPIS

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1999-3212**
(22) Přihlášeno: **11.03.1998**
(30) Právo přednosti: **14.03.1997 FI 1997/971084**
(40) Zveřejněno: **15.03.2000**
(Věstník č. 3/2000)
(47) Uděleno: **17.12.2008**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **28.01.2009**
(Věstník č. 4/2009)
(86) PCT číslo: **PCT/FI1998/000212**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1998/041686**

(11) Číslo dokumentu:
300 080
(13) Druh dokumentu: **B6**
(51) Int. Cl.:
D21H 17/17 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
EP 666368; EP 742315

(73) Majitel patentu:
Ciba Specialty Chemicals Holding, Inc., Basel, CH

(72) Původce:
Malmström Olof, Turku, FI
Nurminen Markku, Raisio, FI
Savolainen Raija, Raisio, FI
Teijo Ari, Raisio, FI
Zetter Claes, Turku, FI

(74) Zástupce:
PATENTSERVIS Praha a.s., Jivenská 1273/1, Praha 4, 14021

(54) Název vynálezu:
Papír klížený klížidlem na bázi 2-oxetanonu připraveného z normálních a rozvětvených mastných kyselin

(57) Anotace:
Způsob výroby papíru, který jako plnivo obsahuje krystalický uhličitan vápenatý. Výhodně je možné zlepšit inkoustovou potiskovatelnost tohoto papíru použitím klížidla na bázi 2-oxetanonu připraveného z nerozvětvených a rozvětvených mastných kyselin, které mají nasycený hlavní řetězec obsahující 6 až 22 uhlíkových atomů.

CZ 300080 B6

Papír klížený klížidlem na bázi 2–oxetanonu připraveného z normálních a rozvětvených mastných kyselin

Oblast techniky

Předložený vynález se týká způsobu výroby aditivovaného papíru, při kterém se používají alkalická hydrofobizační klížidla. Použitá klížidla mají reaktivní funkční slupiny, které mohou vytvořit kovalentní vazby s vláknem celulózy. Navázané hydrofobní řetězce jsou tak směřovány vně celulózového vlákna.

Dosavadní stav techniky

Objemy produkce jemných druhů papíru, které se vyrábějí alkalickým způsobem, se rychle zvyšují díky používání krystalického uhličitanu vápenatého, který zvyšuje odolnost papíru proti stárnutí a jeho lesk. Jeho další výhodou je zvýšení podílu cirkulující vody v papírenském stroji.

Současné použití jemných druhů papíru pro tisk (např. bezkontaktní způsob, zejména pak inkoustový tisk) klade zvláštní důraz na klížení. Od běžných druhů kancelářského papíru se očekává, že budou široce použitelné a vhodné pro nejrůznější druhy kopírovacích strojů a tiskáren, včetně inkoustových. Doposud však nesplňují požadavky kladené na tzv. víceúčelové druhy kancelářského papíru, tj. kvalitní potiskovatelnost jak v obou typech tiskáren (inkoustových a laserových), tak i v kopírovacích strojích (Wochenblatt für Papierfabrikation, 10, 1996, O. Malström, K. R. Maier, „Leimungsstrategien für PCC–haltige Büropapiere").

V konstrukci inkoustových tiskáren se používají dvě základní technologie – tisk s trvalým inkoustovým paprskem nebo s tvorbou diskrétních kapek. Inkoustový tisk se v současné době využívá v širokém spektru aplikací od černobílých kancelářských tiskáren po čtyřbarevné tiskárny tisknoucí s fotografickou kvalitou, identifikační a značkovací zařízení pracující v reálném čase a velkoformátové plotry tisknoucí na archy nebo nekonečný papír. Inkoustové tiskárny mají v porovnání s ostatními druhy bezkontaktních tiskáren nejvyšší počet různých použití a jsou zvláště ceněny pro schopnost barevného a rychlého tisku. V porovnání s ostatními způsoby má inkoustový tisk také nízké náklady.

Průběh tisku na inkoustové tiskárně může být snadno ovládán počítačem, pomocí něhož jsou snadno dostupné všechny techniky zpracování dat. Jednoduše tak lze ovládat například podání barev nebo nastavovat barevnou rovnováhu.

Na základě zkušeností shromážděných o inkoustovém tisku lze říci, že jeho kvalita je ovlivňována složením vláken v papíru, tj. hlavně poměrem dřeva jehličnatých a listnatých stromů. Stejně jako pro kvalitu vyrobeného papíru je pro výsledek inkoustového tisku rozhodující struktura a topografie pórů. Výsledek tisku je po stránce kvality papíru určen nestlačitelnou texturou archu a dalšími parametry, které charakterizují schopnost archu absorbovat inkoust. Druh papíru určený pro inkoustový tisk by měl dostatečně absorbovat inkoust, ale tak, aby inkoust mohl dostatečně rychle zaschnout dříve, než se začne rozpíjet podél vláken nebo do pórů ve struktuře archu. V oblasti inkoustového tisku jsou proto důležité chemické interakce mezi inkoustem a povrchem archu.

Vedle základních činitelů týkajících se struktury papíru může být kvalita inkoustového tisku ovlivňována aditivy použitými při výrobě papíru (např. hydrofobizační vnitřní klížidla a formulace pro vnitřní klížení, škroby pro povrchové klížení a pigmenty pro vysoké specifické povrchy).

