

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

**22-99**

(19)

ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **19. 03. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **09.07.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/19627523**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16. 06. 99**  
(Věstník č. 6/99)

(86) PCT číslo: **PCT/EP97/01375**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 98/01621**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

**D 21 H 17/01**  
**D 21 F 1/66**

(71) Přihlášovatel:

ALPHA CALCIT FÜLLSTOFF GMBH KG,  
Köln, DE;

(72) Původce:

Münchow Dieter, Köln, DE;

(74) Zástupce:

Čermák Karel Dr., Národní 32, Praha 1,  
11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob opětovného zhodnocení plniv a  
potěrových pigmentů z výroby papíru,  
lepenky a kartónu**

(57) Anotace:

Způsob opětovného zhodnocení plniv a potěrových pigmentů z výroby papíru, lepenky a kartónu z kalů odpadních vod z lakoven, zařízení pro odstraňování tiskařské černi, vnitrozávodních čističek nebo separačních zařízení a použití takto vznikající pigmentové břečky pro výrobu potěrové hmoty pro papírenský průmysl nebo pro vsázku při výrobě papíru. Kaly z odpadních vod, které obsahují plniva a pigmenty se přivádějí k mísení a následnému mletí na pigmentovou břečku s čerstvým pigmentem nebo čerstvým plnivem jako práškem nebo břečkou, obsahující čerstvý pigment a/nebo čerstvé plnivo.

CZ 22-99 A3

08.01.99

Způsob opětovného zhodnocení plniv a potěrových pigmentů z výroby papíru, lepenky a kartónu

Oblast techniky

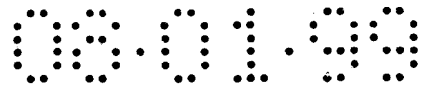
Předmětem vynálezu je způsob opětovného zhodnocení plniv a potěrových pigmentů z výroby papíru, lepenky a kartónu z kalů z odpadních vod z lakoven, zařízení pro odstraňování tiskařské černi, vnitrozávodních čističek nebo separačních zařízení, jakož i použití takto vznikající pigmentové břečky jako plniva pro výrobu papíru nebo jako pigmentové břečky pro výrobu potěrové hmoty pro papírenský průmysl.

Dosavadní stav techniky

Při výrobě papíru se k surovinám, tzn. buničině, dřevu, slámové buničině nebo vláknité pololátce, přidává také pololátka ze starého papíru, plniva a pigmenty, pomocí nichž se má docílit uzavřeného povrchu pro zlepšení vlastností papíru, zejména stupně bělosti, opacity a potiskovatelnosti papíru.

Téměř všechny papíry se opatřují plnivou, která poskytují zejména tiskovým a psacím papírům rovnoměrnou strukturu, lepší měkkost, bělost a omak. Tato plniva, zvaná většinou "popeloviny", neboť při spalovací analýze zbývají jako popel, se buď přidávají do vláknité suspenze, nebo se nanášejí potíráním.

Přírodní tiskové papíry (nepotírané papíry) obsahují

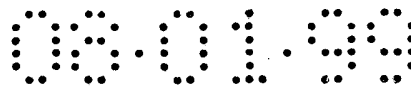


až 35 % hmot. plniv, potírané papíry 20 až 50 % hmot. Množství plniv závisí silně na účelu použití papíru. Silně plněné papíry mají menší pevnost a horší klížitelnost.

Podíl plniv v papírové hmotě leží obvykle mezi 5 až 35 hmot. %, a sestává z primárního pigmentu nebo z recyklovaných potěrových pigmentů, které mohou pocházet ze zbytkových potěrových barev nebo potíraného zmetkového odpadu. Vedle bělosti plniv, která je důležitá pro bíle tónovaný papír, hraje podstatnou roli také velikost zrna, neboť ta ovlivňuje výtěžek plniv a fyzikální vlastnosti papíru, zejména porozitu. Podíl plniv zůstávajících v papíru představuje 20 až 80 % množství, přidávaného do suspenze vláken. Výtěžek závisí jak na druhu plniv, tak také na látkovém složení, stupni mletí, fixaci částic plniva pryskyřicí a síranem hlinitým, hmotnosti papíru, rychlosti papírenského stroje, způsobu odtahování vody a jemnosti síta.

V souladu s jejich spotřebou mají dnes jako plniva a potěrové pigmenty větší význam následující produkty: Kaolin, uhličitan vápenatý, umělé křemičitany a hydroxidy hlinité, oxid titaničitý, saténová běloba, talek a křemičitan vápenatý.

Při zhodnocování starého papíru odpadají plniva a pigmenty jako odpadní produkt zejména v zařízeních pro odstraňování tiskařské černi. Tento odpadní produkt sestává například z 50 % hmot. celulózy, 25 % hmot. kaolinu a 20 % hmot. uhličitanu vápenatého, přičemž se ale mohou vyskytovat také další malé podíly síranu vápenatého, oxidu titaničitého, talku nebo jiných pevných látek, přičemž tyto směsi mohou obsahovat větší nebo méně velké vláknité podíly.



V EP 0 492 121 B1 je popsáno dosavadní zpracování starého papíru takovým způsobem, že se tyto odpadní látky oddělují z procesu jako směs odpadní vody a pevných látek, přičemž vzniká čistý odpadní produkt, který obsahuje asi 50 % podílu pevné látky a ukládá se na deponie. Zde se navrhuje kalovou směs voda-pevná látka intenzivně míchat a následně tuto směs vody a pevné látky hrubě, jemně, popřípadě nejjemněji rozemlít a teprve pak provádět další využití za přídavku příslušných přísad. Navrhuje se použití tohoto materiálu z výchozí látky pro barviva, lepidla, plniva a hydraulická pojiva.

V DE 40 34 054 C1 se navrhuje způsob pro zpětné získávání surovin z mechanických kalů z odpadních vod z papírenského průmyslu. Při tomto způsobu se kal z odpadní vody po oddělení hrubých nečistot nejprve odstředěním zbaví obsahu černých částic a následně se rozdělí frakcionovaným procezením na vlákna, plniva, pigmenty a aglomeráty. Aglomeráty se postříhají a odloží jako odpad, zatímco vlákna, plniva a pigmenty se po případném dalším zpracování přivádějí k cílenému opětovnému použití.

