

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **240498**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **431106**

(22) Data zgłoszenia: **10.09.2019**

(51) Int.Cl.

D21H 21/16 (2006.01)

D21H 17/13 (2006.01)

D21H 17/67 (2006.01)

D21H 19/38 (2006.01)

D21H 21/52 (2006.01)

C09D 1/00 (2006.01)

C09D 1/02 (2006.01)

(54) **Kompozycja do hydrofobizacji włóknistych materiałów celulozowych, sposób jej wytwarzania, hydrofobowy włóknisty wyrób celulozowy oraz sposób wytwarzania hydrofobowych włóknistych wyrobów celulozowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

22.03.2021 BUP 06/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

19.04.2022 WUP 16/22

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL
CENTRUM BADAŃ MOLEKULARNYCH
I MAKROMOLEKULARNYCH
POLSKIEJ AKADEMII NAUK, Łódź, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

KONRAD OLEJNIK, Łódź, PL
TOMASZ GANICZ, Łódź, PL
KRYSTYNA RÓZGA-WIJAS, Łódź, PL
JAN KURJATA, Łódź, PL

PL 240498 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja do hydrofobizacji włóknistych materiałów celulozowych, zwłaszcza papieru, znajdująca zastosowanie w produkcji wyrobów odpornych na wnikanie i przenikanie wody. Ponadto przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kompozycji, hydrofobowy włóknisty wyrób celulozowy oraz sposób wytwarzania hydrofobowych włóknistych wyrobów celulozowych.

Włókniste materiały celulozowe takie jak np. papier są wytwarzane z naturalnych włókien roślinnych i posiadają strukturę kapilarno-porowatą. Związki organiczne wchodzące w skład włókien roślinnych w większości posiadają w swej strukturze liczne grupy hydroksylowe (-OH) co powoduje, że wykazują one dobre właściwości hydrofilowe. Oba te czynniki powodują, że materiały te nie wykazują żadnej barierowości dla wnikania i przenikania cieczy polarnych a ponadto w obecności wody obniżają się ich inne właściwości, głównie wytrzymałościowe. Wysoka odporność na ciecze polarne wymagana jest w wielu zastosowaniach, szczególnie przy produkcji papierów mapowych, fotograficznych, papierowych opakowań do transportu, przechowywania i mrożenia żywności, jednorazowych pojemników na odpady medyczne, pudeł ochronnych do produktów wrażliwych na wilgoć, kubków, talerzy czy pojemników na ciecze.

Znanych jest wiele metod nadawania właściwości hydrofobowych włóknistym materiałom celulozowym. Najprostsze z nich polegają na wygrzewaniu takiego materiału w wysokiej temperaturze lub jego suszeniu po nasączeniu rozcieńczonym kwasem siarkowym.

Dość popularnymi substancjami stosowanymi do hydrofobizacji materiałów papierowych są żywice formaldehydowo-mocznikowe, żywice formaldehydowo-melaminowe, poliazarydyna (PEI), różne odmiany skrobi w tym skrobia dialdehydowa, kopolimery amino-poliamido-epichlorohydrinowe, żywice oparte na glikoksylovanym poliakrylamidzie (GPAM).

Do poprawy odporności na zwilżanie papieru stosuje się również różnego rodzaju woski oraz takie środki zaklejające jak dimer alkilo-ketenowy (AKD) lub bezwodnik kwasu winylo-bursztynowego (ASA).

Barierę dla cieczy uzyskuje się także drogą powleczenia powierzchni papieru polimerami syntetycznymi np. polietylenem czy polipropylenem, przy czym substancje te ograniczają późniejszą biodegradowalność takiego materiału.

W najnowszej literaturze można spotkać także inne metody: nanoszenie na powierzchnię papieru nanocząstek SiO₂, utwardzanych nanocząstek ZnO, dodawanie nanocelulozy, w tym nanocelulozy powierzchniowo sililowanej (NFC).