Formulace pro klížení papíru se vyvíjely s cílem modifikovat chemické vlastnosti povrchu a zlepšit kvalitu jednobarevného černobílého tisku prostřednictvím zvýšené hydrofobicity papíru. Zvý-

šením hydrofobicity papíru bylo možné dosáhnout lepších výsledků tisku černým inkoustem díky zlepšené regulaci absorpce inkoustu, která je způsobená kapilárními silami, do struktury archu jak do stran, tak i dovnitř. Tento přístup vedl k ostře ohraničeným okrajům vytištěného vzoru a omezení rozpíjení černého inkoustu po archu.

Nejběžněji používané formulace klížidel, které jsou vhodné pro alkalický způsob výroby jemného papíru, jsou založeny na alkenylsukcinanhydridech a dimerech alkylketenů (DAK). Oba zmíněné typy klížidel mají reaktivní funkční skupiny, které jsou schopné vytvořit s vláknem celulózy kovalentní vazbu tak, že hydrofobní řetězce směřují od vlákna. Charakter a orientace těchto řetězců způsobují vodoodpudivost vlákna. Klížidla na bázi alkenylsukcinanhydridů a DAK jsou dávkována ve formě suspenze na mokrém konci papírového stroje. Proces vlastního klížení probíhá v sušicí části a válcovačce.

Komerčně dostupná klížidla na bázi DAK, které obsahují jeden β–laktonový kruh, se připravují dimerací dvou chloridů mastných kyselin s nerozvětveným řetězcem. Nejběžněji používaná klížidla na bázi DAK se připravují z kyseliny palmitové a/nebo kyseliny stearové. Alkenylsukcinanhydridy (sloučeniny ASA) se získávají reakcí olefinů s dlouhým řetězcem (C_{15} až C_{18}) s maleinanhydridem. Pro dosažení vyšší hydrofobicity papíru při vnitřním klížení bylo nezbytné přidávat vyšší dávky klížidel na bázi alkenylsukcinanhydridů a DAK do papírenského stroje. Tím však docházelo k zhoršování práce stroje a zvýšení problémů s výskytem různých druhů kontaminace.

Metoda zvýšení stupně hydrofobicity pro regulaci chování černého inkoustu při tisku však naneštěstí neposkytuje optimální výsledky při barevném tisku. Tímto způsobem je možné zlepšit zasychání inkoustu, což může zvýšit hustotu tisku. Při barevném tisku je však míra spotřeby inkoustu vyšší než u černobílého tisku. To spolu s vyšší absorpcí často způsobovalo nepříjemnosti s nedostatečnou rychlostí zasychání vytištěných barev, což vedlo k rozpíjení a smíchávání překrývajících se barev na vytištěném archu (známé jako barevné krvácení).

Z těchto důvodů byly provedeny různé pokusy o vylepšení kvality barevného inkoustového tisku, např. změnami množství a používáním plniv s vyšším specifickým povrchem. Další možnosti jak ovlivnit potiskovatelnost papíru je použití povrchového klížení.

Dosud byly navrženy různé postupy pro zlepšení absorpční schopnosti archu a pro vyvážený stupeň hydrofobicity, která je dostačující pro inkoustový tisk. Stále se však hledají alternativní způsoby výroby jemných, alkalickým způsobem vyráběných druhů papíru, které by měly optimální vlastnosti pro vícebarevný inkoustový tisk.

Popis vynálezu

Dobrá inkoustová potiskovatelnost je u těch druhů papíru, které jsou vyráběny v neutrálních nebo alkalických podmínkách s přídavkem aditiv (zejména krystalický uhličitan vápenatý jako plnivo), dosahována použitím klížidla na bázi 2–oxetanonu. Tyto 2–oxetanony se vyrábějí z jedné nebo více mastných kyselin, které mají nasycený hlavní řetězec obsahující 6 až 22 uhlíkových atomů, z nichž nejméně jedna má rozvětvený uhlíkatý řetězec.

Vynález se týká způsobu výroby druhu papíru s obsahem aditiv, zejména krystalického uhličitanu vápenatého jako plniva, za neutrálních nebo alkalických podmínek, při kterém k papíru ve fázi kašovité vlákniny je přidáno klížidlo na bázi 2-oxetanonu pro regulaci hydrofobicidních vlastností archu, přičemž se pro potiskovatelnost uvedeného druhu papíru při inkoustovém tisku ke kašovité vláknině přidá klížidlo na bázi 2–oxetanonu, připraveného ze směsi mastných kyselin, které mají nasycený hlavní řetězec obsahující 6 až 22 uhlíkových atomů, z nichž alespoň jedna mastná kyselina má lineární řetězec a alespoň jedna mastná kyselina má rozvětvený uhlíkatý řetězec.

Papír klížený klížidlem na bázi 2–oxetanonu připraveného z normálních a rozvětvených mastných kyselin

Oblast techniky

Předložený vynález se týká způsobu výroby aditivovaného papíru, při kterém se používají alkalická hydrofobizační klížidla. Použitá klížidla mají reaktivní funkční slupiny, které mohou vytvořit kovalentní vazby s vláknem celulosy. Navázané hydrofobní řetězce jsou tak směřovány vně celulosového vlákna.

Dosavadní stav techniky

Objemy produkce jemných druhů papíru, které se vyrábějí alkalickým způsobem, se rychle zvyšují díky používání krystalického uhličitanu vápenatého, který zvyšuje odolnost papíru proti stárnutí a jeho lesk. Jeho další výhodou je zvýšení podílu cirkulující vody v papírenském stroji.