Z EP 0 576 177 A1 je znám způsob opětovného zhodnocení a opětovného využití surovin z kalů z odpadních vod z papírenského průmyslu, který se vyznačuje tím, že se suspenze kalu v prvním kroku způsobu podrobí prvnímu síťovému čištění při poměrně nízké konzistenci, následně se zahustí, zahřeje a prožene se dispergátorem, načež se tento kal znovu použije ve výrobě papíru.

V EP 0 554 285 B1 se uvádí, že všechny způsoby zpětného získávání jsou zaměřeny na odstranění látek

z o sobě málo znečištěného okruhu, neboť opětovné použití takzvaného zachyceného nebo hustého materiálu v procesu výroby papíru nepřipouští vyšší podíl nečistot. V souladu s tím je popsán způsob zpětného získání upotřebitelných vláken a plniv obsažených v kalu z odpadní vody z mechanického čistícího zařízení.

Tento způsob se vyznačuje nastavením definovaného obsahu pevné látky, oddělením podílů hrubých nečistot, oddělením podílů černých částic, frakcionováním jemným procezením dobrého podílu a opětovným zavedením vláknitého podílu a podílu plniv a pigmentů do přípravy surovin papírenského závodu.

V kalech z odpadních vod z lakoven, zařízení pro odstraňování tiskařské černi, vnitrozávodních zařízení nebo separačních zařízení se plniva a potěrové pigmenty často vyskytují v aglomerované formě a s malou bělostí, což omezuje přímé znovupoužití v přípravě surovin, zejména pro potěr.

#### Podstata vynálezu

Úkol vynálezu spočívá v poskytnutí způsobu opětovného zhodnocení papírenských surovin, zejména plniv a potěrových pigmentů, při současné úspoře energetických nákladů a nákladů na suroviny, jakož i dopravních nákladů.

Výše uvedený úkol je podle vynálezu vyřešen způsobem opětovného zhodnocení plniv a potěrových pigmentů z výroby papíru, lepenky a kartónu z kalů z odpadních vod z lakoven, zařízení pro odstraňování tiskařské černi, vnitrozávodních

čističek nebo separačních zařízení, který se vyznačuje tím, že se kaly z odpadních vod obsahující plniva a potěrové pigmenty přivádějí k mísení a následnému mletí na pigmentovou břečku s čerstvým pigmentem nebo čerstvým plnivem jako práškem nebo břečkou, obsahující čerstvý pigment a/nebo čerstvé plnivo.

Pomocí předloženého vynálezu výše uvedeného způsobu se získá definovaná, koncentrovaná pigmentová břečka nebo plnivová břečka, kterou je možno použít jako vsázku ve výrobě papíru, lepenky a kartónu.

Ve výrobě papíru je obvyklé používat plniva a potěrové pigmenty jak jako prášek, tak ve formě koncentrované břečky, vykazující 50 až 80 % hmot. podílu pevné látky. Tato plniva a pigmenty jsou obvykle k dispozici od výrobců s požadovanou bělostí a rozdělením velikosti částic. Jádrem předloženého vynálezu nyní tkví v přivedení pigmentu "základního zrnění", s výhodou jako pevné látky nebo také jako vysoce koncentrované břečky, například s obsahem pevné látky 70 až 85 % hmot. nebo více, například se středním průměrem zrna  $50 \% < 2 \mu\text{m}$  až  $10 \mu\text{m}$ , zejména  $2 \mu\text{m}$  až  $5 \mu\text{m}$ , a mletí ve vodné fázi na místě v planetovém mlýnu na požadovanou bělost a velikost zrna. Tak se výše uvedené kaly z odpadních vod nepřimíchávají k hotovým dodávaným nebo k hotovým připraveným surovinám, nýbrž se nejprve, při přimísení a následném semletí čerstvého pigmentu nebo plniva jako prášku, břečky obsahující čerstvý pigment a/nebo břečky obsahující plnivo melou na požadovanou bělost a jemnost a pak se vsazují jako plnivo nebo potěrový pigment. Uvedená minerální plniva a pigmenty se obvykle melou na požadovanou velikost zrna mokřím nebo suchým způsobem. Při mokřím mletí je přirozeně třeba velkého podílu vody. Podle vynálezu se nyní může část nebo celé množství potřebné vody pro mísení



a následné mletí čerstvého pigmentu nebo plniva jako prášku, břečky obsahující čerstvý pigment a/nebo břečky obsahující čerstvé plnivo nahradit kaly z odpadních vod, které popřípadě obsahují vlákna. Obvykle v kálech z odpadních vod přítomné aglomeráty plniv nebo pigmentů přitom vadí málo, neboť tyto se rozmělní v průběhu procesu mokrého mletí na požadovanou velikost zrna. Další výhody vynálezu spočívají v, proti stavu techniky zvýšené, flexibilitě požadované velikosti zrna, kterou lze získat, v menších dopravních nákladech v důsledku odpadnutí dopravy vody v břečkách na trhu obvyklých, jakož i ve zlepšené stabilitě vyrobené pigmentové břečky samotné.

Při přípravě kalů z odpadních vod se přirozeně požaduje, oddělit a odložit jako odpad podíl hrubých nečistot, který sestává z třísek, zrn písku a jiných nečistot. Takto získaný podsítný materiál sestává z vláken, plniv, pigmentů, jemného písku, černých částic a aglomerátů z plniv a pigmentů nebo pigmentů, vláken a plniv. Plnivy se přitom obvykle rozumí jemné částice používané jako vsázka do papírové hmoty; pigmenty se rozumí jemné částice používané do potěrových barev. Obvykle neupotřebitelné černé částice vykazují velkou variabilitu velikosti zrna. Sestávají hlavně z šedě až černě zbarveného písku, otěru dna, otěru strojů, zuhelnatělých mazacích prostředků, kyselinou atakovaných organických částic, rzi a aglomerovaného prachu nebo jejich směsi. Obvykle je nutné oddělování těchto černých částic pomocí odstředování nebo flotace, jestliže se kaly z odpadních vod mají přivádět do přípravy surovin. Podle vynálezu však není příslušné oddělování černých částic nezbytně nutné, neboť tyto částice se při mletí čerstvých plniv a čerstvých pigmentů zpravidla rozmělnují takovým způsobem, že je stupeň bělosti černými částicemi ovlivněn

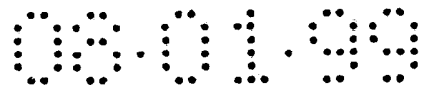
méně silně.