Znane są także skuteczne metody stosowania polimerów opartych na związkach krzemu np. tetraetoksylanu oraz heksadecylotrimetoksylanu. Przykładowo, Dubois wykazał redukcję przepływu kapilarnego dla papieru celulozowo-bawełnianego pokrytego mezoporowatą warstwą ceramiczną. Do modyfikacji zastosowano zol na bazie tetraetoksylanu (TEOS) i przemysłowego surfaktantu: Pluronic F127, który po naniesieniu na powierzchnię sieciowano w podwyższonej temperaturze. [Ch. Dubois, N. Herzog, Ch. Rüttiger, A. Geißler, E. Grange, U. Kunz, H.-J. Kleebe, M. Biesalski, T. Meckel, T. Gutmann, M. Gallei, A. Andrieu-Brunsen, Langmuir 2017, 33, 332–339, DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b03839].

W patencie EP2837736A1 opisano hydrofobowy papier lub tekturę, która zawierała nanocząstki samo-organizującej się krzemionki funkcjonalizowanej grupami sililowymi i związkami fluorowęglowodorowymi związanymi bezpośrednio z włóknami celulozowymi.

W innej metodzie wykorzystano zjawisko polimeryzacji inicjowanej plazmowo w celu przyłączenia monomerów hydrofobowych: akrylanu butylu oraz akrylanu 2-etyloheksylowego i w ten sposób uzyskano materiał o zwiększonych właściwościach hydrofobowych.

W patencie US 9139744 B2 opisano metodę, w której wykorzystano preparat zawierający nanocząstki z grupami alkilowymi i fluoroalkilowymi zawieszonymi w acetonie i innych organicznych rozpuszczalnikach polarnych stabilizowanych kopolimerami akrylowymi, silanizowanych polidimetylosiloksanem i innymi środkami do nadania powierzchni papieru właściwości superhydrofobowych. Wadą tych metod jest konieczność stosowania lotnych związków organicznych (VOC).

Zatem celem jest opracowanie nowej kompozycji jak i metody hydrofobizacji włóknistych wyrobów celulozowych, które nie wymagają stosowania lotnych związków organicznych.

Pierwszym aspektem wynalazku jest kompozycja do hydrofobizacji włóknistych materiałów celulozowych zawierająca roztwór A oraz roztwór B, przy czym roztwór A zawiera od 0,1% do 10% wagowych metyloetoksylanów i ich dimerów w stosunku wagowym od 1:99 do 10:90, od 0,01% do 1% wagowych anionowego surfaktantu, od 0,1% do 10% wagowych stabilizatora w postaci polimeru syntetycznego rozpuszczalnego w wodzie oraz wodę, z kolei roztwór B zawiera wodę oraz od 2% do 4%

wagowych skrobi modyfikowanej termicznie w obecności 0,1–0,2% wag. związku zasadowego o stałej zasadowej K_b nie mniejszej niż 10^{12} , korzystnie mocnej zasady, albo od 2% do 4% wagowych skrobi modyfikowanej enzymatycznie w obecności 0,002–0,004% wagowych naturalnych enzymów rozkładających wiązania glukozydowe obecne w skrobi.

Kompozycja korzystnie zawiera co najmniej 25% wag. roztworu A.

Roztwór A korzystnie jako związek zasadowy zawiera NaOH lub KOH.

Korzystnie w roztworze A metyloetoksylany, surfaktant i stabilizator stanowią co najmniej 0,20% wag. roztworu A, wyjątkowo korzystnie 25%.

Korzystnie roztwór A jako surfaktant zawiera sól sodową siarczanowego adduktu tlenu etylenu do alkoholu tłuszczowego o łańcuchu alkilowym zawierającym C12 – C15 o wzorze $(RO(C_2H_4O)SO_3Na$ gdzie $R + C_nH_{2n+1}$, $n = 12–15$.

Korzystnie roztwór A jako stabilizator zawiera alkohol poliwinylowy.

Korzystnie w przypadku roztworu B ze skrobią modyfikowaną enzymatycznie roztwór B jako skrobię zawiera skrobię modyfikowaną α -amylazą.