Současné použití jemných druhů papíru pro tisk (např. bezkontaktní způsob, zejména pak inkoustový tisk) klade zvláštní důraz na klížení. Od běžných druhů kancelářského papíru se očekává, že budou široce použitelné a vhodné pro nejrůznější druhy kopírovacích strojů a tiskáren, včetně inkoustových. Doposud však nesplňují požadavky kladené na tzv. víceúčelové druhy kancelářského papíru, tj. kvalitní potiskovatelnost jak v obou typech tiskáren (inkoustových a laserových), tak i v kopírovacích strojích (Wochenblatt für Papierfabrikation, 10, 1996, O. Malström, K. R. Maier, „Leimungsstrategien für PCC–haltige Büropapiere").

V konstrukci inkoustových tiskáren se používají dvě základní technologie – tisk s trvalým inkoustovým paprskem nebo s tvorbou diskrétních kapek. Inkoustový tisk se v současné době využívá v širokém spektru aplikací od černobílých kancelářských tiskáren po čtyřbarevné tiskárny tisknoucí s fotografickou kvalitou, identifikační a značkovací zařízení pracující v reálném čase a velkoformátové plotry tisknoucí na archy nebo nekonečný papír. Inkoustové tiskárny mají v porovnání s ostatními druhy bezkontaktních tiskáren nejvyšší počet různých použití a jsou zvláště ceněny pro schopnost barevného a rychlého tisku. V porovnání s ostatními způsoby má inkoustový tisk také nízké náklady.

Průběh tisku na inkoustové tiskárně může být snadno ovládán počítačem, pomocí něhož jsou snadno dostupné všechny techniky zpracování dat. Jednoduše tak lze ovládat například podání barev nebo nastavovat barevnou rovnováhu.

Na základě zkušeností shromážděných o inkoustovém tisku lze říci, že jeho kvalita je ovlivňována složením vláken v papíru, tj. hlavně poměrem dřeva jehličnatých a listnatých stromů. Stejně jako pro kvalitu vyrobeného papíru je pro výsledek inkoustového tisku rozhodující struktura a topografie pórů. Výsledek tisku je po stránce kvality papíru určen nestlačitelnou texturou archu a dalšími parametry, které charakterizují schopnost archu absorbovat inkoust. Druh papíru určený pro inkoustový tisk by měl dostatečně absorbovat inkoust, ale tak, aby inkoust mohl dostatečně rychle zaschnout dříve, než se začne rozpíjet podél vláken nebo do pórů ve struktuře archu. V oblasti inkoustového tisku jsou proto důležité chemické interakce mezi inkoustem a povrchem archu.

Vedle základních činitelů týkajících se struktury papíru může být kvalita inkoustového tisku ovlivňována aditivy použitými při výrobě papíru (např. hydrofobizační vnitřní klížidla a formulace pro vnitřní klížení, škroby pro povrchové klížení a pigmenty pro vysoké specifické povrchy).

Formulace pro klížení papíru se vyvíjely s cílem modifikovat chemické vlastnosti povrchu a zlepšit kvalitu jednobarevného černobílého tisku prostřednictvím zvýšené hydrofobicity papíru. Zvý-

šením hydrofobicity papíru bylo možné dosáhnout lepších výsledků tisku černým inkoustem díky zlepšené regulaci absorpce inkoustu, která je způsobená kapilárními silami, do struktury archu jak do stran, tak i dovnitř. Tento přístup vedl k ostře ohraničeným okrajům vytištěného vzoru a omezení rozpíjení černého inkoustu po archu.

Nejběžněji používané formulace klížidel, které jsou vhodné pro alkalický způsob výroby jemného papíru, jsou založeny na alkenylsukcinanhydridech a dimerech alkylketenů (DAK). Oba zmíněné typy klížidel mají reaktivní funkční skupiny, které jsou schopné vytvořit s vláknem celulosy kovalentní vazbu tak, že hydrofobní řetězce směřují od vlákna. Charakter a orientace těchto řetězců způsobují vodoodpudivost vlákna. Klížidla na bázi alkenylsukcinanhydridů a DAK jsou dávkována ve formě suspenze na mokrém konci papírového stroje. Proces vlastního klížení probíhá v sušicí části a válcovačce.

Komerčně dostupná klížidla na bázi DAK, které obsahují jeden β–laktonový kruh, se připravují dimerací dvou chloridů mastných kyselin s nerozvětveným řetězcem. Nejběžněji používaná klížidla na bázi DAK se připravují z kyseliny palmitové a/nebo kyseliny stearové. Alkenylsukcinanhydridy (sloučeniny ASA) se získávají reakcí olefinů s dlouhým řetězcem (C_{15} až C_{18}) s maleinanhydridem. Pro dosažení vyšší hydrofobicity papíru při vnitřním klížení bylo nezbytné přidávat vyšší dávky klížidel na bázi alkenylsukcinanhydridů a DAK do papírenského stroje. Tím však docházelo k zhoršování práce stroje a zvýšení problémů s výskytem různých druhů kontaminace.

Metoda zvýšení stupně hydrofobicity pro regulaci chování černého inkoustu při tisku však naneštěstí neposkytuje optimální výsledky při barevném tisku. Tímto způsobem je možné zlepšit zasychání inkoustu, což může zvýšit hustotu tisku. Při barevném tisku je však míra spotřeby inkoustu vyšší než u černobílého tisku. To spolu s vyšší absorpcí často způsobovalo nepříjemnosti s nedostatečnou rychlostí zasychání vytištěných barev, což vedlo k rozpíjení a smíchávání překrývajících se barev na vytištěném archu (známé jako barevné krvácení).

Z těchto důvodů byly provedeny různé pokusy o vylepšení kvality barevného inkoustového tisku, např. změnami množství a používáním plniv s vyšším specifickým povrchem. Další možností jak ovlivnit potiskovatelnost papíru je použití povrchového klížení.

