

Warszawa, dnia 5 grudnia 1950 r.



D21h 3/56

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Rzeczypospolitej Polskiej

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 33944

Kl. 55 c, 3/10

American Cyanamid Company
(New York, N.Y., Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wyrobu papieru

Zgłoszono 12 listopada 1946 r.

Udzielono 14 grudnia 1949 r.

Pierwszeństwo: 31 lipca 1942 r. (Stany Zjednoczone Ameryki)

Wynalazek dotyczy sposobu polepszania właściwości fizycznych, a zwłaszcza zwiększenia wytrzymałości w stanie mokrym włóknistych materiałów celulozowych, takich jak masa papierowa, przez włączanie do nich żywicy melaminowo-aldehydowych o dodatnim ładunku elektrycznym. Sposób według wynalazku można stosować do obróbki surowca, używanego do wyrobu dowolnego rodzaju papieru.

Sposób według wynalazku obejmuje nie tylko wprowadzanie żywicy na włókna materiału celulozowego, lecz i dalszą obróbkę tych włókien przez odpowiednie spilśnianie i kształtowanie.

Znane jest nasycanie papieru stężonymi roztworami żywicy mocznikowo-formaldehydowych w celu zwiększenia wytrzymałości papieru w stanie mokrym. Można przy tym zanurzać papier w roztworze żywicy albo natryskiwać roztwór żywicy na poruszającą się taśmę papierową, po czym ogrzewa się papier w celu skoagulowania żywicy. Jednakże ta metoda pociąga za sobą wiele trudności. Należy mianowicie starannie kon-

trolować proces, aby osiągnąć równomierną impregnację żywicą, co jest konieczne do nadania równomiernej wytrzymałości w stanie mokrym i co pociąga za sobą konieczność stosowania specjalnego urządzenia. Odparowanie dodatkowej ilości wody, wprowadzonej z żywicą, wymaga znacznego zmniejszenia szybkości obrotu bębnow osuszających, a tym samym znacznie obniża dzienną produkcję papieru. Poza tym przy zastosowaniu powyższej metody w suszarce wydziela się dużo par aldehydu mrówkowego.

Próbowano także traktować rozcieńczoną masę papierową żywicą mocznikowo-formaldehydową w holendrze albo w kadzi maszyny papierniczej, aby unikać dwukrotnego suszenia potrzebnego przy wprowadzaniu żywicy sposobem natryskowym, ale dotychczas usiłowania te były bezskuteczne. Zwykle metody, oparte na absorpcji fizycznej, wymagają 3 — 5%-ego roztworu żywicy, aby otrzymać 1 — 2% żywicy w masie papierowej, a przy rozcieńczeniach masy stosowanych zwykle w normalnej praktyce papier-

nieżej (0,5 — 5%) nie można uniknąć znacznych strat żywicy. Próby nasycania masy papierowej stężonym roztworem żywicy przed przerobieniem tej masy na papier były również bezowocne, ponieważ większa część żywicy ulegała bezpośredniemu wymyciu w maszynie papierniczej.

Sposób według wynalazku polega na obróbce masy papierowej żywicą melaminowo - aldehydową, wykazującą właściwość selektywnego adsorbowania się na włóknach celulozowych, dzięki czemu można ze stosunkowo rozcieńczonego roztworu żywicy wprowadzać na włókna znacznie w stosunku do wagi włókna ilości żywicy, dostateczne do nadania zwiększonej wytrzymałości w stanie mokrym. Według wynalazku włóknisty materiał celulozowy taki, jak masę papierową krafta, miazgę szmacianą, celulozę sodową, siarczynową, siarczanową, roztarte drewno, masę „Asplund”, traktuje się koloidalnym roztworem dodatnio naładowanej (kationowej) żywicy melaminowo-aldehydowej, najlepiej podczas przygotowywania masy, np. w holendrze, kadzi, w młynie Jordana, w skrzyni wylewowej w dowolnej fazie przeróbki masy przed wylaniem jej na sita maszyny papierniczej, po czym tak obrobione włókna spłisną się na sicie i koaguluje się żywicę melaminową przez ogrzewanie spłisnionego produktu, korzystnie podczas jego suszenia.

Okazało się, że niektóre żywice melaminowo-aldehydowe, nazwane w niniejszym opisie kationowymi żywicami melaminowo - aldehydowymi albo produktami kondensacji melaminy z aldehydem, można wprowadzać w stanie silnego rozcieńczenia na włókna miazgi papierowej przy czym absorbuje się dostateczną ilość żywicy do osiągnięcia lepszej wytrzymałości papieru w stanie mokrym, przy stosunkowo dużym stężeniu żywicy melaminowo-aldehydowej w stosunku do wagi włókna. Te ważne odkrycia pozwoliły uniknąć wszelkich dotychczas napotykanych trudności przy wprowadzaniu rozpuszczalnych w wodzie żywic do wodnych zawiesin włókien materiału celulozowego oraz wprowadzać żywice melaminowo-aldehydowe do masy papierowej w dowolnej fazie produkcji przed właściwym wytwarzaniem papieru.