Nicméně je samozřejmé, že oddělování černých částic zejména prostřednictvím odstředování, jako je popsáno například v EP 0 554 285 B1, je také ve smyslu předloženého vynálezu možné pro získání mimořádné kvality plniv nebo pigmentů ve smyslu vynálezu.

Stejně tak je rovněž účelné provádět oddělování vláken, zejména při úpravě kalů z odpadních vod ze zařízení pro odstraňování tiskařské černi, čističek a separačních zařízení. Jako známé způsoby se zde nabízejí vložkování a sedimentace, filtrace, cezení, odstředování jakož i zvláštní chemické způsoby zpracování, jako například oxidace. V tomto případě se obvykle vyskytuje směs různých pigmentů, která obsahuje často kaolin, uhličitán vápenatý a talek. Vložkováním a změnou náboje se při separačních procesech často tvoří aglomeráty. Kaly z odpadních vod s malým obsahem pevné látky jako takové nejsou v souladu s tím použitelné jako surovina.

Pro výrobu potěrových barev je tedy požadováno zvýšení obsahu pevné látky v pigmentové směsi, jakož i zpravidla zvýšení bělosti pomocí způsobu o sobě známého. Rozrušení aglomerátů, které narušují chování potěrové barvy při tečení na noži natíracího stroje, a negativně ovlivňují vlastnosti potěru, je zvláště výhodné. Částice pigmentů a plniv z kalu z odpadní vody, určené k použití jako plnivo nebo pigment, přitom fungují při procesu mletí jako mlecí pomocný prostředek a dispergační pomocný prostředek pro rozrušení aglomerátů. Zároveň funguje při procesu mletí kal z odpadní vody včetně nabitých částic jako dispergační a mlecí pomocný prostředek pro plniva a pigmenty, takže





podle vynálezu mohou být snížena jinak obvyklá množství dispergačních a mlecích pomocných prostředků.

V souladu s tím je podle vynálezu zvláště výhodné, vzít ke smísení a návaznému mletí s čerstvým pigmentem nebo plnivem jako práškem, břečkou obsahující čerstvý pigment a/nebo břečkou obsahující plnivo, kal z odpadní vody s obsahem pevné látky 0,02 až 50 % hmot., zejména 1 až 30 % hmot. Při příliš malé koncentraci je opětovné zhodnocení neekonomické.

V kálech z odpadních vod může poměr plniv a/nebo pigmentů k vláknům kolísat v širokém rozsahu. Zvláště výhodné ve smyslu předloženého vynálezu je použít kaly z odpadních vod s popřípadě obohacenou koncentrací plniv a/nebo pigmentů, která leží v rozmezí 2 až 80 % hmot., zejména 20 až 60 % hmot., vztaženo na pevnou látku. Tak může podíl vláken, resp. podíl plniv a/nebo pigmentů kolísat například od 2 do 98 % hmot., resp. od 98 do 2 % hmot. Také jsou samozřejmě použitelné kaly z odpadních vod bez vláken.

Uvedme nyní příkladně výhodná složení různých kalů z odpadních vod. Odpadní voda z výroby s výhodou zahrnuje 0,5 až 5 % hmot., zejména 2,5 % hmot. materiálových ztrát, při zvláštní spotřebě čerstvé vody 10 až 100 l/kg, zejména 20 l/kg. Hustota materiálu činí s výhodou 0,02 až 0,5, zejména 0,125 % hmot. Zvláště výhodný ve smyslu vynálezu je v odpadní vodě z výroby množstevní poměr vláken k plnivu a/nebo pigmentu od 20 ku 80 % hmot. nebo 80 ku 20 % hmot., zejména vláken k pigmentu v poměru 40 ku 60 % hmot.

Hodnota pH kalů z odpadních vod, které se vyskytují jako odpadní vody z výroby, může kolísat

v širokých mezích. Zvláště výhodně se hodnota pH nastavuje v oblasti 4,5 až 8,5, zejména v neutrální oblasti kolem pH 7.

Podle vynálezu použitelná odpadní voda z lakovny může mít například obsah pevné látky 0,1 až 20 % hmot., zejména 1 % hmot., před srážením, a po srážení 1 až 30 % hmot., zejména 5 % hmot. Hodnota pH může být například v rozmezí 6,5 až 10, s výhodou 7,5, před srážením, a 6,0 až 10,0, s výhodou 7,0, po srážení. Obsah popelovin by měl ležet zejména v oblasti 60 až 95 % hmot., zejména 90 % hmot. Typické složení obsahuje 1 až 90 % hmot., zejména 20 % hmot., kaolinu, 1 až 90 % hmot., zejména 60 % hmot., uhličitanu vápenatého, 0,5 až 50 % hmot., zejména 15 % hmot., talku, a 0,1 až 40 % hmot., zejména 5 % hmot. ostatních látek.

V rámci předloženého vynálezu mohou být jako čerstvý pigment a/nebo čerstvé plnivo použity kaolin, přírodní nebo srážený uhličitan vápenatý, umělé nebo přírodní křemičitany hlinité a hydroxidy hlinité, oxid titaničitý, saténová běloba, dolomit, slída, kovové, zejména hliníkové vločky, bentonit, rutil, hydroxid hořečnatý, sádra, vrstvené silikáty, talek, křemičitan vápenatý jakož i jiné nerosty a horniny.