Dosud byly navrženy různé postupy pro zlepšení absorpční schopnosti archu a pro vyvážený stupeň hydrofobicity, která je dostačující pro inkoustový tisk. Stále se však hledají alternativní způsoby výroby jemných, alkalickým způsobem vyráběných druhů papíru, které by měly optimální vlastnosti pro vícebarevný inkoustový tisk.

Popis vynálezu

Dobrá inkoustová potiskovatelnost je u těch druhů papíru, které jsou vyráběny v neutrálních nebo alkalických podmínkách s přídavkem aditiv (zejména krystalický uhličitan vápenatý jako plnivo), dosahována použitím klížidla na bázi 2–oxetanonu. Tyto 2–oxetanony se vyrábějí z jedné nebo více mastných kyselin, které mají nasycený hlavní řetězec obsahující 6 až 22 uhlíkových atomů, z nichž nejméně jedna má rozvětvený uhlíkatý řetězec.

Vynález se týká způsobu výroby druhu papíru s obsahem aditiv, zejména krystalického uhličitanu vápenatého jako plniva, za neutrálních nebo alkalických podmínek, při kterém k papíru ve fázi kašovité vlákniny je přidáno klížidlo na bázi 2–oxetanonu pro regulaci hydrofobicidních vlastností archu, přičemž se pro potiskovatelnost uvedeného druhu papíru při inkoustovém tisku ke kašovité vláknině přidá klížidlo na bázi 2–oxetanonu, připraveného ze směsi mastných kyselin, které mají nasycený hlavní řetězec obsahující 6 až 22 uhlíkových atomů, z nichž alespoň jedna mastná kyselina má lineární řetězec a alespoň jedna mastná kyselina má rozvětvený uhlíkatý řetězec.

Používání klížidel na bázi 2 oxetanonu při výrobě papíru je známé již dlouhou dobu (např. patent US 2 627 477 a Tappi, 39(1), 1956. J. W. Davis et al., „A new sizing agent for paper – alkylketene dimers"). V literatuře však není zmíněno použití 2–oxetanonů připravených z nasycených mastných kyselin, z nichž nejméně jedna má rozvětvený uhlíkatý řetězec.

Podobně jako běžná klížidla na bázi DAK se mohou tato nová klížidla připravovat z mastných kyselin. Nezbytné přitom je, aby nejméně jedna mastná kyselina měla rozvětvený uhlíkatý řetězec, který však neobsahuje žádnou dvojnou vazbu. Délka tohoto uhlíkatého řetězce se ve výchozí mastné kyselině může pohybovat mezi 6 až 22 uhlíkovými atomy.

Podle jednoho aspektu vynálezu bylo zjištěno, že zejména směsi mastných kyselin s lineárním a rozvětveným řetězcem (např. v poměru 50:50) poskytují optimální vlastnosti pro druh papíru, který je určen pro inkoustový tisk. Tento papír proto může sloužit jako „víceúčelový". Z hlediska výroby papíru je třeba zdůraznit že množství klížidla nutného pro dosažení žádoucího účinku bude v případě nového způsobu nižší, než při použití běžných formulací klížidel. Zmenší se tak problémy s kontaminací a přilnavostí nečistot, které jsou způsobovány právě přítomností klížidel v papírenském stroji.

Vynález se také vztahuje na druh papíru, při jehož výrobě se používá klížidlo na bázi 2–oxetanonu, který se vyrábí z mastných kyselin, z nichž nejméně jedna obsahuje rozvětvený uhlíkatý řetězec. Tento papír může obsahovat kamenec a krystalický uhličitan vápenatý.

Stabilní emulze nových klížidel mohou být připraveny stejnými postupy jako emulze standardních klížidel na bázi DAK.

Druh papíru vyrobený podle předloženého vynálezu se klíží obecně přídavkem nejméně 200 g, výhodněji nejméně 600 g a nejvýhodněji nejméně 1 kg klížidla na tunu papíru. Takto vyrobený druh papíru je nejlépe využitelný pro inkoustový tisk, avšak je použitelný i pro kopírovací stroje a laserové tiskárny („víceúčelový" papír).

Jedním druhem formulace klížidla je podle předloženého vynálezu klížidlo na bázi 2–oxetanonu, vyrobené z kyseliny 16–methylheptadekanové nebo ze směsi mastných kyselin, která s výhodou obsahuje nejméně 40 % kyseliny 16–methylheptadekanové nebo nějaké jiné mastné kyseliny s rozvětveným uhlíkatým řetězcem.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Pro vyhodnocení této metody byly standardizovanou testovací metodou SCAN připraveny zkušební archy o plošné hmotnosti 80 g.m^{-2} s použitím listové formy s oběhem vody, lisování za mokra a sušicího válce. Kašovitá vláknina byla připravena z vlákniny břízy a borovice (poměr 60:40), škrobu pro vnitřní klížení Raisamyl 135 ESP (výrobce Raisio Chemicals Oy, v množství 0,3 % hmotnosti vláken), plniva (krystalický uhličitan vápenatý. V množství 22 % hmotnosti listu) a prostředku pro zvyšování retence (v množství 0,16 % celkové hmotnosti vláken). Vnitřní klížidla byla přidávána do buničité kaše v množstvích 0,06, 0,12 a 0,20 % hmotnosti vláken.

Připravené zkušební archy byly podrobeny testu absorpce vody $Cobb_{60}$ a Schroderově testu penetrace inkoustu bezprostředně po sušení, další den před vytvrzováním a po vysušení a vytvrzení. Vytvrzování zkušebních archů bylo prováděno ve vyhřívací komoře (10 minut při 105 °C).

