



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

202537

(11)

(B2)

/22/ Přihlášeno 27 03 74
/21/ /PV 2216-74/
/32//31//33/ Právo přednosti
od 30 03 73 /CO - 278/
Maďarská lidová republika

(51) Int. Cl.³
D 21 H 3/32
D 21 H 3/08

(40) Zveřejněno 30 04 80

(45) Vydáno 15 04 83

(72) (73)

Autor vynálezu
a současně
majitel patentu

CSONKA LAJOS dipl. chem. ing., DEME ISTVÁN dipl. chem. ing.,
BUDAPEŠT, LAKNER KÁLMÁN dipl. chem. ing. a SÜMEGI MIHÁLY dipl.
chem. ing., DUNAUJVÁROS /MLR/

(54) Způsob výroby směsí syntetických pryskyřic, měnících smáčivost,
pro nekoherentní a koherentní systémy

Předmětem vynálezu je způsob výroby směsí syntetických pryskyřic, měnících smáčivost, pro nekoherentní a koherentní systémy. Směsi syntetických pryskyřic podle vynálezu lze vyrobiti ze snadno přístupných surovin za použití obvykle při výrobě syntetických pryskyřic používaných zařízení.

V řadě průmyslových oblastí je zapotřebí měnit smáčivost nekoherentních systémů, tj. s anorganickými nebo organickými prostředky vyráběných suspensí různých koncentrací, majících odpovídající rheologické vlastnosti, jakož i koherentních systémů, vyráběných z těchto, a/nebo vytvořených jiným způsobem, tedy vláknitých nebo porézních těles, strukturních prvků, majících odpovídající rheologické vlastnosti.

Vlastnosti, vytvářející strukturu nekoherentních systémů (suspensí) se mohou regulovat velikostí interakcí, vznikajících mezi jednotlivými částicemi a mezi částicemi a obklopujícím prostředím, tedy adhesí a smáčivostí (lyofilitou).

Takovými nekoherentními systémy jsou například suspenze celulózy, dále asbestové, cementové nebo betonové suspenze, jakož i prášky, mající odpovídající chemické vlastnosti, z nichž se vyrábějí koherentní listové struktury a porézní struktury, koherentní agregáty, například adsorbenty, absorbenty, katalysátory atd.

Použití hydrofobisujících směsí syntetických směsí, měnících smáčivost, se může nejlépe ukázat na příkladu celulózové suspenze, považované za nekoherentní systém a z něho zhotovených retikulárních koherentních listových strukturách, tedy papíru.

Hlavní cíl výroby papíru spočívá v tom, aby se při mlecím procesu zvýšila smáčivost

202537

vodou použitých vláken, avšak aby se tato při procesu tvorby listů snížila a tím se docílilo lepších vlastností vytvořené struktury a tímto způsobem se zlepšila popisovatelnost, různé pevnostní parametry, jakož i potiskovatelnost hotového papíru.

Dříve byly vlastnosti papíru ovlivňovány přísadou škrobů, později přísadou vodných roztoků živočišných klišů. Odtud pochází také výraz: klišování papíru. Klišováním papíru se tento stává popisovatelným, snižuje se vyprašování plniv u papírů s vysokým obsahem plniv, u papírů používaných k polepování stěn (tapet, plakátů), lepicích papírů a u balicích papírů se zabráňuje pronikání vlhkosti a odlupování od podkladu, u tiskárenských papírů se zvyšuje odolnost proti natržení, u papírů pro ofsetový tisk se snižuje rozměrová úchylka vznikající působením vlhkosti. Stupeň klišování papíru se může vyjádřit různým způsobem: jako tloušťka inkoustové čáry, udávané v mm, která se může na papíře táhnout, aniž by se rozpíjela a aniž by prorážela; dále hmotností takového množství vody, které by za určitou dobu pohltit 1 m² povrchu papíru (COBB metoda) nebo takzvaným číslem klišování (NDR - standard TGL Nr. 3024 - 56), které je nepřímo úměrné době nutné k rovnoměrnému prosáknutí papíru plovoucího na inkoustu.

Číslo klišování je u neklišovaných papírů vysoké a snižuje se se zvyšujícím se stupněm klišování. Číslo klišování F se může vypočítat z doby plavání podle následující rovnice:

$$F = \frac{0,6 \cdot (C_F)^2}{t}$$

přičemž C_F je hmotnost čtverečního metru papíru a
t je doba nutná k prosáknutí v sekundách.

Pro vnitřní takzvané látkové klišování papíru byly a jsou používány četné produkty, které je možné poměrně snadno opatřit a které zvyšují vodu odpuzující vlastnosti papíru. Z četných produktů se nejčastěji používá pryskyřice jehličnatých stromů, která sestává v podstatě ze směsi monokarboxylových kyselin fenantrenové struktury a rozdílného stupně nasycení, takzvaných pryskyřičných kyselin.