Kompozycja według wynalazku pozwala na uzyskanie przez włókniste wyroby celulozowe, zwłaszcza papier, właściwości hydrofobowych stosując tylko i wyłącznie wodę, jako ośrodek dyspersyjny.

Zaletą kompozycji według wynalazku jest także uzyskanie wysokiego stopnia hydrofobowości przy stosunkowo niewielkiej ilości użytej kompozycji, szczególnie jego składnika silikonowego.

Drugim aspektem wynalazku jest sposób wytwarzania kompozycji zdefiniowanej w pierwszym aspekcie wynalazku polegający na tym, że sporządza się dwa roztwory wodne, roztwór A zawierający metyloetoksylany i ich dimery w stosunku wagowym od 1:99 do 10:90, surfaktant i stabilizator oraz roztwór B zawierający skrobię, po czym oba roztwory miesza się i podaje homogenizacji do uzyskania trwałej emulsji, przy czym proces mieszania i homogenizacji prowadzi się *in situ*.

Kolejnym aspektem wynalazku jest hydrofobowy włóknisty wyrób celulozowy, zwłaszcza papier, na którego powierzchnię naniesiona jest warstwa z kompozycji opisanej w pierwszym aspekcie wynalazku o grubości od 1 do 80 μm .

Czwartym aspektem wynalazku jest sposób wytwarzania hydrofobowych włóknistych wyrobów celulozowych posiadających warstwę z kompozycji opisanej w pierwszym aspekcie wynalazku, polegający na tym, że na wyrób celulozowy nanosi się warstwę kompozycji zdefiniowanej w pierwszym aspekcie wynalazku metodą nasycania w kąpeli, metodą natrysku lub metodą powlekania, po czym suszy się. Korzystnie wyrób celulozowy suszy się w temperaturze od 75 do 130°C, do uzyskania suchości papieru w zakresie od 90 do 98%.

Przedmiot wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład 1

Przygotowano roztwór wodny A zawierający 0,1% wag. metyloetoksylanów i ich dimerów w stosunku wagowym 1:99, 0,01% wag. surfaktantu w postaci soli sodowej siarczanowego adduktu tlenu etylenu do alkoholu tłuszczowego o łańcuchu alkilowym zawierającym sulfarokanol L-327 oraz 0,1% wag. stabilizatora w postaci alkoholu poliwinylowego ($M = 67\ 000$).

W oddzielnym naczyniu przygotowano roztwór B składający się z 10 g naturalnej skrobi pszenicznej, 0,5 g NaOH oraz 250 g wody, który mieszano przez 1 h w temperaturze 65°C.

Następnie przygotowano kompozycję zawierającą 25% wag. roztworu A oraz 75% wag. roztworu B.

Kompozycję tą przygotowano w następujący sposób: roztwór B zmieszano z roztworem A w stosunku wagowym 25:75, w temperaturze ok. 20°C, a następnie poddano mieszaninę homogenizacji w szybkoobrotowym homogenizatorze (5000 obr. na min.) przez 5 min. Tak otrzymaną, mleczno-białą emulsję wykorzystywano w przeciągu do 2 h od jej wytworzenia.

Przykład 2

Przygotowano roztwór wodny A zawierający 10% wag. metyloetoksylanów i ich dimerów w stosunku wagowym 10:90 oraz 1% wag. surfaktantu w postaci soli sodowej siarczanowego adduktu tlenu etylenu do alkoholu tłuszczowego o łańcuchu alkilowym zawierającym sulfarokanol L-327 oraz 10% wag. stabilizatora w postaci alkoholu poliwinylowego ($M = 67\ 000$).

W oddzielnym naczyniu przygotowano roztwór B składający się z 10 g naturalnej skrobi pszenicznej, 0,5 g NaOH oraz 250 g wody, który mieszano przez 1 h w temperaturze 65°C.

Następnie przygotowano kompozycję zawierającą 25% wag. roztworu A oraz 75% wag. roztworu B.