Výhodněji se čerstvý pigment nebo čerstvé plnivo jako prášek nebo břečka obsahující čerstvý pigment a/nebo čerstvé plnivo v přítomnosti kalů z odpadních vod a popřípadě obvyklých mlecích pomocných prostředků a/nebo dispergačních pomocných prostředků míchá a mele na břečku s obsahem pevné látky 30 až 85 % hmot., zejména 40 až 75 % hmot.

Čerstvé pigmenty nebo čerstvá plniva jako prášek nebo břečka obsahující čerstvý pigment a/nebo čerstvé plnivo se s výhodou melou na rozdělení velikosti zrna

10 až 99 % hmot. částic < 1  $\mu\text{m}$ , zejména  
10 až 95 % hmot. částic < 1  $\mu\text{m}$ ,  
vztaženo vždy na ekvivalentní průměr.

Z EP 0 625 611 A1 jsou známa rozdělení velikosti zrna pro potěrové pigmenty, která se mohou s výhodou nastavit také s pomocí předloženého vynálezu. Tak je zvláště výhodné ve smyslu předloženého vynálezu, když pigmenty mají následující rozdělení velikosti zrna

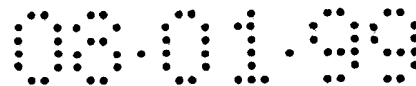
- a) 95 až 100 % hmot. částic < 10  $\mu\text{m}$ ,
- b) 50 až 100 % hmot. částic < 2  $\mu\text{m}$ , zejména 50 až 95 % hmot. částic < 2  $\mu\text{m}$ ,
- c) 27 až 95 % hmot. částic < 1  $\mu\text{m}$ , zejména 27 až 75 % hmot. částic < 1  $\mu\text{m}$ , a
- d) 0,1 až 55 % hmot. částic < 0,2  $\mu\text{m}$ , zejména 0,1 až 35 % hmot. částic < 0,2  $\mu\text{m}$ ,

vztaženo vždy na ekvivalentní průměr částice.

Podle vynálezu je dále možná velká rozmanitost bělosti a rozdělení velikosti zrna, které mohou být řízeny prostřednictvím způsobu a doby trvání mletí. Tak je možné na místě mísit poměrně hrubé plnivo s velkým množstvím kalu z odpadní vody, načež se tato břečka po rozemletí přidává do papírové hmoty. Stejným způsobem je možné na místě přidat malé množství kalu z odpadní vody k jemnému mletí s čerstvým pigmentem, který pak slouží jako potěrový pigment a/nebo plnivo. Výrobce papíru tak není již vázán na předem dané velikosti částic čerstvého pigmentu a/nebo plniv, jakož

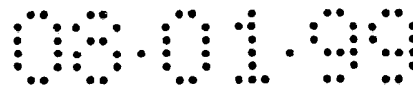
i pigmentových břechek od dodavatelů surovin. Pigmentové břechky výrobců surovin se obvykle charakterizují počtem hmotnostních procent částic menších než  $2 \mu\text{m}$ , například jako typ 95, 90, 75, 60, 50 atd. Výrobce papíru tak je schopen na místě v planetovém zařízení připravovat pigmenty jako břechku odpovídající vždy jeho požadavkům. To umožňuje pružnou a rychlou reakci na kvalitativní a výrobní požadavky, například různých papírenských surovin pro papírovou hmotu, pigmentů nebo břechek pro základní potěr, svrchní potěr a jednoduchý potěr nebo pigmentování samotného, jakož i mísení jinými pigmenty. Především však je tím dosaženo značného snížení dopravních nákladů, neboť se nemusí nutně dopravovat na velké vzdálenosti hotové břechky s vysokým obsahem vody.

Také když se ve smyslu předloženého vynálezu přidávají během mísení a mletí čerstvých pigmentů nebo čerstvých plniv jako prášku nebo břechky, obsahující čerstvý pigment a/nebo čerstvé plnivo spolu s kaly z odpadních vod o sobě známá síťovadla, stabilizační prostředky, mlecí pomocné prostředky a dispergační pomocné prostředky, jak je známo například z EP 0 625 611 A1, přece je podle vynálezu proti stavu techniky zřetelně sníženo jejich potřebné množství. Za prvé obsahují jisté množství jmenovaných prostředků již kaly z odpadních vod. Za druhé, na základě možnosti přímého mletí na místě, není nutno zesítovací, stabilizační, mlecí a dispergační pomocné prostředky přidávat v obvyklých množstvích, neboť časová prodleva mezi výrobou břechky a jejím použitím se může silně zkrátit. Další výhodou používání malých množství pomocných prostředků je zlepšená retence pigmentu při výrobě papíru, neboť větší množství mají negativní vliv na retenci.



Způsob podle vynálezu se hodí zejména pro zpracování odpadních kalů sestávajících z plniv a vláknin, nebo dílčích proudů suspenze vlákniny ze papírenského zpracování starého papíru a recyklace papírenských zmetků, zejména při zpracování starého papíru ze stupně odpopelování, kde se klade velký důraz zejména na separaci plniv a pigmentů podle druhu a podle velikosti zrna, pro jejich zhodnocení opětovným použitím, čímž je využita vložená energie a hodnota.

Břečky potěrových pigmentů, které lze získat pomocí předloženého vynálezu, lze použít zvláště výhodně v papírenském průmyslu, zejména pro výrobu potěrové barvy pro potěr papíru nebo do papírové hmoty. Zvláště výhodné je použití pro výrobu potěrové pigmentové břečky pro ofsetový papír. Kromě toho se břečky podle vynálezu hodí také pro výrobu potěrové hmoty pro lehké, potírané papíry, zejména také při vysoké rychlosti nanášení, jakož i pro výrobu svitkového ofsetového papíru, zejména pro výrobu lehkých potíraných svitkových ofsetových papírů, potírání kartónu a speciálního papíru, jako například etiket, tapet, silikonového papíru, samopropisovacího papíru, jakož i pro přimíchávání při výrobě hlubotiskových papírů. V tomto smyslu jsou břečky potěrových pigmentů, získané podle vynálezu, zejména použitelné pro archový ofset, zejména pro archový ofset-jednoduchý potěr, archový ofset-dvojitý potěr (základní potěr a svrchní potěr), pro rotačkový ofset, zejména pro LWC-rotačkový ofset-jednoduchý potěr, rotačkový ofset-dvojitý potěr (základní potěr a svrchní potěr), pro hlubotisk, zejména pro LWC-hlubotiskový tisk-jednoduchý potěr, hlubotisk-dvojitý potěr (základní potěr a svrchní potěr), v kartónu, zejména pro kartón-dvojitý potěr (základní potěr a svrchní potěr), a pro speciální papíry,



zejména pro etikety a flexibilní obaly.