Ostatní klišovací látky jsou vhodné pouze k tomu, aby ve směsi s pryskyřicí jehličnatých stromů tuto do určité míry nahradily; ostatní klišovací látky se používají nejčastěji pouze k dosažení určitých vlastností papíru, jako například větší hladkosti, lepší polohy (držení), tuhosti, vyšší pevnosti. Tak se například pro zvýšení hladkosti a odpuzování vody používá parafin, pro zintenzívnění mletí karboxymethylcelulóza.

Se zvýšenou potřebou papíru se zvýšila také potřeba pryskyřice jehličnatých stromů. Obzvláštní problém spočívá v tom, že kvalita pryskyřice z jehličnatých stromů závisí na jejich místu výskytu a kromě toho na různých technologických podmínkách výroby papíru, tak je například ovlivňována teplotou a tvrdostí vody, používané při výrobě, takže kvalita vyrobeného papíru v mnoha případech v důsledku problémů při klišování, kolísá.

Další problémy byly způsobeny obtížení, vznikajícími přetavováním pryskyřice při její přípravě, neboť pryskyřice jehličnatých stromů přechází překrystalováním v produkt s vyšší teplotou tání a tím se stává tuhou a nepoužitelnou. Aby bylo klišování papíru hospodárnější a bezpečnější, jsou proto pryskyřice z jehličnatých stromů chemicky modifikovány.

Podle známých způsobů se pryskyřice z jehličnatých stromů zmydelní hydroxidem sodným nebo uhličitánem sodným a potom se přidá do papíroviny. Podle takzvaného "Erfurtského" způsobu se pryskyřice z jehličnatých stromů dokonale zmydelní a získané mýdlo alkalického kovu se rozdělí pomocí parního injektoru do vody. Podle takzvaného "Hagoid" způsobu se pryskyřice zmydelní pouze ze 60 % a tento zmydelněný podíl emulguje zbylé volné pryskyřičné kyseliny a ostatní nezmydelnitelné, takzvané neutrální podíly pryskyřice.

Při takzvané "Bevoid" metodě se pryskyřičné kyseliny, obsažené v pryskyřici z jehličnatých stromů zmydlní z 5 až 10 %, zmydlněné pryskyřičné kyseliny se používají k emulgaci nezmydlněného podílu a suspenze se za účelem nutné stabilisace doplní alkalickým roztokem kaseinu, popřípadě i živočišným křemem nebo škroby.

Pomocí chemické modifikace pryskyřice z jehličnatých stromů se usiluje o rozšíření surovinové základny papírenského průmyslu. Barviva z některých pryskyřic z jehličnatých stromů se může zjasnit a jejich složení se může chemicky modifikovat, jestliže se pryskyřice nechají zreagovat s koncentrovanou kyselinou fluorovodíkovou, nebo s anhydridem kyseliny maleinové (Diels-Alderova syntese dienů) nebo s formaldehydem (Prinsova reakce).

Hydrofobisující, takzvaný klíživí účinek chemicky modifikovaných pryskyřic je větší. Při Diels-Alderově syntese dienů vstupuje dienofilní anhydrid kyseliny maleinové do reakce s konjugovanými dvojnými vazbami pryskyřice, popřípadě se v přítomnosti katalysátoru a při zvýšené teplotě vytváří takzvaný adukt kalafuny s anhydridem kyseliny maleinové. Vyšší hydrofobisující účinek souvisí pravděpodobně s tím, že v důsledku zvýšení molekulové hmoty roste chemisorpce.

Tímto způsobem se hydrofobisující účinek může zvyšovat, ale jen do určitého stupně, neboť při zvýšení podílu anhydridu kyseliny maleinové se hydrofobisující účinek aduktu zvyšuje pouze do obsahu 20 molárních % anhydridu kyseliny maleinové a po překročení této hranice se snižuje skokem.

Základ tohoto jevu spočívá v tom, že teplota tání aduktu se se zvyšujícím se obsahem anhydridu kyseliny maleinové zvyšuje a proto teplota sušících válců papírenského stroje nepostačuje k vytvoření hydrofobních vlastností, zvýšené teploty, ale snižuje kvalitu hotového papíru.

Při Prinsově reakci se pryskyřice jehličnatých stromů dále kondensuje s formaldehydem, tím, že se formaldehyd za tvorby kruhových methylenetherových skupin aduje na jádro fenantrenu. Kombinovaným užitím Diels-Alderovy a Prinsovy reakce se vyrobí takzvané zesílené pryskyřice ve zmydlněné a nezmydlněné formě, přičemž nezmydlněná forma obsahuje v disperzi ještě volnou pryskyřici.