Kompozycję przygotowano w następujący sposób: roztwór B zmieszano z roztworem A w stosunku wagowym 25:75 w temperaturze ok. 20°C a następnie poddano mieszaninę homogenizacji

w szybkoobrotowym homogenizatorze (5000 obr. na min.) przez 5 min. Tak otrzymaną, mleczno-białą emulsję wykorzystywano w przeciągu do 2 h od jej wytworzenia.

Przykład 3

Przygotowano roztwór wodny A zawierający 0,1% wag. metyloetoksylanów i ich dimerów w stosunku wagowym 1:99, 0,01% wag. surfaktantu w postaci soli sodowej siarczanowego adduktu tlenku etylenu do alkoholu tłuszczowego o łańcuchu alkilowym zawierającym sulfarokanol L-327 oraz 0,1% wag. stabilizatora w postaci alkoholu poliwinylowego ($M = 67\ 000$).

W oddzielnym naczyniu przygotowano roztwór B składający się z 10 g naturalnej skrobi pszenicznej, 0,1 g 10% wag. wodnego roztworu α -amylazy i 250 g wody, który mieszano przez 15 min. w temperaturze 37°C, a następnie przez 15 min. w temperaturze 95°C.

Dalej przygotowano kompozycję zawierającą 25% wag. roztworu A oraz 75% wag. roztworu B.

Kompozycję przygotowano w następujący sposób: roztwór B zmieszano z roztworem A w stosunku wagowym 25:75, w temperaturze ok. 20°C, a następnie poddano mieszaninę homogenizacji w szybkoobrotowym homogenizatorze (5000 obr. na min.) przez 5 min. Tak otrzymaną, mleczno-białą emulsję wykorzystywano w przeciągu do 2 h od jej wytworzenia.

Przykład 4

Według przepisu z przykładu 1 przygotowano kompozycje zawierające odpowiednio: 5%, 10%, 25%, 50%, 75% wagowo roztworu A.

Drogą rozczyniania i rozwłókniania przygotowano zawiesinę masy papierniczej siarczanowej bielej sosnowej, którą zmielono w laboratoryjnym młynku PFI do smarności równej 35°SR, po czym formowano z niej arkusze papieru o gramaturze 70 g/m² w standardowym aparacie Rapid-Köthen.

W celu nadania właściwości hydrofobowych powierzchni papieru, na wytworzone laboratoryjnie arkusze papieru, na których powierzchnie natryskiwano przygotowane kompozycje w taki sposób, że ilość środka naniesionego na powierzchni papieru wynosiła od 5 do 20 ml na 100 cm². Papier z naniesionym środkiem niezwłocznie był suszony w suszarce laboratoryjnej w temperaturze ok. 100°C do suchości od 90% do 96%.

Po wykonaniu badań tak przygotowanych papierów stosując metodę pomiaru kąta zwilżania i szybkości wchłaniania kropli wody destylowanej o pojemności 0,5 μ l, stwierdzono, że papiery poddane działaniu kompozycji wykazywały kąty zwilżania od 41 do 105 stopni zgodnie z tabelą (wyniki uśrednione dla 5 różnych próbek papieru):

Zawartość roztworu A w kompozycji [%wag.]	Kąt zwilżania [stopnie]	Czas wchłonięcia kropli, [min.]
5%	41	Ok 1 min.
10%	83	ok 15 min.
25%	91	Brak wchłaniania do czasu odparowania kropli
50%	96	Brak wchłaniania do czasu odparowania kropli
75%	105	Brak wchłaniania do czasu odparowania kropli
Papier referencyjny	niemierzalne	10-15 sek.

Przykład 5

Według przepisu z przykładu 2 przygotowano kompozycje zawierające odpowiednio: 5%, 10%, 25%, 50%, 75% wagowo roztworu A.

Drogą rozczyniania i rozwłókniania przygotowano zawiesinę masy papierniczej siarczanowej bielej sosnowej, którą zmielono w laboratoryjnym młynku PFI do smarności równej 35°SR, po czym formowano z niej arkusze papieru o gramaturze 70 g/m² w standardowym aparacie Rapid-Köthen. W celu nadania właściwości hydrofobowych powierzchni papieru, na wytworzone laboratoryjnie arkusze papieru nanoszono przy pomocy standardowego prętu Mayera przygotowane kompozycje.