~~Způsob nabízí možnost, přidávat pigmentové břechky vyrobené podle vynálezu beze ztrát kvality vyrobených surových papírů, potěrů a zejména finální kvality.~~

### Příklady provedení vynálezu

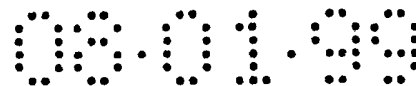
Dále bude uvedeno několik potěrových receptur, které lze získat za pomoci předloženého vynálezu (všechny údaje jsou vypočteny v hmotnostních dílech (sušina/účinná látka)).

#### 1. Archový ofset

##### 1.1 Archový ofset-jednoduchý potěr

- 70 hmot. dílů komerčně dostupného  $\text{CaCO}_3$  (typ 90)
- 30 hmot. dílů komerčně dostupného kaolinu (jemný, např. US č. 1)
- 11 hmot. dílů komerčně dostupného latexu (akrylát)
- 0,6 hmot. dílů komerčně dostupné karboxymethylcelulózy (CMC)
- 0,8 hmot. dílů komerčně dostupného tvrdidla (močovino-formaldehydová, melamino-formaldehydová nebo epoxidová pryskyřice)
- 0,5 hmot. dílů komerčně dostupného zesvětlovače (volitel.)
- 0,5 hmot. dílů komerčně dostupného stearátu vápenatého

Obsah pevné látky:	64 %
Viskozita (Brookfield, 100/min):	1200 mPas
Hodnota pH:	8,5



## 1.2 Archový ofset-dvojitý potěr

### 1.2.1 Archový ofset-základní potěr

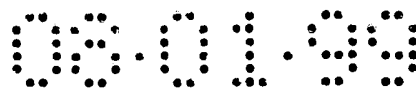
- 100 hmot. dílů komerčně dostupného CaCO<sub>3</sub> (typ 60 nebo 75)
- 10 hmot. dílů komerčně dostupného latexu
- 4 hmot. díly komerčně dostupného škrobu (přírodního, oxidovaného, kukuřičného nebo bramborového)
- 0,8 hmot. dílů komerčně dostupného tvrdidla (močovino-formaldehydová, melamino-formaldehydová nebo epoxidová pryskyřice)
- 0,5 hmot. dílů komerčně dostupného zesvětlovače (volitel.)

Obsah pevné látky:	66 %
Viskozita (Brookfield, 100/min):	1100 mPas
Hodnota pH:	9,0

### 1.2.2 Archový ofset-svrchní potěr

- 70 hmot. dílů komerčně dostupného CaCO<sub>3</sub> (typ 90)
- 30 hmot. dílů komerčně dostupného kaolinu (jemný, např. US č. 1)
- 10 hmot. dílů komerčně dostupného latexu (akrylát)
- 0,6 hmot. dílů komerčně dostupné (CMC)
- 0,8 hmot. dílů komerčně dostupného tvrdidla (močovino-formaldehydová, melamino-formaldehydová nebo epoxidová pryskyřice)
- 0,5 hmot. dílů komerčně dostupného zesvětlovače (volitel.)
- 0,7 hmot. dílů komerčně dostupného stearátu vápenatého

Obsah pevné látky:	64 %
Viskozita (Brookfield, 100/min):	1200 mPas
Hodnota pH:	8,5



## 2. Rotačkový ofset

### 2.1 LWC-Rotačkový ofset-jednoduchý potěr

50 hmot. dílů komerčně dostupného  $\text{CaCO}_3$  (typ 90)

50 hmot. dílů komerčně dostupného kaolinu (jemný, angl. kaolin)

2 hmot. díly komerčně dostupného škrobu (přírodního, oxidovaného, kukuřičného nebo bramborového)

12 hmot. dílů komerčně dostupného latexu (XSB)

0,8 hmot. dílů komerčně dostupného tvrdidla (močovino-formaldehydová, melamino-formaldehydová nebo epoxidová pryskyřice)

0,7 hmot. dílů komerčně dostupného zesvětlovače (volitel.)

0,5 hmot. dílů komerčně dostupného stearátu vápenatého

Obsah pevné látky: 62 %

Viskozita (Brookfield, 100/min): 1400 mPas

bHodnota pH: 8,5

### 2.2 Rotačkový ofset-dvojitý potěr

#### 2.2.1 Rotačkový ofset-základní potěr

100 hmot. dílů komerčně dostupného  $\text{CaCO}_3$  (typ 60 nebo 75)

4 hmot. díly komerčně dostupného škrobu (přírodního, oxidovaného, kukuřičného nebo bramborového)

12 hmot. dílů komerčně dostupného latexu (XSB)

0,8 hmot. dílů komerčně dostupného tvrdidla (močovino-formaldehydová, melamino-formaldehydová nebo epoxidová pryskyřice)



0,5 hmot. dílů komerčně dostupného zesvětlovače (volitel.)

Obsah pevné látky: 66 %  
Viskozita (Brookfield, 100/min): 1200 mPas  
Hodnota pH: 9,0

### 2.2.2 Rotačkový ofset-svrchní potěr

60 hmot. dílů komerčně dostupného CaCO<sub>3</sub> (typ 95)

40 hmot. dílů komerčně dostupného kaolinu (jemný, angl. kaolin)

10 hmot. dílů komerčně dostupného latexu (XSB)

0,6 hmot. dílů komerčně dostupné CMC

0,8 hmot. dílů komerčně dostupného tvrdidla (močovino-formaldehydová, melamino-formaldehydová nebo epoxidová pryskyřice)

0,5 hmot. dílů komerčně dostupného zesvětlovače (volitel.)