Jako srovnávací formulace klížidla bylo v tomto příkladu použito běžné klížidlo na bázi DAK (Raisafob 5105). Klížidlo na bázi DAK odvozených od kyseliny 16-methylheptadekanové bylo dispergováno stejným způsobem jako běžné klížidlo na bázi DAK za použití kationického škrobu.

Tabulka 1

Složení klížidla/ dávkování [%]	Test Cobb$_{60}$ [g.m^{-2}]			Schröderův test [s]		
	ihned	příští den, bez vytvrzení	vytvrzení (10 min, 105 °C)	ihned	příští den, bez vytvrzení	vytvrzení (10 min, 105 °C)
kyselina palmitová/stearová, poměr 60:40						
0,06	65	37	34,1	5	25	27
0,12	18,7	15,9	16,3	> 1000	> 1000	> 1000
0,20	15,0	14,0	13,9	> 1000	> 1000	> 1000
kyselina palmitová/stearová, poměr 40:60						
0,06	29,8	23,1	26,1	47	70	112
0,12	17,3	16,0	15,6	> 1000	> 1000	> 1000
0,20	16,3	12,8	14,6	> 1000	> 1000	> 1000
klížidlo na bázi DAK odvozených od kyseliny 16-methylheptadekanové (100 % rozvětvených řetězců)						
0,06	skrz	skrz	skrz	0	0	0
0,12	70,0	55,0	52,3	0	0	2
0,20	45,6	33,4	32,3	10	22	25
klížidlo na bázi DAK odvozených od kyseliny 16-methylheptadekanové (poměr rozvětvených a nerozvětvených řetězců 50:50)						
0,06	skrz	skrz	skrz	0	0	0
0,12	22,8	24,7	19,8	165	137	217
0,20	17,3	16,2	15,7	775	> 1000	> 1000

Z výsledků uvedených v tabulce 1 vyplývá, že klížidlo na bázi DAK odvozených od kyseliny 16-methylheptadekanové (poměr rozvětvených a nerozvětvených řetězců 50:50) poskytuje srovnatelnou kvalitu klížení jako běžná klížidla na bázi směsi kyseliny palmitové a stearové.

Příklad 2

Různé typy klížidel na bázi DAK byly hodnoceny také v poloprovozním papírenském stroji o rychlosti 60 m.min^{-1} (4,1 kg.min^{-1}), který produkuje jemný druh papíru o plošné hmotnosti 80 g.m^{-2}.

Směs pro poloprovozní testovací stroj obsahovala vlákninu břízy a borovice (smíšeno v poměru 75:25), která byla rozemleta na hodnotu Shopperova–Rieglerova indexu 25, plnivo (krystalický uhličitan vápenatý, v množství 22 % hmotnosti papíru), škrob pro vnitřní klížení Raisamyl 135 (výrobce Raisio Chemicals, v množství 0,5 % hmotnosti vláken) a prostředek pro zvyšování retence (v množství 0,22 % celkové hmotnosti vláken).

Vnitřní klížidla byla přidávána do kašovité vlákniny v množstvích 0,15 a 0,20 % hmotnosti vláken. Jako povrchové klížidlo byl použit škrob pro povrchové klížení Raisamyl 408 SP (výrobce Raisio Chemicals, v množství 8 %, vztaženo na suchou hmotnost).

Hydrofobicita archu vyrobeného na poloprovozním papírenském stroji byla hodnocena v testu absorpce vody $Cobb_{60}$ na vzorcích odebraných přímo z Popeho naviječky, které byly upravovány 10 minut před testem. Hydrofobicita archu vyrobeného na poloprovozním papírenském stroji byla dále vyhodnocena na vzorcích vytvrzených válcováním jak v testu absorpce vody $Cobb_{60}$, tak i ve zkoušce penetrace inkoustu HST. Testem HST se hodnotí penetrace inkoustu dovnitř archu. Metoda je založena na sledování odrazivosti inkoustové skvrny během daného času, např. času během kterého se odrazivost sníží na 80 % své původní hodnoty. Použitelnost vzorků papíru pro inkoustový tisk byla testována na komerčně dostupné inkoustové tiskárně (výrobce Hewlett–Packard). Rozpíjení a krvácení barev na potištěných testovacích arších bylo hodnoceno vizuálně, pomocí zařízení pro analýzu obrazu a měřením optické hustoty barevně potištěných ploch.

Tabulka 2

Složení klížidla/ dávkování [%]	Test $Cobb_{60}$ [$g.m^{-2}$]		Test HST [s]
	ihned po 10min provzdušnění	po vytvrzení ve válci	po vytvrzení ve válci
kyselina palmitová/stearová, poměr 60:40			
0,13	50,3	41,9	38
0,20	23,2	19,3	345
kyselina palmitová/stearová, poměr 40:60			
0,13	52,0	43,3	27
0,20	19,9	18,9	385
klížidlo na bázi DAK odvozených od kyseliny 16-methylheptadekanové (100 % rozvětvených řetězců)			
0,13	57,7	48,1	12
0,20	39,9	33,3	54
klížidlo na bázi DAK odvozených od kyseliny 16-methylheptadekanové (poměr rozvětvených a nerozvětvených řetězců 50:50)			
0,13	51,5	42,6	33
0,20	20,2	19,2	355

Z výsledků uvedených v tabulce 2 vyplývá, že klížidlo na bázi DAK odvozených od kyseliny 16 methylheptadekanové (poměr rozvětvených a nerozvětvených řetězců 50:50) dosahuje srovnatelnou míru hydrofobicity jako běžná klížidla na bázi DAK.