Grubość naniesionej mokrej powłoki wynosiła od 7 μm do 50 μm . Papier z naniesionym środkiem niezwłocznie był suszony za pomocą suszarki bębnowej w temperaturze ok. 100°C do końcowej suchości równej od 93 do 98%. Po wykonaniu badań tak przygotowanych papierów stosując metodę pomiaru kąta zwilżania i szybkości wchłaniania kropli wody destylowanej o poj. 0,5 μl , stwierdzono, że papiery poddane działaniu środka hydrofobizującego wykazywały kąty zwilżania od 48 do 112 stopni zgodnie z tabelą (wyniki uśrednione dla 5 różnych próbek papieru):

Zawartość roztworu A w kompozycji [%wag.]	Kąt zwilżania [stopnie]	Czas wchłonięcia kropli, [min.]
5%	48	ok 3 min.
10%	85	ok 30 min.
25%	102	Brak wchłaniania do czasu odparowania kropli
50%	108	Brak wchłaniania do czasu odparowania kropli
75%	112	Brak wchłaniania do czasu odparowania kropli
Papier referencyjny	niemierzalne	10-15 sek.

Przykład 6

Według przepisu z przykładu 3 przygotowano kompozycje zawierające odpowiednio: 5%, 10%, 25%, 50%, 75% wagowo roztworu A.

Drogą rozczyniania i rozwłókniania przygotowano zawiesinę masy papierniczej siarczanowej białej sosnowej, którą zmielono w laboratoryjnym młynku PFI do smarności równej 35°SR, po czym formowano z niej arkusze papieru o gramaturze 70 g/m² w standardowym aparacie Rapid-Köthen. W celu nadania właściwości hydrofobowych powierzchni papieru, na wytworzone laboratoryjnie arkusze papieru nanoszono przy pomocy standardowego prętu Mayera przygotowane kompozycje.

Grubość naniesionej mokrej powłoki wynosiła od 7 μm do 50 μm . Papier z naniesionym środkiem niezwłocznie był suszony za pomocą suszarki bębnowej w temperaturze ok. 100°C do końcowej suchości równej od 93% do 97%. Po wykonaniu badań tak przygotowanych papierów stosując metodę pomiaru kąta zwilżania i szybkości wchłaniania kropli wody destylowanej o poj. 0,5 μl , stwierdzono, że papiery poddane działaniu środka hydrofobizującego wykazywały kąty zwilżania od 49 do 112 stopni zgodnie z tabelą (wyniki uśrednione dla 5 różnych próbek papieru):

Zawartość roztworu A w kompozycji [%wag.]	Kąt zwilżania [stopnie]	Czas wchłonięcia kropli, [min.]
5%	49	ok 3 min.
10%	86	ok 30 min.
25%	107	Brak wchłaniania do czasu odparowania kropli
50%	110	Brak wchłaniania do czasu odparowania kropli
75%	112	Brak wchłaniania do czasu odparowania kropli
Papier referencyjny	niemierzalne	10-15 sek.

Przykład 7

Drogą rozczyniania i rozwłókniania przygotowano zawiesinę masy papierniczej siarczanowej białej sosnowej, którą zmielono w laboratoryjnym młynku PFI do smarności równej 35°SR, po czym uformowano z niej stosując sitową formę przestrzenną naczynia o poj. 15 ml.

Tak przygotowane naczynia zostały zanurzone w kompozycji opisanej w przykładzie 1 na 5 min. w temp. pokojowej a następnie umieszczono je na 2 h w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 105°C. Suchość końcowa naczyń papierowych wynosiła 98%.

Po tym czasie umieszczono jednocześnie w naczyniach poddanych hydrofobizacji i w identycznym naczyniu referencyjnym wodę destylowaną, po czym obserwowano przenikanie grawitacyjne 15 ml tej wody przez naczynia.