0,5 hmot. dílů komerčně dostupného stearátu vápenatého

Obsah pevné látky: 64 %  
Viskozita (Brookfield, 100/min): 1200 mPas  
Hodnota pH: 8,5

## 3. Hlubotisk

### 3.1 LWC-Hlubotisk-jednoduchý potěr

70 hmot. dílů komerčně dostupného kaolinu (jemný, angl. kaolin)

30 hmot. dílů komerčně dostupného talku

5,0 hmot. dílů komerčně dostupného latexu (Akrylát bez pojiva)

0,2 hmot. dílu komerčně dostupného zahušťovače (synt.)  
1,0 hmot. dílů komerčně dostupného stearátu vápenatého

---

Obsah pevné látky:	58 %
Viskozita (Brookfield, 100/min):	1200 mPas
Hodnota pH:	8,5

### 3.2 Hlubotisk-dvojitý potěr

#### 3.2.1 Hlubotisk-základní potěr

100 hmot. dílů komerčně dostupného CaCO<sub>3</sub> (typ 75)  
6,0 hmot. dílů komerčně dostupného latexu (Akrylát bez pojiva)  
0,3 hmot. dílu komerčně dostupného zahušťovače (synt.)  
0,5 hmot. dílů komerčně dostupného stearátu vápenatého

Obsah pevné látky:	66 %
Viskozita (Brookfield, 100/min):	1200 mPas
Hodnota pH:	9,0

#### 3.2.2. Hlubotisk-svrchní potěr

85 hmot. dílů komerčně dostupného kaolinu (angl. kaolin)  
15 hmot. dílů komerčně dostupného kaolinu (kalcinovaný kaolin)  
5,0 hmot. dílů komerčně dostupného latexu (akrylát bez pojiva)  
0,2 hmot. dílu komerčně dostupného zahušťovače (synt.)  
0,8 hmot. dílů komerčně dostupného stearátu vápenatého

Obsah pevné látky:	57 %
--------------------	------

Viskozita (Brookfield, 100/min): 1200 mPas  
Hodnota pH: 8,5

#### 4. Kartón

##### 4.1 Kartón-dvojitý potěr

###### 4.1.1 Kartón-základní potěr

100 hmot. dílů komerčně dostupného CaCO<sub>3</sub> (typ 75)  
3 hmot. dílů komerčně dostupného škrobu (přírodní, oxidovaný, kukuřičný nebo bramborový škrob)  
14 hmot. dílů komerčně dostupného latexu (XSB)  
0,8 hmot. dílů komerčně dostupného tvrdidla (močovino-formaldehydová, melamino-formaldehydová nebo epoxidová pryskyřice)  
0,5 hmot. dílu komerčně dostupného zesvětlovače (volitel.)

Obsah pevné látky: 66 %  
Viskozita (Brookfield, 100/min): 1000 mPas  
Hodnota pH: 9,0

###### 4.1.2. Kartón-svrchní potěr

50 hmot. dílů komerčně dostupného CaCO<sub>3</sub> (typ 90)  
50 hmot. dílů komerčně dostupného kaolinu (jemný, angl. kaolin)  
13 hmot. dílů komerčně dostupného latexu (akrylát)  
2 hmot. dílu komerčně dostupného spojiva (akrylát)  
0,8 hmot. dílů komerčně dostupného tvrdidla (močovino-formaldehydová, melamino-formaldehydová nebo epoxidová pryskyřice)



0,6 hmot. dílů komerčně dostupného stearátu vápenatého

Obsah pevné látky:	60 %
Viskozita (Brookfield, 100/min):	1200 mPas
Hodnota pH:	8,5

### Speciální papír

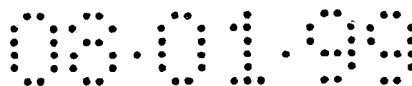
#### 5.1 Etikety

70 hmot. dílů komerčně dostupného kaolinu (normální, angl. kaolin)  
10 hmot. dílů komerčně dostupného TiO<sub>2</sub> (Rutil)  
20 hmot. dílů komerčně dostupného CaCO<sub>3</sub> (typ 90)  
16 hmot. dílů komerčně dostupného latexu (XSB)  
0,5 hmot. dílů komerčně dostupného tvrdidla (EH) (močovino-formaldehydová, melamino-formaldehydová nebo epoxidová pryskyřice)  
0,6 hmot. dílů komerčně dostupného stearátu vápenatého

Obsah pevné látky:	60 %
Viskozita (Brookfield, 100/min):	1200 mPas
Hodnota pH:	8,5

#### 5.2 Flexibilní obal

80 hmot. dílů komerčně dostupného kaolinu (normální, angl. kaolin)  
20 hmot. dílů komerčně dostupného CaCO<sub>3</sub> (typ 90)  
14 hmot. dílů komerčně dostupného latexu (Akrylát)  
0,8 hmot. dílů komerčně dostupné CMC  
0,5 hmot. dílů komerčně dostupného tvrdidla (EH) (močovino-formaldehydová, melamino-formaldehydová nebo epoxidová



pryskyřice)

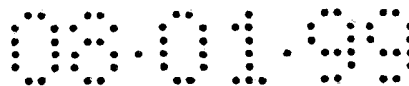
0,6 hmot. dílu komerčně dostupného zesvětlovače (volitel.)