Tabulka 3

	kyselina palmitová/ stearová poměr 60:40 Dávkování 0,20 %	kyselina palmitová/ stearová poměr 40:60 Dávkování 0,20 %	klížidlo na bázi DAK odvozených od kyseliny 16-methylheptadekanové (100 % rozvětvených řetězců) Dávkování 0,20 %	klížidlo na bázi DAK odvozených od kyseliny 16-methylheptadekanové (poměr rozvětvených a nerozvětvených řetězců 50:50) Dávkování 0,20 %
Černobílý inkoustový tisk				
doba sušení	7	8	okamžitě	6
rozpíjení	6,5	6,3	10	5,5
hustota	1,38	1,44	1,1	1,42
Plnobarevný tisk				
krvácení	7,4	7,5	6,5	6,5
plocha tisku	50749	51850	49595	48440
obvod tisku	2045	2016	1949	1905
hustota (černá)	1,24	1,28	0,98	1,27
Spotřeba povrchového klížidla [$l.min^{-1}$]	1,51	1,43	1,60	1,33

Z výsledků uvedených v tabulce 3 vyplývá, že klížidlo na bázi DAK odvozených od kyseliny 16–methylheptadekanové (poměr rozvětvených a nerozvětvených řetězců 50:50) dosahuje při černobílém tisku optimální rovnováhu mezi parametry, které charakterizují hrubost vytištěných kontur (krvácení, rozpíjení, plocha a obvod testovacího vzoru) a spotřebou klížidla. Výhodou klížidla připraveného podle předloženého vynálezu je navíc to, že není potřeba ani přidávat běžná hydrofobizační činidla, ani používat jiných technik pro zvýšení hydrofobicity povrchu.

Příklad 3

Klížidlo pro vnitřní klížení připravené podle předloženého vynálezu, zejména klížidlo na bázi DAK odvozených od kyseliny 16–methylheptadekanové (poměr rozvětvených a nerozvětvených řetězců 50:50), dosahovalo v laboratorních a poloprovozních testech nejlepší výsledky. Jeho další testování bylo prováděno v průmyslovém měřítku na papírenském stroji pro výrobu jemného druhu papíru. Srovnávací vzorky byly vyrobeny s použitím běžných klížidel na bázi DAK. Složení vyráběného papíru bylo totožné jako u typických druhů jemného papíru, které obsahují krys-

talický uhličitan vápenatý, a proto bylo vhodné pro inkoustový tisk. Plošná hmotnost papíru vyrobeného v testu byla 70 $g.m^{-2}$. Klížidlo bylo přidáno v množství 1,3 kg na tunu papíru.

Testovací archy byly odebrány z více rolí, které byly vyrobeny během zkušebního provozu. U testovacích archů byla na vrchních stranách testována míra hydrofobicity ($Cobb_{60}$ a HST) a parametry charakterizující použitelnost pro inkoustový tisk (rozpíjení, krvácení a optické hustoty).

Tabulka 4

Klížení/ naměřené parametry	Klížidlo na bázi DAK odvozených od kyseliny 16-methylheptadekanové, poměr rozvětvených a nerozvětvených uhlíkatých řetězců 50:50	Komerční klížidlo na bázi DAK, poměrem kyseliny palmitové a stearové 40:60
Test $Cobb_{60}$ [$g.m^{-2}$]	22,2	28,8
Test HST [s] povrch	86,5	54
Inkoustový tisk		
rozpíjení na povrchu	3	4
krvácení na povrchu	2	2
Inkoustový tisk		
černá	1,84	1,4
černá, kombinovaná	1,10	1,13
modrozelená	1,37	1,36
červenofialová	0,93	0,92
žlutá	0,91	0,88

Z porovnání použitelnosti archů klížených klížidly na bázi DAK odvozených od kyseliny 16-methylheptadekanové s archy klíženými komerčně dostupnými klížidly na bázi DAK pro inkoustový tisk (dle výsledků uvedených v tabulce 4) vyplývá, že klížidlo na bázi DAK odvozených od kyseliny 16-methylheptadekanové poskytuje jasně lepší výsledek jak černobílého, tak i barevného tisku. U papíru, který byl klížen klížidlem na bázi DAK odvozených od kyseliny 16-methylheptadekanové, nedocházelo ani k penetraci inkoustu archem, ani k rozpíjení nebo krvácení. Hustota vytištěného inkoustu byla navíc podstatně lepší než u vzorků papíru, které byly klíženy komerčně dostupnými klížidly na bázi DAK. Vysoké kvality potiskovatelnosti archu tak bylo dosaženo i bez hydrofobizace povrchu archu.

Testy v průmyslovém měřítku prokázaly, že papír vyrobený ve zkušebním provozu je nejen vhodný pro inkoustový tisk, ale splňuje i další požadavky kladené na „víceúčelový" papír, jako je dostatečný stupeň hydrofobicity pro kopírovací přístroje a laserové tiskárny. Práce stroje byla během testu bezchybná a nedocházelo k přilínání nečistot nebo kontaminaci povrchu součástí papírenského stroje.

Příklad 4

V tomto příkladu byl druh papíru povrchově upravován. Pro tuto úpravu byl dosažen určitý stupeň hydrofobicity již vnitřním klížením v kašovité fázi výroby papír. Dle testu $Cobb_{60}$ bylo dosaženo hydrofobního účinku na úrovni 30 $g.m^{-2}$. Povrchové klížení bylo provedeno na zařízení Helior, ve kterém je arch papíru uložen na otočném válci a škrob pro povrchové klížení je spolu s přimíšeným činidlem pro hydrofobizaci povrchu nanášen za použití zvoleného tlaku natíracího nože.