Mletí a tvorba struktury nekoherentních systémů, ovlivňování vlastností koherentních systémů, hydrofobisace papíru a k tomu nezbytné podmínky jsou popsány v následujících odborných knihách: Problémy fyzikohimické mechaniky vláken a porizitních disperzních struktur i materiálů, Red. koll. Rehbindér P.A. i dr. Izd. Zinatne Riga, 1967; Fyziko-himické mechaniky disperzních struktur, Otv. red. Rehbindér P.A. Moskau; Gy. Koltai, P. Lengyel, T. Mörö, P. Szöke: Cellulóz - és papírvizsgálati módszerek, Műszaki könyvtár, Budapest, 1955; K. Katona: papírgyártás, Műszaki könyvtár Budapest, 1961; Dr. Gy. Vámos, K. Katona: Papírpárló kézikönyv, Műszaki Könyvtár Budapest, 1962; Hans Hentschel: Chemische Technologie der Zellstoff- und Papierherstellung, VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1967; Zellstoff papier, VEB Fachbuchverlag Leipzig 1969; Pulp and paper Technology, Edited by Kenneth V. Brit., Van Nostrand Reinhold Company, 1971; Ivanov: Technologia bumagi, Zd. Lesznaja promislenosztj, Moskva, 1970.

Hydrofobisace inkoherentní celulóзовé suspenze s modifikovanými pryskyřicemi stromů a výroba papíru z této suspenze se provádí následujícími technologickými operacemi: k roze-mleté papírové kaši se přidá klíživí látka, hodnota pH hmoty se po dokonalém vmíchání vláken nastaví síranem hlinitým na 4,5 až 5,5, a tím se klíživí látka vysráží na povrchu vláken.

Síran hlinitý neutralisuje negativní náboj celulóзовých vláken a přemění ve vodě hydrofobisující sodné mýdlo na hydrofobisující hlinité mýdlo, nerozpustné ve vodě. Hlinité mýdlo se v případě pryskyřice jehličnatých stromů, modifikované podle Erfurtského způsobu,

váže vláknna, zatímco u Hagoidova a Bewoidova způsobu se přidavkem síranu hlinitého zruší stabilita emulze a částice se vysráží na vláknech. Popřípadě se hlinité ionty mohou přidávat místo ve formě kyselého hydrolyzujícího soli také jako hlinitan sodný.

Hydrofobisující takzvaná klíživí látka, vysrážená na povrchu vláken vyvíjí svůj hydrofobisující účinek při sušení papíru, odvozněného na sítu, popřípadě na štěrtinách papírenského stroje. Dobré sušení, popřípadě vytvoření odpovídajícího klížení se dosáhne, jestliže v prvním úseku dráhy sušení mají sušící válce teplotu 50 až 70 °C, ve druhém úseku teplotu 100 až 120 °C.

Známy takzvaný zesílený pryskyřičný prášek na basi kalafuny se do papírové kaše přidává buď jako suchý prášek nebo v rozpuštěné formě. Hodnota p_H papírové kaše, vedené v okruhu, sespendované kyselé reagující vodou, nesmí před přidavkem zesílení pryskyřice ležet pod 5. Při přidavku zesílení pryskyřice se hodnota p_H zvýší o 1 až 1,5 jednotky. Při vysrážení síranem hlinitým se musí hodnota p_H papírové kaše nastavit na 4,5 až 4,7 a sušící dráha papírenského stroje se musí vyhrát místo na 100 až 110 °C na 110 až 120 °C.

Při dodržení těchto podmínek má zesílená pryskyřice účinek vyšší o 20 % než Bewoidova disperze. Jestliže teplota sušící dráhy papírenského stroje činí jen 95 až 105 °C, pak je hydrofobisující účinek obou látek stejný, jestliže se teplota pohybuje okolo 85 °C, pak je Bewoidova disperze asi o 30 % účinnější než zesílená pryskyřice.

Je možné konstatovat, že se požadovaný účinek může dosáhnout při použití nižších teplot pouze zvýšeným nákladem na klíživí látky, což je z hospodářského hlediska bezpodmínečně nedostatkem.

Podle vynálezu se hodnota p_H papírové kaše, vyrobené pomocí vody vedené v okruhu, pohybuje u papíren, pracujících s uzavřeným oběhem vody pod 5. Za použití zesílené pryskyřice se může dosáhnout potřebného účinku také tehdy, jestliže se hodnota p_H nastaví přidavkem alkalických látek na požadovanou hodnotu, protože se tím značně zvýší iontová síla. U papíren, pracujících s uzavřeným oběhem vody nebylo proto možné používat účinnější zesílenou pryskyřici a tak se používaly starší metody.

Přebytek louhu obsažený v zesílené pryskyřici je z hlediska skladování a rozpouštění nevýhodný, neboť vzniká nebezpečí koroze. Kromě toho je pro vysrážení pryskyřice v poměru k obvyklým klíživím prostředkům nezbytné o 30 až 40 % větší množství síranu hlinitého a tímto způsobem vytvořený hydroxid hlinitý zvyšuje množství usazenin, tvořících se na mokré dráze papírenského stroje.