~~1,0 hmot. dílu komerčně dostupného stearátu vápenatého~~

Obsah pevné látky:	58 %
Viskozita (Brookfield, 100/min):	1200 mPas
Hodnota pH:	8,5

Provádění způsobu podle vynálezu v obvyklé papírně lze popsat následovně:

Sila libovolné velikosti, například 50 až 1000 m<sup>3</sup>, slouží ke skladování suchých plniv a pigmentů jednotné popřípadě rozdílné základní zrnitosti, např. uhličitanu vápenatého. Prostřednictvím dávkovacího zařízení se zajišťuje vynášení práškových plniv a/nebo pigmentů navazující dopravou, popřípadě k dennímu zásobníku (zásobníkům), popř. s čistícími zařízeními. Dávkovací zařízení pro prášek/prášky, popřípadě řízená pamětovým programovatelným ovládacím zařízením (SPS, Speicherprogrammierbare Steuerung) s elektronicky integrovanými recepty, určují gravimetricky a/nebo volumetricky množství složek, která je třeba smísit s vodou, čerstvou vodou nebo vodou v okruhu papírny. Podle vynálezu se místo čerstvé vody nebo vody z okruhu přivádí částečně nebo úplně kal z odpadní vody s obsahem pevné látky zejména 0,02 až 50 hmot. %, popř. při přídavku vody při vyšší koncentraci kalu z odpadní vody. V souladu s tím jsou dále zapotřebí zásobníky pro skladování kalu z odpadní vody, a dávkovací zařízení pro kal z odpadní vody, která gravimetricky nebo volumetricky určují přidávané množství. Kromě toho jsou zapotřebí zásobníky pro směs čerstvého pigmentu nebo čerstvého plniva jako prášku nebo břečky



obsahující čerstvý pigment a/nebo plnivo a kal z odpadní vody/vodu, popřípadě mlecí pomocné prostředky a dispergační ~~pomocné prostředky nebo jiné pomocné prostředky~~. Pro dispergaci a úpravu stability jsou potřebná dispergační zařízení (disolver) nebo jiná míchací zařízení.

Semletí čerstvých pigmentů a/nebo čerstvých plniv jako prášku nebo břečky obsahující čerstvý pigment a/nebo plnivo s kaly z odpadních vod se může podle vynálezu provádět v obvyklých míchacích kulových mlýnech s obsahem například 700 až 5000 l nebo více. Používá se mlecích médií, s výhodou mlecích koulí, zejména s průměrem 1 až 4 mm.

Pro úpravu kalů z odpadních vod se obvykle používají síta, s výhodou rámová síta pro oddělení znečištění (zlomků koulí, separačních materiálů, rzi atd.). Laserová měřicí zařízení slouží k určení a řízení jemnosti mletí během procesu mletí a k počítačovému řízení kulového mlýnu míchacího zařízení. Popřípadě jsou zapotřebí další dávkovací vstřikovací zařízení pro přidávání dispergačních a mlecích pomocných prostředků do míchacího kulového mlýnu. Po vynášení pigmentové břečky je popřípadě zapotřebí síta pro další dělení škodlivých látek s velikostí větší než 20  $\mu\text{m}$ . Používaný čerstvý pigmentový a/nebo plnivový materiál, zejména používaný prášek uhličitanu vápenatého, vykazuje v suché formě stupeň bělosti podle DIN 53163 více než 90 %, zejména více než 95 % při jemnosti  $d_{97} \leq 25 \mu\text{m}$ , jemnost ne větší než  $d_{97} \leq 100 \mu\text{m}$ , čistotu uhličitanu  $\geq 98 \%$ , podíl  $\text{SiO}_2 \leq 1,0$ , zejména  $\leq 0,2 \%$ .

Proměnlivé podíly například uhličitanu, smíchaného s kalem z odpadní vody, se melou na břečku, která má obsah pevné látky, který se může nastavit na použitelnou potěrovou

barvu. Obsah pevné látky je nastavitelný také vyšší, když se pigmentová břečka má déle skladovat. Jemnost břečky se určuje zejména prostřednictvím doby zdržení a/nebo dodané energie během výroby v míchacím kulovém mlýnu.

Stupeň bělosti pigmentové břečky je dán mezi jiným poměrem čerstvého pigmentu ke kalu z odpadní vody a zejména typem použitého čerstvého pigmentu.

Jedno provedení složení kalu z odpadní vody, které může být použito podle vynálezu, je uvedeno v následující tabulce 1:

Tabulka 1

MgO	%	2,15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	24,38
SiO <sub>2</sub>	%	29,84
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0,81
CaO	%	27,26
TiO <sub>2</sub>	%	0,20
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	<0,01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0,01
MnO	%	0,01
Na <sub>2</sub> O	%	0,29
K <sub>2</sub> O	%	0,82
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0,54
SO <sub>4</sub>	%	0,14
Cl	%	0,01
NiO	%	<0,01
CuO	%	0,02
ZnO	%	0,01
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	<0,01
SrO	%	0,02
ZrO <sub>2</sub>	%	0,01
PbO	%	0,02
BaO	%	0,06
Ztráty žíháním	%	13,40
Celkem	%	100,00



Kal z odpadní vody se složením uvedeným v tabulce 1 byl vysušen, a byla měřena jeho jemnost a barevnost.

Zjištěné hodnoty jsou:

Jemnost: (Cilas 850)

Hodnota  $D_{50} = 15,0 \mu\text{m}$

Hodnota  $D_{3,2} = 1,0 \mu\text{m}$

Stupeň bělosti:

(Světlost  $R_Y$ ,  $C/2^\circ$  DIN 53163)

Hodnota  $R_Y = 84,1$

Žlutost:  $(C/2^\circ) = -5,6$

Obsah vody kalu z odpadní vody činí 19,5 %. Hodnota pH byla měřena v 10% roztoku a činila 6,8. Část vysušeného kalu z odpadní vody byla zahřívána po dobu 2 hodin na 450 °C. Ztráty žíháním (organické podíly) činily 13,4 %.

V laboratorním měřítku byl kal z odpadní vody postupně rozplaven na 40 % hmot. a rozemlet ve mlýnu se 60 % hmot. čerstvého pigmentu Calcicell<sup>R</sup>, přírodním krystalickým uhličitanem vápenatým (rozmezí velikosti zrna 0 - 20  $\mu\text{m}$ , hodnota  $D_{50} = 5,5 \mu\text{m}$ , stupeň bělosti  $C/2^\circ$  DIN 53163 =  $\pm 1$ ).

Poté byla měřena jemnost a barevná hodnota mletého a vysušeného produktu.