Aby otrzymać żywice kationowe melaminowo-aldehydowe, przygotowuje się najpierw żywice melaminowe typu kwaśnego. Nazwa ta oznacza zarówno żywice melaminowo-aldehydowe, wytworzone przez reakcję melaminy z aldehydem w obecności wolnego kwasu, jak żywice wytworzone bez obecności kwasu i następnie rozpuszczone w kwasie. Kwaśnego typu żywice melaminowo-aldehydowe wykazują następujące właściwości.

1. Świeżo po wytworzeniu są one rozpusz-

czalne w wodzie i kwasie, dając roztwory przezroczyste.

2. Składem chemicznym zbliżone są do dwumetylolamelaminy, to znaczy zawierają w przybliżeniu dwa mole aldehydu na każdy mol melaminy. Jest to słuszne nawet wtedy, gdy żywice typu kwaśnego były otrzymane z nadmiarem wolnego aldehydu mrówkowego, albo też były przygotowane z niekwaśnego typu żywicy melaminowo-formaldehadowych o wyższym stosunku molowym aldehydu do melaminy, np. z trójmetylolamelaminy, ponieważ podczas wytwarzania żywicy typu kwaśnego nadmiar aldehydu wydzieliła się.

3. Wodne roztwory po dojrzewaniu przetwarzają się najpierw w koloidy hydrofilowe, następnie przechodzą w stan żelu, a ostatecznie w żywicę nierozpuszczalną w wodzie.

4. pH wodnego roztworu żywicy melaminowo-aldehydowej typu kwaśnego jest mniejsze od 4,0, a zwykle mniejsze od 3,0. Stosunek kwasu do melaminy w tych żywicach zmienia się zależnie od rodzaju użytego kwasu i na ogół jest większy dla kwasów słabszych niż mocniejszych. Najdogodniejsze wartości pH oraz stosunek molowy kwasu do melaminy są zestawione w poniżej podanej tabeli.

kwas	moli kwasu na mol melaminy	optimum pH roztworu żywicy (roztwór 15%)
HCl	0,7 — 1,3	1,5
$HCOOH$	1,6 — 2,5	3
CH_3COOH	2 — 3+	3
H_3PO_4	2 — 3+	1,5
H_2SO_4	0,5 — 1	3

+ oznacza nieco więcej

Jak zaznaczono powyżej, świeżo przygotowane żywice typu kwaśnego rozpuszczają się w wodzie tworząc roztwory przezroczyste, lecz po dojrzewaniu roztwory te przechodzą w stan koloidalny. W tym stanie z koloidalnie rozproszonymi cząstkami połączony jest dodatni ładunek elektryczny, żywica wykazuje określone właściwości kationowe i może być selektywnie adsorbowana przez włókna celulozy posiadające ujemny ładunek elektryczny. Według wynalazku na włókna celulozy wprowadza się taką koloidalną dodatnio naładowaną żywicę melaminowo-aldehydową typu kwaśnego.

Czas potrzebny do przejścia przezroczystego roztworu żywicy melaminowo-aldehydowej typu kwaśnego w stan koloidalny na ogół ulega skróceniu przez zwiększenie temperatury, zwiększenie stężenia żywicy albo przez zmniejszenie ilości kwasu. Wytworzenie roztworu koloidalnego moż-

na rozpoznać dzięki obecności błękitnawego zamglenia i wyraźnego efektu Tyndalla, jak również wskazuje na to osadzanie się żywicy na katodzie podczas elektroforezy. Za pomocą właściwego regulowania temperatury i stężenia roztwór żywicy można utrzymać w tym stanie przez kilka tygodni bez wytworzenia żelu albo strącenia osadu.