Tím vznikla technická úloha vyrobit systém syntetických pryskyřic s účinkem měnicím smáčivost, kterýžto pryskyřičný systém vyvine u nekoherentních systémů nejdříve hydrofobisující a při odpovídajícím následujícím zpracování hydrofobisující účinek, který je dále ve své pohotovostní formě přibližně neutrální, nevyvolává působením koagulačně působících anorganických solí, přidávaných za účelem jejího vysrážení na částicích disperzního systému, ani alkalickou ani kyselou korozi, který nevykazuje žádný sklon k tvorbě usazenin a u něhož se ve srovnání s obvyklými systémy pryskyřic zlepšujícími účinek, vystačí pro usku-tečnění účinku měnicího smáčení (lyofilisujícího) s menším množstvím lyofilisačního prostředku s nižší teplotou.

Cílem vynálezu je vypracování způsobu výroby směsi syntetických pryskyřic, jehož vlastností, měnicí smáčivost jsou lepší, jejíž ve vodě rozpustná a hydrofilisující sůl je přibližně neutrální a při skladování a rozpouštění neskrývá v sobě žádné nebezpečí koroze, která netvoří spolu s vícemocnými kationty nutnými pro vyvolání jejího hydrofobisačního účinku žádné usazeniny kyslíčků a hydroxidů a při jejím použití pro klížení papíru je pro vysrážení dostačující hodnota p_H asi 5, přičemž tato hodnota p_H se může dosáhnout nižším množstvím síranu hlinitého. Další důležité určení cíle spočívá ve výrobě preparátu ze

syntetických pryskyřic, měnících smáčivost, který působí při teplotě okolo 110 °C a má i ve srovnání se zesílenými pryskyřicemi lepší hydrofobizační, popřípadě klíživí účinek.

Nyní bylo nalezeno, že při přísadě nenasycených karboxylových kyselin, polymerních karboxylových kyselin nebo jejich aduktů, vytvořených s dienofilními monokarboxylovými kyselinami a/nebo polykarboxylovými kyselinami nebo anhydridy karboxylových kyselin k aduktům vytvořeným podle Diels-Alderovy syntézy z pryskyřice jehličnatých stromů a deinofilních monokarboxylových a/nebo polykarboxylových kyselin nebo anhydridů kyselin, vznikne zesílená pryskyřice, jejíž obsah dienofilních monokarboxylových a/nebo polykarboxylových kyselin nebo anhydridů se zvýší z 20 molárních % na 100 molárních %, tj. může se vyrobiti pryskyřice, jejíž účinek je lepší než účinek zesílené pryskyřice, známé podle stavu techniky jako nejlepší prostředek. Pomocí této nové pryskyřice se může zlepšit také kvalita papíru.

Podstata způsobu výroby směsí syntetických pryskyřic, měnících smáčivost, pro nekoherentní a koherentní systémy, podle vynálezu spočívá v tom, že se pryskyřice jehličnatého stromu a nenasycené karboxylové kyseliny a/nebo nenasycené polymerní karboxylové kyseliny nechají zreagovat při teplotách mezi 150 až 250 °C během 2 až 3 hodin s dienofilními monokarboxylovými a/nebo polykarboxylovými kyselinami a/nebo jejich anhydridy v množství na použitou pryskyřici, nejméně 10 % molárních a vztaženém na použité nenasycené karboxylové kyseliny do 300 % molárních, přičemž vznikne směs aduktů, sestávajících z 98 až 50 % aduktu pryskyřice z jehličnatého stromu a ze 2 až 50 % z aduktu nenasycených karboxylových kyselin, načež se vytvořený adukt zpracuje v molárním poměru 10:1 až 1:1 hydroxidem alkalického kovu nebo hydroxidem amonným a/nebo uhličitánem.

Jako nenasycené karboxylové kyseliny, popřípadě polymerní nenasycené karboxylové kyseliny se používá kyselina olejová, kyselina linolová, kyselina linolenová, kyselina eleostearová, kyseliny z rostlinných olejů, polymerní kyseliny ze lněného oleje, polymerní kyselina eleostearová, polymerní kyseliny z ricinového oleje nebo směsi těchto kyselin.

Jako dienofilní monokarboxylové, popřípadě dikarboxylové kyseliny, popřípadě jejich anhydridy se používají kyselina akrylová, kyselina methakrylová, kyselina krotonová, kyselina vinyloctová, kyselina angeliková, kyselina propargylová, kyselina citrakonová, kyselina mesakonová, kyselina maleinová, anhydrid kyseliny maleinové, kyselina itakonová, anhydrid kyseliny itakonové, kyselina acetylendikarboxylová, kyselina akonitová nebo směsi těchto kyselin a anhydridů.

Z popsaných výchozích látek se vytvoří adukt při teplotě 150 až 250 °C během 2 až 3 hodin.