Povrchové klížení bylo v tomto příkladě provedeno s použitím 10% roztoku oxidovaného kationického škrobu pro povrchové klížení Raisamyl 406 SP (výrobce Raisio Chemicals Oy). Tento roztok obsahující 10% škrobu byl smíšen s aditivy pro povrchové klížení v množstvích vztažených na aktivní složku v sušině škrobu. Testovány byly následující aditiva pro povrchové klížení: DAK na bázi směsi kyseliny 16–methylheptadekanové a kyseliny stearové, styren–akrylátový kopolymer a styren- maleinanhydridový kopolymer. Poměr kyseliny 16–methylheptadekanové a kyseliny stearové v klížidle pro povrchové klížení byl 1:1. Jako aditiva pro povrchové klížení na bázi styren–akrylátového kopolymeru byl použit Raisafob P400 (výrobce Raisio Chemicals Oy). Jako aditiva pro povrchové klížení na bázi styren–maleinanhydridového kopolymeru byl použit Raisafob D100 (výrobce Raisio Chemicals Oy).

Výsledky testů uvádí následující tabulka 5, kde je kvalita klížení reprezentována hodnotami $Cobb_{60}$ a HST.

Tabulka 5

Aditivum pro povrchové klížení	Množství aditiva, % klížidla pro povrchové klížení	$Cobb_{60}$, $g.m^{-2}$	HST (80 %), s
Papírová směs	0	30,4	67
Směs + škrob pro povrchové klížení	0	46,6	60
DAK na bázi kyseliny 16-methylheptadekanové a kyseliny stearové	0,5 1 2 4	22,4 22,4 20,4 20,0	126 137 140 182
Styren-akrylátový kopolymer	1 2 4	41,6 39,2 36,0	65 69 78
Styren-maleinanhydridový kopolymer	1 2 4	38,4 29,2 21,6	75 115 117

Z hodnot uvedených v tabulce 5 vyplývá, že klížidla na bázi DAK připravených z mastných kyselin, která obsahují kyselinu 16–methylheptadekanovou, vykazují nejlepší vlastnosti již při nejnižších přidávaných množstvích. Tato klížidla dosahují dle výsledků testu $Cobb_{60}$ i testu HST nejvyšší hydrofobicitu.

Výsledky testů, které byly využity pro ohodnocení černobílé potiskovatelnosti, jsou uvedeny v následující tabulce 6. Měřena byla optická hustota tisku na vzorcích papíru (inkoustová tiskárna Hewlett–Packard 500 C).

Tabulka 6

Aditivum pro povrchové klížení	Množství aditiva, % škrobu pro povrchové klížení	Černobílý tisk: hustota černé	Kombinovaný barevný tisk: hustota černé
Papírová směs	0	1,33	0,98
Směs + škrob pro povrchové klížení	0	1,58	1,26
DAK na bázi kyseliny 16-methylheptadekanové a kyseliny stearové	0,5 1 2 4	1,67 1,76 1,85 1,86	1,19 1,22 1,31 1,32
Styren-akrylátový kopolymer	1 2 4	1,58 1,60 1,67	1,23 1,25 1,25
Styren-maleinanhydridový kopolymer	1 2 4	1,74 1,75 1,80	1,27 1,31 1,30

Výsledky uvedené v tabulce 6 ukazují, že při černobílém tisku bylo dosaženo dokonce lepší potiskovatelnosti než za použití sloučenin, které se při povrchovém klížení papíru běžně používají.

Příklad 5

Aditiva pro povrchové klížení byla také testována na poloprovozním papírenském stroji. Testované druhy papíru byly klíženy bez předběžného povrchového klížení ve vanovém a filmovém klížicím lisu. Papírová směs jemného druhu papíru měla plošnou hmotnost 80 $g.m^{-2}$ a jako plnivo obsahovala 20 % krystalického uhličitanu vápenatého (běžný „víceúčelový" kancelářský papír). Jako povrchové klížidlo byl použit 8% roztok Raisamylu 405 SP (oxidované kationické povrchové klížidlo, výrobce Raisio Chemicals Oy). Škrob pro povrchové klížení byl smíšen s různými hydrofobizačními aditivy pro povrchové klížení: základní DAK (směs kyseliny palmitové a stearové v poměru 60:40 %), DAK na bázi kyseliny 16–methylheptadekanové a stearové (poměr rozvětvené a nerozvětvené kyseliny 50:50 %), styren–akrylátový kopolymer (Raisafob P400, výrobce Raisio Chemicals Oy) a styren -maleinanhydridový kopolymer (Raisafob D100, výrobce Raisio Chemicals Oy).

Následující tabulka 7 shrnuje výsledky testů, které byly provedeny na poloprovozním papírenském stroji s filmovým klížicím lisem.

Tabulka 7 – Výsledky klížení na poloprovozním papírenském stroji s filmovým klížicím lisem

Aditivum pro povrchové klížení	Množství aditiva, % škrobu pro povrchové klížení	$Cobb_{60}$, $g.m^{-2}$	HST (80 %), s
Papírová směs + škrob pro povrchové klížení	0	42,3	143
Základní DAK	0,25	25,6	255
	0,50	23,8	273
	1	20,3	310
	2	19,2	380
DAK na bázi kyseliny 16-methylheptadekanové a kyseliny stearové	0,25	27,8	247
	0,5	25,7	251
	1	22,3	239
	2	20,4	285
Styren-akrylátový kopolymer	2	30,8	223
	4	25,6	229
Styren-maleinanhydridový kopolymer	2	25,3	266
	4	21,1	282

Následující tabulka 8 shrnuje výsledky inkoustového tisku (tiskárna HP 560 C) na vzorcích papíru. Získané výsledky byly analyzovány podle „suchých" vyhodnocovacích metod.