Zjištěné hodnoty jsou:

08.01.99

Jemnost: (Cilas 850)

Hodnota  $D_{50} = 9,2 \mu\text{m}$

~~Hodnota  $D_9 = 1,0 \mu\text{m}$~~

Stupeň bělosti (Světlost  $R_Y$ ,  $C/2^\circ$  DIN 53163) po  
semletí činil:

Hodnota  $R_Y = 92,0$

Žlutost:  $(C/2^\circ) = -2,6$

(Všechny uvedené znaky jemnosti byly stanoveny prostřednictvím sedimentační analýzy pomocí přístroje Cilas 850 firmy Cilas, Francie. Dispergace vzorku v alkoholu byla prováděna prostřednictvím rychlomíchačky a ultrazvukem.)

03.01.99

P A T E N T O V É   N Á R O K Y

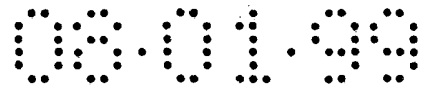
1. Způsob opětovného zhodnocení plniv a potěrových pigmentů z výroby papíru, lepenky a kartónu z kalů z odpadních vod z lakoven, zařízení pro odstraňování tiskařské černi, vnitrozávodních čističek nebo separačních zařízení, **vyznačující se tím**, že se kaly z odpadních vod obsahující plniva a pigmenty přivádějí k mísení a následnému semletí na pigmentovou břečku s čerstvým pigmentem nebo čerstvým plnivem jako práškem nebo břečkou, obsahující čerstvý pigment a/nebo čerstvé plnivo.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se použijí kaly z odpadních vod, které mají poměr vláknitého podílu ku podílu plniva a/nebo pigmentu 2 až 98 % hmot. ku 98 až 2 % hmot.

3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se kaly z odpadních vod ze zařízení pro odstraňování tiskařské černi, vnitrozávodních čističek a separačních zařízení, podrobí oddělování vláken.

4. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že se oddělování vláken provádí vložkováním a sedimentací, filtrací, cezením, odstředováním a/nebo chemickým zpracováním, zejména oxidací.

5. Způsob podle jednoho nebo více nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že se použijí kaly z odpadních vod s obsahem pevné látky 0,02 až 50 % hmot., zejména 1 až



30 % hmot.

6. Způsob podle jednoho nebo více nároků 1 až 5, vyznačující se tím, že se použijí kaly z odpadních vod s koncentrací plniv a/nebo potěrových pigmentů v množství 2 až 80 % hmot., zejména 20 až 60 % hmot., vztaženo na pevnou látku.

7. Způsob podle jednoho nebo více nároků 1 až 6, vyznačující se tím, že jako čerstvý pigment a/nebo čerstvé plnivo se použije kaolin, přírodní nebo srážený uhličitan vápenatý, umělé nebo přírodní křemičitany hlinité a hydroxidy hlinité, oxid titaničitý, saténová běloba, dolomit, slída, kovové, zejména hliníkové vločky, bentonit, rutil, hydroxid hořečnatý, sádra, vrstvené silikáty, talek, křemičitan vápenatý jakož i jiné nerosty a horniny.

8. Způsob podle jednoho nebo více nároků 1 až 7, vyznačující se tím, že se čerstvý pigment nebo čerstvé plnivo jako prášek nebo břečka obsahující čerstvý pigment a/nebo čerstvé plnivo v přítomnosti kalů z odpadních vod a popřípadě obvyklých mlecích pomocných prostředků a/nebo dispergačních pomocných prostředků míchá a mele na břečku s obsahem pevné látky 30 až 85 % hmot., zejména 40 až 75 % hmot.

9. Způsob podle jednoho nebo více nároků 1 až 8, vyznačující se tím, že čerstvé pigmenty nebo plniva jako prášek nebo břečka obsahující čerstvý pigment a/nebo čerstvé plnivo se melou na rozdělání velikosti zrna  
10 až 99 % hmot. částic < 1  $\mu$ m, zejména  
10 až 95 % hmot. částic < 1  $\mu$ m,  
vztaženo vždy na ekvivalentní průměr.

08.01.99

10. Způsob podle jednoho nebo více nároků 1 až 8, vyznačující se tím, že čerstvé pigmenty nebo plniva jako prášek nebo břečka obsahující čerstvý pigment a/nebo čerstvé plnivo na rozdělení velikosti zrna

- a) 95 až 100 % hmot. částic < 10  $\mu\text{m}$ ,
- b) 50 až 100 % hmot. částic < 2  $\mu\text{m}$ , zejména 50 až 95 % hmot. částic < 2  $\mu\text{m}$ ,
- c) 27 až 95 % hmot. částic < 1  $\mu\text{m}$ , zejména 27 až 75 % hmot. částic < 1  $\mu\text{m}$ , a
- d) 0,1 až 55 % hmot. částic < 0,2  $\mu\text{m}$ , zejména 0,1 až 35 % hmot. částic < 0,2  $\mu\text{m}$ ,

vztaženo vždy na ekvivalentní průměr částice.

11. Způsob podle jednoho nebo více nároků 1 až 10, vyznačující se tím, že se stupeň bělosti pigmentové břečky nastavuje prostřednictvím množstevního poměru mletého a nemletého čerstvého pigmentu nebo čerstvého plniva jako prášku nebo břečky obsahující čerstvý pigment nebo plnivo ke kalu z odpadní vody.

12. Způsob podle jednoho nebo více nároků 1 až 11, vyznačující se tím, že se stupeň bělosti pigmentové břečky nastavuje prostřednictvím volby chemické čistoty, zejména stupně bělosti a/nebo hodnoty žlutosti čerstvého pigmentu nebo čerstvého plniva jako prášku nebo břečky obsahující čerstvý pigment nebo plnivo.

13. Použití pigmentové břečky podle jednoho nebo více předcházejících nároků pro výrobu potěrové hmoty pro papírenský průmysl, zejména potěrových hmot pro různé segmenty, například papír pro archový ofset, rotačkový ofset, hlubotisk, kartón a pro speciální papíry.

000199

14. Použití podle nároku 13 pro výrobu obvyklých potěrových hmot částečnou nebo úplnou náhradou potěrových pigmentů.

15. Použití pigmentové břečky podle jednoho nebo více nároků 1 až 11 pro hromadné použití při výrobě papíru.