Předmětem vynálezu je dále způsob tvorby koherentních a nekoherentních systémů. Tímto způsobem se nekoherentní systémy jako například cementové, betonové, hlinitoasbestové, prachové nebo celulózové suspenze, obsažené v organickém nebo anorganickém prostředí, přemění na koherentní retikulární listové systémy, koherentní porodínové systémy a agregáty, jako na papír, adsorbenty, absorbenty, porézní katalysátory, tím, že se nekoherentní systémy zpracuje vodným roztokem 0,001 až 6 % hmot. soli alkalického kovu nebo amonné soli, počítáno na obsah sušiny nekoherentního nebo koherentního podílu, na adukt, vyrobený shora popsaným způsobem, systém pro výrobu přechodu hydrofilního stavu na hydrofobní se zpracuje 0,001 až 6 hmot. vícemocných kationtů, vztaženo na obsah sušiny disperzního podílu, potom se vytvořený koherentní systém oddělí od dispergačního prostředí a usuší.

Přechod hydrofilního stavu na hydrofobní se může vyvolat ve vodě rozpustnými anorganickými solemi hořčíku, vápníku, barya, zinku, niklu, chromu, hliníku, železa a/nebo manganu.

Způsob je vhodný pro vytvoření pigmentů a hlinitých minerálů smáčitelných vodnými

prostředími, popřípadě dispergovatelných ve vodných prostředích, proto, aby se suspenze a kaše obsažené ve vodných prostředích opatřily lepšími vlastnostmi smáčení, pro výrobu organofilních produktů, pro urychlení odstranění kapaliny při sušení suspenzí, pro snížení odporu proti mletí při mletí suspenzí, jakož i pro zlepšení fyzikálně chemických a strukturně mechanických vlastností koherentních systémů vzniklých při tvorbě koherentních systémů ze suspenzí.

Při pokusech vedoucích k vypracování způsobu podle vynálezu byly zkoumány podmínky výroby a použití klíživého materiálu, používaného v papírenském průmyslu. Bylo zjištěno, že se v provozní praxi těžko dosáhne v druhé části sušicího stupně teplota 120 °C u papírenského stroje a rovněž se tato teplota těžko udrží. Pokles teploty zeslabuje klíživý účinek zesílení pryskyřice, kolísání teploty směrem nahoru vedou k pokračujícímu zhoršení kvality papíru.

S cílem nalézt klíživý prostředek s malou potřebou tepla, byly zkoumány různé nenasycené karboxylové kyseliny, polymerní nenasycené karboxylové kyseliny, jakož i jejich adukty, vytvořené s dienofilními monokarboxylovými a/nebo polykarboxylovými kyselinami nebo jejich anhydridy, vzhledem k jejich účinku klížení.

Bylo zjištěno, že klíživí, hydrofobizační účinek těchto produktů je malý. Pryskyřice jehličnatých stromů, připravené s větším množstvím než 20 molárními % dienofilních monokarboxylových a/nebo polykarboxylových kyselin nebo jejich anhydridů mají rovněž špatný klíživí účinek.

Je proto překvapující, že nenasycené karboxylové kyseliny a polymerní nenasycené karboxylové kyseliny, jakož i jejich adukty vytvořené s dienofilními monokarboxylovými a/nebo polykarboxylovými kyselinami nebo jejich anhydridy, kteréžto vypočtené sloučeniny samy o sobě jen velmi slabě hydrofobizačně působí, kombinovány v odpovídajícím poměru se samo o sobě rovněž jen slabě hydrofobizačně působícími, s více než 20 molárními % dienofilních monokarboxylových a/nebo polykarboxylových kyselin nebo jejich anhydridů vytvořené pryskyřice jehličnatých stromů vykazují podstatně lepší účinek klížení než známé klíživí prostředky.

Pomocí způsobu podle vynálezu se rovněž zlepší klíživí účinek pryskyřice jehličnatých stromů, popřípadě klíživí účinek až dosud používané pryskyřice jehličnatých stromů, modifikované anhydridem kyseliny maleinové. Tyto výsledky bylo možno tím méně očekávat, když nevyplývají ze součtu vlastností jednotlivých složek, nýbrž tyto mnohonásobně převyšují, kombinace tedy vykazuje synergický hydrofobisující účinek.

Způsob podle vynálezu bude blíže vysvětlen pomocí následujících příkladů, aniž by se ale omezoval na uvedené příklady.

P ř í k l a d 1

300 g kyseliny eleostearové se zahřívá na 70 až 110 °C, přidá se 210 g kyseliny akrylové a reakční směs se zahřívá po dobu 6 hodin na 180 až 250 °C a 2 až 3 hodiny se ponechá při této teplotě. Během uvedené reakční doby proběhne tvorba aduktu kyseliny eleostearové s kyselinou akrylovou. Číslo zmydelnění aduktu činí 450.

P ř í k l a d 2

Pracuje se způsobem popsaným v příkladě 1, s tím rozdílem, že se místo kyseliny eleostearové přivede k reakci 300 g kyseliny linolové s 200 g kyseliny angelikové. Číslo zmydelnění činí 340.