Tabulka 8 - Černobílá potiskovatelnost na tiskárně HP 560 P

Aditivum pro povrchové klížení	Černobílý tisk			Barevný tisk		
	Hustota	Rozpíjení	Doba sušení	Hustota	Krvácení: plocha	Krvácení: obvod
Papírová směs + povrchové klížidlo	1,07	2,1	1	0,95	49057	1834
Základní DAK 0,5 %	1,19	1,6	16	0,97	51103	2019
Základní DAK 1,0 %	1,22	1,5	24	0,98	49152	1923
DAK na bázi kyseliny 16-methylheptadekanové a kyseliny stearové 0,5 %	1,18	1,6	7	0,97	48313	1913
DAK na bázi kyseliny 16-methylheptadekanové a kyseliny stearové 1,0 %	1,21	1,5	13	0,98	47609	1898
Styren-akrylátový kopolymer 1,0 %	1,14	1,8	2	0,95	47654	1847
Styren-akrylátový kopolymer 2,0 %	1,14	1,7	4	0,96	47966	1821
Styren-maleinanhydridový kopolymer 1,0 %	1,20	1,6	17	0,96	47058	1808
Styren-maleinanhydridový kopolymer 2,0 %	1,23	1,5	26	0,97	47099	1909

Z hodnot uvedených v tabulkách 7 a 8 vyplývá, že použití základních DAK v hodnocených vzorcích přináší velmi dobrou míru hydrofobicity. Vysoká hydrofobicita však může vést k příliš pomalému zasychání barev, což může při barevném tisku ve vrstvách vést k barevné nevyváženosti. Tyto hodnoty naznačují, že nejlepší rovnováha mezi spotřebou klížidla, kvalitou černobílého a barevného tisku je dosahována při použití DAK na bázi kyselin 16–methylheptadekanové a stearové, které obsahují rozvětvené a nerozvětvené uhlíkaté řetězce.

Průmyslová využitelnost

Druh papíru, který je vyroben podle předloženého vynálezu, je možné s výhodou využít pro potřeby černobílého i barevného inkoustového tisku, protože se u něj neprojevují obtíže běžně spojené s inkoustovým tiskem. U papíru vyrobeného dle předloženého vynálezu bylo dosaženo zejména optimální rovnováhy mezi požadavky na absorpci a hydrofobicitu papíru. Proto je možné s vysokou kvalitou tisknout jak černým, tak i barevnými inkousty. Výhody při tisku ve více vrstvách zahrnují minimální průsvitnost, vysokou hustotu tisku, eliminaci rozpíjení a krvácení barev a minimální hrubost vytištěných kontur. Vyvážený výsledek tisku je navíc dosažen díky podstatě druhu papíru připraveného dle tohoto vynálezu bez nutnosti potahování archu, úpravy povrchu pro zlepšení hydrofobicity nebo použití vyšších než obvykle používaných množství škrobů pro povrchové klížení. Druh papíru vyrobený dle tohoto vynálezu proto splňuje požadavky kladené na kancelářský druh papíru pro tiskárny a navíc může sloužit jako „víceúčelový" papír.

Použitím formulace klížidla podle tohoto vynálezu je možné dosáhnout žádoucího výsledku inkoustového tisku s menší dávkou klížidla než při použití běžných klížidel na bázi DAK. Tím je možné zabránit problémům se zanášením papírenského stroje a přilnavosti nečistot a vláken na válce, které jsou způsobovány běžnými klížidly na bázi DAK.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby papíru s obsahem aditiv, zejména krystalického uhličitanu vápenatého jako plniva, za neutrálních nebo alkalických podmínek, při kterém k papíru ve fázi kašovité vlákniny je přidáno klížidlo na bázi 2–oxetanonu pro regulaci hydrofobicidních vlastností archu, **vyznačující se tím**, že se pro potiskovatelnost papíru při inkoustovém tisku ke kašovité vláknině přidá klížidlo na bázi 2–oxetanonu, připraveného ze směsi mastných kyselin, které mají nasycený hlavní řetězec obsahující 6 až 22 uhlíkových atomů, z nichž alespoň jedna mastná kyselina má lineární řetězec a alespoň jedna mastná kyselina má rozvětvený uhlíkatý řetězec.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že ke kašovité vláknině se přidává klížidlo na bázi 2 oxetanonu, který je připraven ze směsi mastných kyselin s lineárním a rozvětveným řetězcem kyselin.

3. Způsob podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že ke kašovité vláknině se přidá klížidlo na bázi 2–oxetanonu, který je připraven ze směsi mastných kyselin, přičemž poměr nerozvětvených a rozvětvených mastných kyselin v této směsi je 1:1.

4. Způsob podle nároků 1, 2 nebo 3, **vyznačující se tím**, že ke kašovité vláknině se přidá klížidlo na bázi 2–oxetanonu v množství 0,05 až 0,25 % hmotnostních vláken v kaši.

5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že vedle vnitřního klížení papíru se dále provede i povrchové klížení klížidlem, které obsahuje hydrofobizační klížidlo definované v nároku 1.

6. Papír vyrobený za použití klížidla na bázi 2–oxetanonu, který je vyroben ze směsi mastných kyselin, které mají nasycený hlavní řetězec obsahující 6 až 22 uhlíkových atomů, z nichž alespoň jedna mastná kyselina má lineární řetězec a alespoň jedna mastná kyselina má rozvětvený uhlíkatý řetězec jak definováno v nároku 1.

Konec dokumentu