Żywice melaminowo-aldehydowe typu kwaśnego można wytwarzać przez reakcję melaminy z jakimkolwiek odpowiednim aldehydem, np. aldehydem mrówkowym, octowym, masłowym, benzoesowym w obecności wolnego kwasu. Inna metoda, jaką można stosować, polega na rozpuszczeniu nieskoagulowanej żywicy melaminowo-aldehydowej typu niekwaśnego w dostatecznej ilości kwasu, a szczególną zaletą tej metody jest to, że można stosować nieskoagulowaną żywicę melaminowo-aldehydową, przygotowaną w warunkach obojętnych, zasadowych albo słabo kwaśnych. Można również stosować żywice typu zmetylowanych metylolomelamin. Przy wytwarzaniu, żywicy stosuje się większość kwasów rozpuszczalnych w wodzie z wyjątkiem kwasu siarkowego, który wprawdzie tworzy żywicę typu kwaśnego, lecz powoduje strącenie dodatnio naładowanego koloidu. Stosowano kwas solny, fosforowy, mrówkowy, szczawiowy oraz siarkawy, lecz najtańszy z nich wszystkich i najdogodniejszy jest kwas solny.

Po przygotowaniu roztworu żywicy typu kwaśnego i po wytworzeniu koloidalnego roztworu żywicy o właściwościach kationowych, tym roztworem traktuje się włókna materiału celulozowego. Tak więc odpowiednich ilości koloidalnego roztworu żywicy zawierającego 5 — 20% albo więcej żywicy stałej dodaje się do zawiesiny materiału wyjściowego w holendrze albo w kadzi maszyny papierniczej. Równocześnie można stosować w razie potrzeby dodatek glinki, alunu, kleju żywicznego, talku i innych materiałów obciążających. Koloidalnego roztworu żywicy można również dodawać w młynie Jordana albo skrzyni wylewowej maszyny papierniczej Fourdriniera. Adsorpcja koloidalnej żywicy przez masę papierową jest prawie natychmiastowa i przeważa nad część procesu adsorpcji zachodzi w ciągu kilku minut, ale lepszą wytrzymałość w stanie mokrym otrzymuje się, pozwalając włóknom pozostać w zetknięciu z kationową żywicą melaminową w ciągu 10 do 20 minut albo dłużej. Korzystniejsze jest jednak możliwie całkowite nasylenie wodą masy papierowej przed dodaniem kationowej żywicy melaminowo-aldehydowej niż stykanie roztworu żywicy z masą papierową w ciągu dłuższego okresu czasu.

Ilość kationowej żywicy melaminowo-aldehy-

dowej, jaką należy wprowadzić na włókna celulozowe, zależy od rodzaju surowca i odżądanego stopnia wytrzymałości w stanie mokrym, ścieralności na mokro a także odporności na zginanie. Nawet drobne ilości żywicy rzędu kilku dziesiątych części procentu w stosunku do wagi włókna w stanie suchym powodują zwiększenie tych właściwości w przypadku niektórych surowców zwłaszcza tych, które są klejone w holendrze klejem żywicznym oraz alunem. Dodatek żywicy rzędu 0,5 — 1% jest już wystarczający w niektórych przypadkach, lecz ogólnie biorąc zaleca się ilość 2 — 4% najlepiej 2 — 3% w stosunku do wagi włókna w stanie suchym.

Najważniejszą zaletą sposobu według wynalazku jest, że po obróbce celulozowego materiału włóknistego roztworem żywicy kationowej kwas uwalnia się i nie pozostaje w papierze czy też innym gotowym produkcie. Fakt ten jest bardzo ważny, ponieważ zatrzymanie kwasu sprzyałoby osłabieniu włókien celulozowych i niszczeniu papieru podczas leżenia.

Teoria przyciągania elektrycznego pomiędzy żywicą a włóknem oparta jest na pozornym „nasyceciu” włókien, po zaadsorbowaniu 3 — 4% żywicy. Tak więc zawsze ta sama ilość żywicy w stosunku do wagi włókna suchego jest adsorbowana na włóknie niezależnie od tego czy doda się 5%, 10% czy nawet 50% żywicy (w stosunku do wagi włókna suchego). To dowodzi, że włókno zostało „zobojętnione” żywicą po zaadsorbowaniu 3 — 4% żywicy.

Strat roztworu kationowej żywicy melaminowo-aldehydowej można uniknąć, zwracając ponownie do obiegu ciecz pozostałą po wytworzeniu arkuszy papieru, tak zwaną wodę białą. Dowiedziono tego za pomocą szeregu prób, rozpoczynając od 10% roztworu żywicy kwaśnej w stosunku do wagi włókna. Wodę białą pozostałą po wytworzeniu pierwszej porcji arkuszy, użyto do rozrobienia miazgi dodatkowej. Druga porcja arkuszy, wytworzona z tej dodatkowej masy, wykazała również znaczną wytrzymałość w stanie mokrym. Woda biała pozostała po wytworzeniu tej drugiej porcji była podobnie użyta w innej porcji masy, przy czym otrzymano trzecią porcję arkuszy. Po trzykrotnym zastosowaniu roztworu żywicy do kolejnych porcji włókna z roztworu zabrane zostało w tym procesie 90% żywicy.