P ř í k l a d 3

Způsobem popsaným v příkladě 1 se může za použití kyseliny eleostearové nebo kyseliny linolové se směsí kyseliny methakrylové, kyseliny krotonové a kyseliny propargylové rovněž vyrobit adukt. Výchozí látky byly použity v následujícím poměru:

a) 300 g kyseliny eleostearové, 85 g kyseliny methakrylové + 90 g kyseliny krotonové + 70 g kyseliny propargylové;

b) 300 g kyseliny linolové, 70 g kyseliny propargylové + 45 g kyseliny krotonové nebo 115 g kyseliny acetylendikarboxylové.

P ř í k l a d 4

810 g kyseliny ze lněného oleje se zahřívá na 130 až 140 °C, doplní 260 g anhydridu kyseliny maleinové a směs se zahřeje na 220 až 260 °C. Toto teplotní rozmezí se udržuje po dobu 2 až 3 hodin. Během této doby probíhá tvorba aduktu. Číslo zmydelnění získaného produktu aduktu je 347.

P ř í k l a d 5

Způsobem popsaným v příkladu 4 se vyrobí adukt anhydridu kyseliny maleinové, přičemž se místo kyseliny ze lněného oleje použijí následující nenasyčené karbonové kyseliny: kyseliny z ricinového oleje, kyseliny ze sójového oleje, kyseliny z talového oleje, kyseliny olejové, průmyslové mastné kyseliny.

P ř í k l a d 6

990 g pryskyřice z jehličnatých stromů se zahřívá na 110 až 160 °C, při této teplotě se přidá 60 g anhydridu kyseliny maleinové, směs se zahřívá dále na 210 až 250 °C a tato teplota se udržuje 2 až 3 hodiny, přičemž probíhá tvorba aduktu. Obsah aduktu anhydridu kyseliny maleinové v získaném produktu činí 20 molárních %, číslo zmydelnění je 229.

P ř í k l a d 7

Pracuje se způsobem popsaným v příkladu 6, s tím rozdílem, že se nepoužije 60 g, nýbrž 90 g anhydridu kyseliny maleinové. Obsah aduktu anhydridu kyseliny maleinové v získaném produktu činí 30 molárních %. Číslo zmydelnění 249.

P ř í k l a d 8

Pracuje se způsobem popsaným v příkladu 6, s tím rozdílem, že se použije 150 g anhydridu kyseliny maleinové. Obsah aduktu anhydridu kyseliny maleinové v získaném produktu činí 50 molárních %, číslo zmydelnění 291.

P ř í k l a d 9

Pracuje se způsobem popsaným v příkladu 6, s tím rozdílem, že se použije 300 g anhydridu kyseliny maleinové. Tímto způsobem získaný produkt obsahuje 100 molárních % aduktu anhydridu kyseliny maleinové.

P ř í k l a d 10

350 g pryskyřice jehličnatých stromů se zahřívá na 140 až 170 °C a při tomto teplotním rozmezí se přidá 35 g kyseliny akonitové. Po přidavku kyseliny se reakční směs zahřívá na 220 až 260 °C a 1 až 3 hodiny se udržuje při této teplotě. Vytvořený adukt má číslo zmydelnění 203.

P ř í k l a d 11

Pracuje se způsobem popsaným v příkladu 8, pouze s tím rozdílem, že se místo 150 g anhydridu kyseliny maleinové přidá 170 g anhydridu kyseliny itakonové nebo 200 g kyseliny citrkonové. Produkt vyrobený s anhydridem kyseliny itakonové má číslo zmydelnění 300 a produkt připravený s kyselinou citrkonovou má číslo zmydelnění 307.

P ř í k l a d 12

Ze sodné soli směsi sestávající z 1 dílu hmot. aduktu kyselin z ricinového oleje podle příkladu 5 a 10 dílů hmot. pryskyřice jehličnatých stromů podle příkladu 8 se přidávkem destilované vody vyrobí 5% roztok.

Do zkumavky o průměru 15 mm opatřené objemovou kalibrací se naváží 500 mg kaolinu a suspenduje v 10 ml destilované vody. K suspenzi se přidají 4 % hmot., počítáno na hmotnost kaolinu shora popsané pryskyřičné směsi. Smáčecím účinkem pryskyřičné směsi se zmenší objem, který usazený kaolin pohltí, ve srovnání s nezpracovanou kontrolní suspenzí o 20 %.

Jestliže se ke zpracované suspenzi přidá 5 % hmot., vztaženo na hmotnost kaolinu, síranu hlinitého ve formě 10% vodného roztoku, pak vznikne hlinitá sůl pryskyřičné směsi a tato způsobí, že se povrch kaolinu stane organofilní (hydrofogní). Účinkem hlinité soli se objem pohlcený usazeným kaolinem zvýší na 600 %.