Zawartość roztworu A w kompozycji [%wag.]	Objętość przenikniętej wody po 1 h.	Objętość przenikniętej wody po 24 h.
25%	0	0
Tylko B	7,5 ml	15 ml
Tylko A	10 ml	15 ml
Papier referencyjny	15 ml	Brak pomiaru

Zastrzeżenia patentowe

- Kompozycja do hydrofobizacji włóknistych materiałów celulozowych, **znamienna tym**, że zawiera roztwór A oraz roztwór B, przy czym:
 - roztwór A zawiera:
 - od 0,1% do 10% wagowych metyloetoksylanów i ich dimerów w stosunku wagowym od 1:99 do 10:90,
 - od 0,01% do 1% wagowych anionowego surfaktantu,
 - od 0,1% do 10% wagowych stabilizatora w postaci polimeru syntetycznego rozpuszczalnego w wodzie,
 - wodę,
 - a roztwór B zawiera:
 - wodę oraz:
 - od 2 do 4% wagowych skrobi modyfikowanej termicznie w obecności 0,1–0,2% wag. związku zasadowego o stałej zasadowej K_b nie mniejszej niż 10^{12} , korzystnie mocnej zasady, albo
 - od 2 do 4% wagowych skrobi modyfikowanej enzymatycznie w obecności do 0,002 do 0,004% wagowych naturalnych enzymów rozkładających wiązania glukozydowe obecne w skrobi.
- Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera co najmniej 25% wag. roztworu A.
- Kompozycja według zastrz. 1 albo 2, **znamienna tym**, że jako związek zasadowy zawiera NaOH lub KOH.
- Kompozycja według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienna tym**, że metyloetoksylany, surfaktant i stabilizator stanowią co najmniej 0,2% objętościowych roztworu A.
- Kompozycja według zastrz. 4, **znamienna tym**, że metyloetoksylany, surfaktant i stabilizator stanowią 25% objętościowych roztworu A.
- Kompozycja według dowolnego z zastrz. od 1 do 5, **znamienna tym**, że jako surfaktant zawiera sól sodową siarczanowego adduktu tlenku etylenu do alkoholu tłuszczowego o łańcuchu alkilowym zawierającym C12 – C15 o wzorze $(RO(C_2H_4O)SO_3Na$ gdzie $R + C_nH_{2n+1}$, $n = 12-15$.
- Kompozycja według dowolnego z zastrz. od 1 do 6, **znamienna tym**, że jako stabilizator zawiera alkohol poliwinylowy.

8. Kompozycja według dowolnego z zastrz. od 1 do 5, **znamienna tym**, że w przypadku roztworu B ze skrobią modyfikowaną enzymatycznie jako skrobię zawiera skrobię modyfikowaną α -amylazą.
9. Sposób wytwarzania kompozycji według dowolnego z zastrz. od 1 do 8, **znamienny tym**, że sporządza się dwa roztwory wodne, roztwór A zawierający metyloetoksylany i ich dimery w stosunku wagowym od 1:99 do 10:90, surfaktant i stabilizator, oraz roztwór B zawierający skrobię, po czym oba roztwory miesza się i podaje homogenizacji do uzyskania trwałej emulsji, przy czym proces mieszania i homogenizacji prowadzi się *in situ*.
10. Hydrofobowy włóknisty wyrób celulozowy, zwłaszcza papier, **znamienny tym**, że na jego powierzchnię naniesiona jest warstwa z kompozycji według dowolnego z zastrz. od 1 do 8 o grubości od 1 do 80 μm .
11. Sposób wytwarzania hydrofobowych włóknistych wyrobów celulozowych według zastrz. 10, **znamienny tym**, że na wyrób celulozowy nanosi się warstwę kompozycji według dowolnego z zastrz. od 1 do 8 metodą nasycania w kąpeli, metodą natrysku lub metodą powlekania, po czym suszy się.
12. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że wyrób celulozowy suszy się w temperaturze od 75 do 130°C, aż do uzyskania końcowej suchości na poziomie od 90 do 98%.