Następne próby laboratoryjne wykonano, zmieniając sposób krążenia wody białej.

Porcja 1. Stosowano system zwracania do obiegu wody białej. Po wytworzeniu 6 ciężkich (5 gr) arkuszy ręcznie czerpanych wytworzono 15 lekkich arkuszy do badania i analizy.

Porcja 2. Pracę z tą porcją rozpoczęto, wprowadzając do urządzenia świeżą wodę. Podczas

wytwarzania arkuszy woda biała była wprowadzana do obiegu.

Porcja 3. Do wytworzenia każdego arkusza

stosowano świeżą wodę, to znaczy w ogóle nie stosowano ponownego zawracania do obiegu wody białej.

	porcja 1	porcja 2	porcja 3
% żywicy (na początku)	3,0	2,9	2,5
% żywicy (na końcu)	3,5	3,3	2,6
ciężar podstawowy g/m ² (500 ark.)	80,4	84,1	83,6
Wytrzymałość na rozciąganie na sucho (kg)	7,2	7,4	6,5
Odporność na zginanie—MIT	1437	1182	879
Wytrzymałość na tarcie na mokro	10000+	10000+	3605
Wytrzymałość na rozciąganie na mokro (kg)	2,5	2,4	1,9

Te wyniki wykazują, że wytrzymałość na mokro oraz inne właściwości fizyczne papieru wytworzonego zostają znacznie poprawione przy użyciu wody białej, zawracanej ponownie do obiegu zgodnie z wynalazkiem. Właściwe wytwarzanie arkuszy papieru oraz suszenie papieru można wykonać jakąkolwiek znaną metodą.

Zaletę wynalazku stanowi fakt, że czas koagulacji żywicy i temperatura stosowana nie są znacznie wyższe od czasu i temperatury stosowanych zwykle do suszenia papieru. W pewnych przypadkach można stosować odmienne albo uzupełniające metody koagulacji żywicy, np. poruszając się taśmę papieru można prowadzić w pobliżu lamp lub grzejników dających promieniowanie podczerwone i ciepłe. Tak obrobiony papier można poddawać odpowiedniemu wykań-

czeniu, np. powlekaniiu powierzchni gliną, węglanem wapnia, białą satynową.

Poniżej podane przykłady służą do bardziej szczegółowego wyjaśnienia sposobu według wynalazku.

Przykład I. Wpływ temperatury, stężenia oraz stosunku ilości żywicy do ilości kwasu podczas polimeryzacji żywicy melaminowo-aldehydowych typu kwaśnego zestawiono w poniższej tablicy. Pierwsze sześć próbek przygotowano przez rozpuszczenie we wrzącej wodzie żywicy melaminowo-formaldehidowej, wytworzonej w sposób opisany w przykładzie III, ochłodzenie i dodanie właściwej ilości kwasu solnego. Ostatnie dwie próbki wykonano przez rozpuszczenie tej samej żywicy w rozcieńczonym kwasie solnym, aż do otrzymania właściwego stosunku kwasu i stężenia żywicy.

stężenie żywicy	stosunek żywicy do HCl w molach	dojrzwianie w 21° C			dojrzwianie w 29° C	
		24 godz	48 godz	72 godz	24 godz	48 godz
20	1:1	lekko zamglony	błękitno zamglony	żel	błękitno zamglony	żel
10	1:1	przezroczysty	lekko zamglony	błękitno zamglony	lekko zamglony	błękitno zamglony
20	1:2	przezroczysty	lekko zamglony	biały osad	biały żel	—
10	1:2	przezroczysty	przezroczysty	błękitno zamglony	przezroczysty	lekko zamglony
20	1:3	lekki osad	ciężki osad	—	ciężki osad	—
10	1:3	przezroczysty	przezroczysty	biały osad	przezroczysty	biały osad
20	1:1	lekko zamglony	błękitno zamglony	żel	żel	—
10	1:1	przezroczysty	słabo zamglony	błękitno zamglony	słabo zamglony	błękitno zamglony

Gdy roztwór żywicy dojrzeje dostatecznie, widoczne staje się błękitne zamglenie koloidalne. Ta substancja koloidalna daje się nieskończenie rozcieńczać wodą, lecz ulega koagulacji po dodaniu alunu, glinianu sodowego, wodorotlenku amonowego i innych soli i alkaliów. Szczególną reakcję powoduje się przez dodanie dalszych ilości kwasu do tego już mocno kwaśnego roztworu. Jeżeli do koloidalnej żywicy doda się sześć normalnego kwasu solnego, to powstaje ciężki osad, który zwykle można ponownie rozpuścić przez rozcieńczenie większą ilością wody. Tę reakcję z kwasem solnym można wyzyskać, jako wskazówkę stopnia polimeryzacji roztworu żywicy, ponieważ świeży roztwór żywicy melaminowej typu kwaśnego nie daje osadu. W pewnych przypadkach próba strącenia kwasem jest tak czuła, iż powoduje strącenie osadu zanim wystąpi błękitne zamglenie, charakteryzujące stan koloidalny i zanim większa część żywicy będzie mogła być zatrzymana w masie papierowej. Lecz przez odpowiednią zmianę stężenia kwasu strącającego można w ten sposób wykazać różne stopnie polimeryzacji roztworu żywicy.