P ř í k l a d 13

3,04 g aduktu, získaného podle příkladu 7 a 0,34 g aduktu kyseliny z ricinového oleje, připraveného podle příkladu 5 se neutralizuje 0,69 g hydroxidu sodného a roztok se zředí na 100 ml. Obsah účinné látky tohoto roztoku odpovídá 4 % hmot.

Do zkumavky o průměru 15 mm, opatřené objemovou kalibrací se naváží při prvním pokuse 500 mg nezpracovaného hydrofilního asbestu, při druhém pokuse 500 mg asbestu, který byl nejdříve zpracován 4 % hmot., počítáno na jejich hmotnost, popsaného pryskyřičného preparátu, potom 5 % síranu hlinitého, potom byl odfiltrován a konečně usušen. Tímto zpracováním se zmenší, ve srovnání s nezpracovaným hydrofilním asbestem dispergovaným ve stejných prostředích, specifický sedimentační objem suspenze v xylenu na 45 %, v cyklohexanu na 56 %. To ukazuje, že v organických prostředích podstatně klesá adheze a mimořádně se zvyšuje smáčivost, tj. povrch asbestu se stává organofilním.

Jestliže se asbest zpracuje ve vodném prostředí 4 % hmot. pryskyřičného preparátu, tak se zmenší sedimentační objem zpracovávaného asbestu ve srovnání s nezpracovanou suspenzí o 40 %. To ukazuje, že pryskyřičný preparát, použitý sám o sobě, vyvolává hydrofilizační účinek.

P ř í k l a d 14

400 g suché, bělené sulfitové celulózy a 400 g nebělené sulfátové celulózy se změkčuje vždy v 10 litrech destilované vody po dobu 2 hodin a potom se suspenze doplní destilovanou vodou na 22,5 l. Suspenze, vykazující 2 % sušiny, se naplní do laboratorního holandru typu Valley a bez zatížení holandru se 30 minut homogenisují. Potom se při zatížení 6 kg melou dalších 60 minut a potom se zjišťuje stupeň rozemletí suspenze celulózy metodou Schopper-Rieglerovou. 60minutové mletí se opakuje, potom se k suspenzím přidají 4 % hmot., vztaženo na hmotnost celulózy, pryskyřice, získané podle příkladu 13.

Tímto způsobem se zvýší stupeň rozemletí hydrofilní bělené sulfitové celulózy o 5 %, a méně hydrofilní nebělené sulfátové celulózy o 20 %. Toto dokazuje, že pryskyřičný preparát podle vynálezu snižuje odpor celulózy proti mletí.

P ř í k l a d 15

Z 2% suspenze sulfitové celulózy, neobsahující žádné přísady, mleté podle příkladu 14 v holandru se zatížením 6 kg, se oddělí množství odpovídající 2,35 g sušiny a zředí se destilovanou vodou na celkový objem 600 ml. K suspenzi se přidají za míchání 3 % hmot., počítáno na její sušinu, sodné soli aduktu získaného podle příkladu 4 ve formě 400 ml rozto-ku. Suspenze se míchá 15 minut a doplní se 4 % hmot., vztaženo na sušinu celulózy, síranu hlinitého v 500 ml destilované vody.

Míchá se ještě dalších 5 minut, potom se suspenze vnese do Rapid-Köthlenova listové-
ho tvarovače, zředí se na 5 litrů a vyrobí se z ní list s hmotností čtverečního metru
75 g/m². List se suší v listovém sušiči nastaveném na tlak 13 332 Pa a teplotu 100 °C po
dobu 15 minut. Polovina sušeného listu se suší dále z obou stran ještě vždy dvě minuty při
120 °C. Číslo klížení papíru sušeného při 100 °C činí 127, papíru dále sušeného při 120 °C
87.

P ř í k l a d 16

Pracuje se stejným způsobem jako v příkladě 15, pro klížení se ale použije sodné so-
li aduktu pryskyřice jehličnatých stromů podle příkladů 6, 7 a 8. U produktu, klíženého
aduktem podle příkladu 6 se při teplotě sušení 100 °C získalo číslo klížení 12, při teplo-
tě sušení 120 °C číslo klížení 9, zatímco odpovídající hodnoty u produktu klíženého prysky-
řičným aduktem podle příkladu 7 byl 27 a 18, u produktu klíženého aduktem podle příkladu
8 byly 75 a 50.

Podobná mimořádně nízká čísla klížení se získají, když se použijí sodné soli aduktu
podle příkladů 1, 2 a 3.

P ř í k l a d 17

Proces klížení popsaný v příkladě 15 byl proveden se zesílenou pryskyřicí, zmíněnou
v popisné části. Sušení při 100 °C poskytlo číslo klížení 13, při 120 °C 10.