Przykład II. Żywice melaminowo-aldehydowe typu kwaśnego można wytwarzać, poddając reakcji aldehyd, np. mrówkowy z solą melaminy albo też kondensując melaminę i aldehyd w obecności wolnego kwasu. Zmieszano 21 części wagowych melaminy ($1/6$ mola) z 42 częściami 37%-owego wodnego roztworu aldehydu mrówkowego ($1/2$ mola) i rozcieńczono około 160 częściami wody. Następnie dodano $1/6$ mola kwasu solnego wraz z dostateczną ilością wody, aby dopełnić mieszaninę łącznie do 420 części wagowych. Po tym ogrzewano mieszaninę w temperaturze $40 - 50^{\circ}\text{C}$ w ciągu $1\frac{1}{4} - 2\frac{1}{2}$ godzin, aż do otrzymania przezroczystego roztworu. Otrzymany roztwór żywicy melaminowo-aldehydowej typu kwaśnego wykazywał p_{H} około 1,8 — 2,8 a po dojrzewaniu w ciągu 24 — 48 godzin w temperaturze pokojowej albo w ciągu czasu krótszego w temperaturze podwyższonej, przekształcał się w koloidalny roztwór żywicy o właściwościach kationowych. Przy zawartości 10% żywicy stałej roztwór ten jest trwały w ciągu kilku tygodni w temperaturze pokojowej.

Przygotowano białoną masę papierową Krafra. Do próbek masy papierowej, rozcieńczonej wodą do zawartości 0,6% włókna dodano koloidalnej żywicy typu kwaśnego w takich ilościach, iż każde 100 części wagowych próbki zawierało 0,6 części wagowych włókna i 0,0516 części wagowych żywicy czyli 8,6% żywicy w stosunku do

włókna. Tę masę papierową mieszano w ciągu 5 minut, następnie pozostawiono w spokoju w ciągu 15 minut, po czym ręcznie przerobiono na arkusze.

Analiza tego papieru na azot wykazała, że więcej niż 30% żywicy dodanej do masy papierowej zostało zatrzymane pomimo niskiego stężenia żywicy, przy czym stosunek żywicy zatrzymanej we włóknie do wagi włókna wynosił 3%, próby zaś fizyczne wykazały znaczny wzrost wytrzymałości papieru w stanie mokrym do około $1/3$ wytrzymałości papieru w stanie suchym.

Przykład III. Rozpuszczalną w wodzie żywicę melaminowo-formaldehidową, wytworzoną w warunkach zasadowych, przy stosunku melaminy do aldehydu mrówkowego 1:3,35 rozpuszczono do osiągnięcia stężenia 20% przez gotowanie w ciągu kilku minut z 5 razy większą ilością wagową wody. Po oziębieniu do roztworu tego dodano kwasu solnego w ilości obliczonej tak, aby otrzymać molowy stosunek 1:1 żywicy do kwasu. Po kilku dniach żywica wykazała błękitne zamglenie, charakterystyczne dla koloidalnego roztworu żywicy, oraz właściwości kationowe.

Zmielono żywicę, wytworzoną przez gotowanie w ciągu około 30 minut 3 moli melaminy z 10 moli 30% roztworu aldehydu mrówkowego o $p_{\text{H}} = 9,0$, oziębienie, oddzielenie i wysuszenie otrzymanych kryształów. 22,65 kg sproszkowanej żywicy zmieszano z 12,5 kg handlowego kwasu solnego o 18°Bé i z 56,7 litrami wody ogrzanej do 49°C . Po rozpuszczeniu się całej ilości żywicy dodano 151 litrów wody, aby rozcieńczyć roztwór do stężenia 14,1% żywicy stałej i obniżyć temperaturę do 27°C . Po 24 godzinach błękitnawe zamglenie dowiodło, że powstał koloidalny roztwór kationowej żywicy melaminowo-formaldehidowej. Tę żywicę dodano do masy papierowej w holendrach.

Arkusze papieru zarówno traktowane żywicą, jak i nie traktowane żywicą poddano próbom na wytrzymałość w stanie mokrym, wodoodporność itd. W poniżej zamieszczonej tablicy zebrano wyniki. Jak wynika z danych analitycznych, próbka surowa zawierała ślady żywicy, ponieważ została pobrana wkrótce po przerobieniu masy zawierającej żywicę.

	próbka A	próbka B	próbka A	próbka B
Obróbka materiału wyjściowego	z dodatkiem żywicy	surowa		
% żywicy w arkuszu	1,94	0,11		
% zatrzymanej żywicy dodanej	67	—		
pH papieru				
ekstrakcja na gorąco	5,05	5,80		
ekstrakcja na zimno	5,60	6,89		
kwasowość (jako % SO ₃)	0,025	0,004		
ciężar podstawowy g/m ² (500 arkuszy)	87,3	89,0		
grubość w mm	0,152	0,187		
wytrzymałość na rozciąganie (kg)				
na sucho	9,7	7,5	10,7	7,3
na mokro	2,0	0,6	2,2	0,7
wydłużenie (%)				
na sucho	3,2	3,0	3,3	3,5
na mokro	3,0	2,0	4,2	2,6
wytrzymałość metodą Mullen Bursta w kg/cm ²				
na sucho	4,16	3,64	4,30	3,66
na mokro	1,12	0,45	1,42	0,6
wytrzymałość na tarcie				
na mokro	2047	286	3183	275
Currier-Hard (sek)	35,9	27,8	31,9	29,5
wskaźnik suchości TAPPI*) (sek)	38,5	34,5	33,5	29,5
Peneskop (20% kwas mleczny (sek)	590	290	615	369
Cobb — 1 min przy 82°C	0,290	0,360	0,275	0,335
Pochłanianie wody przy zanurzeniu całkowitym				
1 min 21°C (%)	39,1	58,6	—	—
1 godz. 21°C (%)	57,2	78,0	—	—
Odporność na zginanie metodą				
MIT	674	630	916	527
Schoppera	2348	1500	3042	1951
wytrzymałość na zerwanie metodą Elmendorfa				
w kierunku biegu maszyny	133	151	126	148
w kierunku poprzecznym	128	153	137	146
porowatość metodą Gurleya (sek)	15,9	10,0	16,0	10,6
szttywność (Gurley)	426,0	266,0	328,0	310,5

*) próba znormalizowana przez Technical Association of the Pulp and Paper Industry.

Próby, o których mowa powyżej opisano szczegółowo w dziele Julius'a Grant'a pod tytułem A Laboratory Handbook of Pulp and Paper Manufacture.

Te wyniki dowodzą, że żywice melaminowo-aldehydowe typu kwaśnego są zadowalająco skoagulowane w temperaturze oraz czasie suszenia zwykle stosowanych w papierniach, ponieważ dodatkowe koagulowanie w ciągu 10 minut dało zaledwie nieco lepsze wyniki. Zarówno wytrzymałość na rozciąganie na mokro, jak i wytrzymałość na rozciąganie w stanie suchym papieru wzrosły przy dodatku żywicy, a arkusze obrobione wykazywały większą odporność na zginanie niż arkusze nieobrobione.

Przykład IV. Masę papierową zawierającą wypełniacze, jak glinę, alun, klej żywiczny potraktowano żywicą zgodnie z wynalazkiem. Traktowanie żywicą zwiększyło wytrzymałość na rozciąganie na mokro próbek papieru od 0 w przybliżeniu do około 1/3 wartości wytrzymałości w stanie suchym. Wytrzymałość na tarcie w stanie mokrym wzrosła od wartości dla arkuszy nieobrobionych wynoszących 17 i 58 do przeszło 5000, a zwiększenie odporności na zginanie arkuszy potraktowanych żywicą było prawie dwukrotne w porównaniu z arkuszami nieobrobionymi. Wodoodporność tych arkuszy zwiększyła się również dzięki obróbce żywicą.

Przykład V. Mieszanie miazgi papierowej Krafra i celulozy siarczynowej z dodatkiem

kleju żywicznego i alunu oczyszczono od grubszych kawałków materiału przed wprowadzeniem jej do holendra i poddano mieleniu w holendrze za pomocą walców i płyt kamiennych w ciągu około 2-ch godzin.