P ř í k l a d 18

Z 1 hmot. dílu aduktu z kyselin ricinového oleje, vyrobeného podle příkladu 5 a z 10
hmot. dílů pryskyřičného aduktu z pryskyřice z jehličnatých stromů, získaného podle pří-
kladu 8 se připraví směs, tato se převede v sodnou sůl a s touto se provede proces klížení
popsaný v příkladě 15. Číslo klížení produktu sušeného při 100 °C činí 10, produktu suše-
ného při 120 °C 7.

P ř í k l a d 19

Ze 2 hmot. dílů aduktu z kyselin ze sójového oleje získaného podle příkladu 5 a z 8
hmot. dílů aduktu pryskyřice jehličnatých stromů, získaného podle příkladu 7 se připraví
směs, tato se převede v sodnou sůl a s touto se provede proces klížení popsaný v příkladě
15. Číslo klížení získané při teplotě sušení 100 °C činí 7, číslo klížení získané při
teplotě 120 °C 5.

P ř í k l a d 20

450 g bělené sulfitové celulózy a 450 g nebělené sulfátové celulózy se namočí od se-
be odděleně do destilované vody. Objem suspenze se doplní na 22,5 l. Tímto způsobem získa-
ná nehomogenní suspenze, vykazující obsah sušiny 2 % hmot., se homogenisuje v laboratorním
holandru typu Valley bez zatížení po dobu 30 minut. Potom se mele po dobu 60 minut při za-
tížení 6 kg a potom se stanoví stupeň rozemletí celulóзовé suspenze metodou Schopper-Rieg-
lerovou.

3,04 g aduktu získaného s anhydridem kyseliny itakonové podle příkladu 11 a 0,34 g aduktu, vyrobeného podle příkladu 1 se neutralizuje 1 g hydroxidu sodného a roztok se doplní do 100 ml. K celulózové suspenzi se před mletím přidají 4 % hmot., vztaženo na sušinu suspenze, směsi pryskyřice. Po 60minutovém mletí je možno konstatovat, že stupeň mletí hydrofilní sulfitové celulózy se zvýšil o 7 %, méně hydrofilní nebělené sulfátové celulózy o 23 %. Toto ukazuje, že pryskyřičná směs podle vynálezu snižuje odpor proti mletí.

Příklad 21

Z aduktu, získaného podle příkladu 3 a z aduktu, vyrobeného podle příkladu 10 se vyrábí v poměru 1:1 směs a tato se převede na sodnou sůl. Se získanou směsí aduktů se provede proces klížení způsobem popsaným v příkladě 15. Číslo klížení činí při 100 °C sušící teploty 9, při 120 °C sušící teploty 7.

Srovnatelně příznivá čísla klížení se získají, jestliže se klížení provede se sodnou solí směsí připravené v poměru 3:7 z produktů podle příkladu 1 a příkladu 11. Namísto srážecího prostředku síranu hlinitého, použitého v příkladě 15, se může ke koagulaci použít také ve vodě rozpustná sůl hořčíku, vápníku, barya nebo chromu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby směsí syntetických pryskyřic, měnících smáčivost, pro nekoherentní a koherentní systémy, vyznačující se tím, že se pryskyřice jehličnatého stromu a nenasycené karboxylové kyseliny a/nebo nenasycené polymerní karboxylové kyseliny nechají zreagovat při teplotách mezi 150 až 250 °C během 2 až 3 hodin s dienofilními monokarboxylovými a/nebo polykarboxylovými kyselinami a/nebo jejich anhydridy v množství vztaženém na použitou pryskyřici nejméně 10 % molárních a vztaženém na použité nenasycené karboxylové kyseliny do 300 % molárních, přičemž vznikne směs aduktů, sestávající z 98 až 50 % z aduktu pryskyřice z jehličnatého stromu a ze 2 až 50 % z aduktu nenasycených karboxylových kyselin, načež se vytvořený adukt zpracuje v molárním poměru 10:1 až 1:1 hydroxidem alkalického kovu nebo hydroxidem amonným a/nebo uhličitánem.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako nenasycené kyseliny, popřípadě polymerní nenasycené karboxylové kyseliny používá kyselina olejová, kyselina linolová, kyselina linolenová, kyselina eleostearová, kyseliny z rostlinných olejů, polymerní kyseliny ze lněného oleje, polymerní kyselina eleostearová, polymerní kyseliny z ricinového oleje, nebo směsi kyselin.

3. Způsob podle bodu 1 a 2, vyznačující se tím, že se jako dienofilní, monokarboxylové, popřípadě dikarboxylové kyseliny, popřípadě jejich anhydridy, používá kyselina akrylová, kyselina metakrylová, kyselina krotonová, kyselina vinyloctová, kyselina angeliková, kyselina propargylová, kyselina citrkonová, kyselina mesakonová, kyselina maleinová, anhydrid kyseliny maleinové, kyselina itakonová, anhydrid kyseliny itakonové, acetylendikarboxylová kyselina, kyselina akonitová nebo směsi těchto kyselin a anhydridů.