Roztwór kationowej żywicy melaminowo-formaldehidowej wiano do skrzyni wylewowej maszyny papierniczej. Po dodaniu wyliczonej ilości roztworu żywicy ponownie uruchomiono dopływ miazgi papierowej z holendra do tej skrzyni i dodatkowy roztwór żywicy doprowadzono okresowo. Za pierwszym razem dodano 2% żywicy w stosunku do wagi suchego włókna, a gdy pompę ponownie puszczone w ruch, doprowadzano taką ilość roztworu żywicy na minutę, aby utrzymać stały stosunek wagowy żywicy do włókna. Za drugim razem dodano 1% żywicy w stosunku do wagi włókna i dlatego pierwotny roztwór żywicy rozcieńczono równą objętością wody i stosowano takie same objętości tej żywicy, jak przy obróbce żywicą 2%-ową.

Temperatura suszenia w maszynie wynosiła 115,5°C. Próbki papieru pobierano zarówno przed jak i po przepuszczeniu przez gorące wale. Wyniki badania tych próbek zebrano w poniżej podanej tabeli, przy czym próbki 1 — 3 były superkalandrowane, próbki zaś 4 — 6 były niekalandrowane.

nr próbki	superkalandrowane			niekalandrowane		
	1	2	3	4	5	6
żywica dodana (%)	2	1	0	2	1	0
żywica zatrzymana (%)	1,2	0,6	0	1,2	0,6	0
ciężar podstawowy g/m ² (500 ark.)	42,4	43,2	44,2	42,1	42,7	42,1
grubość w mm	0,030	0,030	0,030	0,056	0,058	0,056
wytrzymałość na rozciąganie (kg)						
na sucho	5,2	5,3	5,1	5,0	5,7	5,0
na mokro	1,0	0,7	0,4	1,0	0,5	0,18
wydłużenie %						
na sucho	1,7	1,5	1,8	1,9	1,9	2,0
na mokro	4,3	1,6	1,3	2,5	1,8	1,7
wytrzymałość na tarcie						
na mokro	3508	221	60	3256	80	13
odporność na zginanie metodą						
MIT	2023	2346	1716	2948	1812	780
Schoppera	1856	1686	1474	1824	1858	1761
odporność na wodę (sek) metodą						
Hard	9,5	7,7	10,1	8,3	4,8	6,4
Slack	5,3	6,4	5,1	4,8	5,3	6,2
Odporność na tłuszcze						
na terpentynę	16 min	18 min	58 min	36 sek	19 sek	51 sek
na olej arachisowy (peanut oil)	5,5 godz.	5 godz.	24 godz.	14 min	9 min	14 min
Wytrzymałość metodą						
Mullena	18,0	19,5	18,5	20,0	19,5	18,0
Wytrzymałość na rozerwanie metodą						
Elmendorfa	18	20	18	21	26	20
nieprzezroczystość %	22,5	23,5	21,0	40,5	43,0	39,5

Liczby te wykazują, że nawet mały dodatek 1 — 2% żywicy melaminowo-formaldehydowej typu kwaśnego do dobrze zmielonego surowca papierowego powoduje znaczne poprawienie wytrzymałości na rozciąganie w stanie mokrym, wytrzymałości na tarcie w stanie mokrym oraz odporność na zginanie (zarówno metodą Schoppera jak również metodą MIT).

Przykład VI. Dzięki poprawieniu wytrzymałości na rozciąganie w stanie mokrym, wytrzymałości na tarcie i innych właściwości papieru przygotowanego z masy potraktowanej żywicami melaminowymi typu kwaśnego zgodnie z wynalazkiem można częstokroć pominąć albo zmienić późniejsze klejenie masy w kadzi do wykańczania. Dotyczy to szczególnie wytwarzania papieru do światłodruków, który zwykle traktuje się klejem.

Surowiec przeznaczony do obróbki miał skład podany poniżej.

celulozy siarczynowej	25%
celulozy siarczanowej	50%
masy ze szmat	25%
kleju żywicznego	3/4
ałunu	2—1/2
czas rozdrabniania	6 godzin

w stosunku do wagi włókna

Masę traktowano żywicą typu kwaśnego w skrzyni maszyny papierniczej, przy czym skrzynia ta była tak urządzona, iż traktowana masa mogła być wyczerpana przed napompowaniem świeżego surowca z holendra. Wykonano próbki, stosując 1,5 — 3% oraz 5% żywicy w stosunku do wagi suchego włókna. Papier wykończony zbadało na wytrzymałość w stanie mokrym i określono jego ogólne właściwości fizyczne. Wyniki zebrano w poniższej tabeli.

nr próbki	s u r o w e					
	1	2	3	4	5	6
żywica dodana. (%)	—	—	1,5	3	3	5
obróbka w kadzi	—	woda	woda	woda	klej	klej
azotu %	0,01	0,20	0,44	0,90	1,33	1,43
żywicy zatrzymanej %	—	0,5	1,2	2,4	2,4	2,7
ciężar podstawowy w g/m ² (500 ark.)	89,5	90,3	93,2	86,5	92,4	91,8
grubość w mm	0,122	0,112	0,120	0,104	0,109	0,112
wytrzymałość na rozciąganie w kg						
na sucho	7,3	6,4	7,56	7,47	9,0	9,3
na mokro	0,27	0,58	1,3	1,8	2,4	2,9
wydłużenie %						
na sucho	2,0	1,6	1,7	1,9	2,3	2,0
na mokro	1,2	1,4	1,9	2,8	3,6	3,8
wytrzymałość na tarcie						
na mokro	25	41	86	776	6192	5563
odporność na zginanie metodą MIT	343	226	206	480	485	537
Schoppera	1100	550	815	985	1090	1107
wytrzymałość na zerwanie metodą Elemendorfa	109	96	100	80	78	74
wytrzymałość metodą Mullena	29,0	27,0	29,5	31,0	40,5	39,0
odporność na wodę metodą Hard (sek)	19,7	23,8	27,3	25,4	33,2	32,8
TAPPI	24,5	23,5	27,5	24,0	33,0	31,5
Cobb/2 minuty przy 21°C	0,520	0,290	0,225	0,215	0,205	0,180
odporność na wodę przez całkowite zanurzenie % (1 minuta przy 21°C)	50,5	37,8	33,3	32,2	32,0	27,9
prześiakanie atramentu BKY (sek)	102	325	745	660	645	950

Po próbie przyspieszonego dojrzewania w temperaturze 105°C w ciągu 16 i 72 godzin zba-

dano próbki ponownie. Znalezione właściwości fizyczne zebrano w poniższej tabeli.

nr próbki	2 (surowa)	4	5
żywica dodana (%)	—	3	3
obróbka w kadzi	woda	woda	klej
wytrzymałość na rozciąganie na mokro			
bezpośrednio po wytworzeniu	1,3	4,1	5,3
po 16 godzinach	2,5	5,7	7,3
po 72 godzinach	3,1	5,4	6,9
wytrzymałość na tarcie na mokro			
bezpośrednio po wytworzeniu	41	776	6192
po 16 godzinach	51	1022	8021
po 72 godzinach	122	1452	10000
odporność na zginanie metodą MIT			
bezpośrednio po wytworzeniu	226	480	485
po 16 godzinach	189	304	466
po 72 godzinach	120	91	155
metodą Schoppera			
bezpośrednio po wytworzeniu	550	985	1090
po 16 godzinach	665	726	658
po 72 godzinach	539	357	246
wytrzymałość na zerwanie			
bezpośrednio po wytworzeniu	96	80	78
po 16 godzinach	93	66	72
po 72 godzinach	86	55	67
odbłask przy 450 μ			
bezpośrednio po wytworzeniu	71,3	71,5	70,0
po 16 godzinach	68,0	68,7	67,0
po 72 godzinach	64,3	63,3	63,7

Te wyniki dowodzą, że wytrzymałość na rozciąganie w stanie mokrym oraz wytrzymałość na tarcie w stanie mokrym wzrastają w miarę wzrostu zawartości żywicy w arkuszu, jak tego należało oczekiwać. Klejenie klejem w kadzi wykończalniczej zastosowano do arkusza potraktowanego żywicą zwiększyło jeszcze bardziej wytrzymałość w stanie mokrym i wytrzymałość na tarcie w stanie mokrym. Arkusze potraktowane żywicą wykazywały lepszą odporność na zginanie niż arkusze nieobrobione, traktowanie zaś klejem jeszcze bardziej zwiększyło tę odporność.

Z powyższego wynika, że zastosowanie środków wykończających, jak kleju, kazeiny, skrobi, wosku do klejenia w kadzi papieru, wytworzonego z surowca, zawierającego żywicę melaminową typu kwaśnego, powoduje dalsze poprawienie właściwości fizycznych gotowego papieru oraz, że obróbka żywicą melaminową typu kwaśnego nie wpływa szkodliwie na klejenie papieru w kadzi.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wyrobu papieru, znamieny tym, że włókna celulozowe traktuje się koloidalnym roztworem kationowej żywicy melaminowo-aldehydowej, przekształca się tak obrobione włókna w produkt spłśniony i ogrzewa się ten spłśniony produkt w celu skoagulowania żywicy melaminowo-aldehydowej.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że koloidalnego roztworu żywicy dodaje się do rozcieńczonej wodnej zawiesiny włókien materiału celulozowego, przy czym żywica adsorbuje się na włóknach celulozowych.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że koagulowanie żywicy przeprowadza się podczas suszenia gotowego papieru.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że stosuje się żywicę melaminowo-formaldehydową.

American Cyanamid Company
Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy