

15 marca 1932 r.

D21d 3/002

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 15412.

Kl. 55 c 3.

Raffold International Corporation *)
(Andover, Massachusetts, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób wytwarzania papieru, utrwalonego zapomocą zasadowych środków wiążących.

Zgłoszono 2 maja 1931 r.

Udzielono 16 stycznia 1932 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy udoskonalenia sposobu wytwarzania papieru, utrwalonego zapomocą zasadowych środków wiążących, to jest zasadowych środków wypełniających.

Dotychczas wyrabiano niewielką tylko ilość papieru przeważnie nieklejonego, z zastosowaniem zasadowych środków wiążących np. bibułkę papierosową, tak zwany papier chiński i t. d. Gdy probowano jednak zastosować zasadowe środki wypełniające czyli wiążące przy wyrabianiu pa-

pieru nieklejonego np. papieru na książki lub wydawnictwa periodyczne, wytwarzanego w olbrzymich ilościach na szybkobieżnych współczesnych maszynach papierniczych, to w wielu przypadkach natrafiono na trudności, ujawniające się zwłaszcza w pogorszeniu się pracy maszyny papierniczej, powodowanem przez zaklejanie się oczek bębna sitowego, nadmierne burzenie się i wytwarzanie się pęcherzy, przyklejanie się do walców maszyny i t. d. Szczególnie ciężkimi okazały się warunki pracy wtedy, gdy

*) Właścicielka patentu oświadczyła, że wynalazcą jest Harold Robert Rafton.

próbowano zastosować zasadowe środki wiążące przy przerabianiu starego papieru, np. starego papieru z wywabioną zeń farbą drukarską. Wskutek trudności powyższych zastosowanie zasadowych środków wiążących przy wytwarzaniu papieru nieklejonego było znacznie ograniczone, jak zaznaczono powyżej, a środki te nie znalazły szerszego rozpowszechnienia w przemyśle papierniczym.

Aczkolwiek w literaturze fachowej podawano pewne wzmianki, dotyczące używania zasadowych środków wiążących przy wytwarzaniu papieru klejonego, to w przemyśle papierniczym oddawna znano już tę okoliczność, że dotychczas nie było zadowalającego sposobu praktycznego zastosowania tych środków. Wyjątek stanowi niedawno wynaleziony sposób, stanowiący przedmiot patentu Nr 14021. Wiadomo powszechnie, że znany i stosowany zwykle środek utrwalający, mianowicie kalafonja, osadzona ałunem, nie nadaje się do tego celu, ponieważ w masie papierowej zasadowy środek wiążący rozkłada wprowadzony nadmiar ałunu, niezbędny do glansowania papieru, oraz działa na osadzoną ałunem kalafonję, ponieważ osad ten posiada zwykle odczyn kwaśny. Przebieg utrwalań i klejenia papieru zostaje w ten sposób znacznie pogorszony, a w pewnych przypadkach nawet uniemożliwiony, ponieważ otrzymywana mieszanina włókien wykazuje odczyn zasadowy.

Doświadczenie wykazało, że przyczynę wadliwego przebiegu wyrobu papieru zarówno klejonego jak i nieklejonego stanowi przeważnie w pewnych przypadkach ta okoliczność, że mieszanina włókien nie posiada odczynu kwaśnego, ani nawet obojętnego.

Szybkość zubożniania kwasowości czyli odczynu kwaśnego zapomocą zasadowego środka wiążącego zależy, jak wykazało doświadczenie, zarówno od długości okresu

czasu, w ciągu którego zasadowy środek wiążący styka się z kwaśnym składnikiem lub kwaśnymi składnikami mieszaniny włókien masy papierowej, jak i od dokładnego zmieszania tych czynników ze sobą. Jeżeli np. zasadowy środek wiążący zostaje zmieszany w mieszarce z ałunem lub osadem kalafonji zapomocą ałunu, przyczem koncentracja masy papierowej odpowiada zawartości około 5% ciał stałych, to kwasowość masy zmniejsza się gwałtownie tak, iż osiąga się wreszcie odczyn zasadowy. Jeżeli zaś w tychże samych warunkach zmieszania, zawartość ciał stałych w masie papierowej jest znacznie mniejsza od 5%, to jak wykazało doświadczenie, osiąga się tenże wynik ostateczny, lecz znacznie wolniej.

Wynalazek niniejszy polega wobec powyższego na dodawaniu zasadowego środka wiążącego lub czynnika kwaśnego (np. ałunu) lub obu naraz do mieszaniny włókien masy papierowej w warunkach sprzyjających zmniejszeniu okresu czasu wzajemnego reagowania na siebie tych składników lub zmniejszeniu dokładności ich zmieszania, względnie zmniejszenia obu tych czynników jednocześnie. W ten sposób zetknięcie się tych składników ze sobą czyni się mniej szkodliwym, niż w razie zmieszania zasadowego środka wiążącego z kwaśnymi składnikami masy papierowej w mieszarce przed przepuszczeniem masy przez wstępną skrzynkę maszyny papierniczej.

Jeżeli bliskie stykanie się zasadowego środka wiążącego ze składnikami mieszaniny włókien masy papierowej zostanie znacznie utrudnione, np. przez rozcieńczenie, to można osiągnąć pożądaný wynik w postaci kwaśnego lub ostatecznie obojętnego odczynu masy i utrzymywać go nawet w ciągu dłuższego okresu czasu, co najmniej wystarczającego do przepuszczenia masy przez maszynę, przerabiającą masę tę na pasmo masy papierowej. Aczkolwiek moż-

na przyjąć w praktyce, że rozpuszczalne zasady i rozpuszczalne kwasy działają na siebie w roztworze momentalnie, to powyższe wyniki można objaśnić niewątpliwie, że reakcja zasadowego środka wiążącego, będącego zasadniczo czynnikiem nierozpuszczalnym, na kwaśne składniki masy papierowej wymaga znacznie dłuższego okresu czasu. Wskutek tego kwaśne składniki te mogą chwilowo znajdować się w pewnym nadmiarze w cieczy, otaczającej cząstki zasadowego środka wiążącego. Jeżeli kwaśny składnik masy stanowi osad kałafonji, strącany zapomocą alunu, to osad ten również jest nierozpuszczalnym składnikiem, wobec czego będzie reagował na zasadowy środek wiążący jeszcze wolniej, niż to miałoby miejsce w razie zastosowania rozpuszczalnego składnika kwaśnego np. alunu.

Jest oczywiste, że wszelkie zabiegi, które będą miały na celu zmniejszenie szybkości reakcji pomiędzy składnikami kwaśnymi masy i zasadowym środkiem wiążącym, będą sprzyjały osiągnięciu pożądaných wyników. Najważniejszymi zabiegami pod tym względem są: skrócenie okresu czasu stykania się kwaśnych składników masy z zasadowym środkiem wiążącym oraz zmniejszenie bliskości tego stykania się przez rozcieńczenie oraz zmniejszenie szybkości, a więc i dokładności zmieszania tych składników ze sobą.

Używane w opisie niniejszym określenie „zjawisko kwaśnego lub co najmniej obojętnego odczynu masy” oznacza, że ciecz, w której ciała stałe mieszaniny włókien masy papierowej znajdują się w stanie zawiesiny, posiada odczyn kwaśny lub obojętny, lub też posiadała odczyn kwaśny lub obojętny bardzo niedługo przed dodaniem środka wiążącego, względnie że składnik kwaśny został dodany do cieczy tej niedługo przed dodaniem do niej tego zasadowego środka wiążącego.

Z powyższego opisu i rozważania wynika, że cechą znamioną wynalazku niniejszego stanowi chwilowa obecność lub wynik chwilowej obecności składnika kwaśnego w mieszaninie włóknistej masy papierowej, zawierającej znaczny nadmiar (obliczony stechiometrycznie) zasadowego środka wiążącego. Powyższy wynik może być osiągnięty przez takie dobranie warunków reakcji, aby zmniejszyć długość okresu czasu stykania się ze sobą w mieszaninie składników, które nie mogą znajdować się obok siebie w stanie równowagi chemicznej lub zmniejszyć bliskość stykania się tych składników lub też zmniejszyć oba te czynniki jednocześnie.

Zastosowanie wynalazku niniejszego umożliwia przerabianie nieklejonego zasadniczo papieru, utrwalanego zapomocą zasadowego środka wiążącego, w taki sposób, aby uniknąć wszelkich trudności i niedokładności w pracy maszyny papierniczej, a oprócz tego przerabianie klejonego papieru w taki sposób, aby otrzymać należycie utrwalony produkt gotowy.

Przy zastosowaniu wynalazku w praktyce, należy kierować się tą zasadą, że należy wstrzymać się z dodawaniem do mieszaniny włókien masy papierowej zarówno składników kwaśnych jak i zasadowego środka wiążącego lub obu tych składników aż do chwili, nieco tylko poprzedzającej chwilę doprowadzania masy papierowej do maszyny papierniczej. Zamiast dodawania wszystkich tych składników w mieszarce, jak to zwykle bywa, moment dodawania ich najwłaściwiej jest obrać tak, aby istniała jak najmniejsza możliwość bliskiego zetknięcia się ze sobą składników masy lub tak, aby stykanie się to mogło mieć miejsce w ciągu jak najkrótszego okresu czasu, względnie tak, aby uczynić zadość obu tym warunkom naraz. Takim miejscem dodawania może być np. mieszarka maszyny papierniczej lub też składniki powyższe mogą

być dodawane do mieszaniny włókien niezwłocznie po wyjściu jej z tej mieszarki. Mieszarkę maszyny papierniczej cechuje to, że masa papierowa jest w niej znacznie rozcieńczona aż do takiego w przybliżeniu stanu, w jakim zostaje następnie doprowadzana do urządzenia, zamieniającego ją w pasmo masy papierowej.

Przy zastosowaniu wynalazku w praktyce składniki kwaśne lub zasadowy środek wiążący lub też oba łącznie mogą więc być dodawane do masy w mieszarce lub do wody, służącej do rozcieńczania masy w mieszarce lub w dowolnej chwili w ciągu okresu czasu, upływającego pomiędzy wyjściem masy z mieszarki i doprowadzeniem jej do urządzenia, zamieniającego go w pasmo masy papierowej, wreszcie składniki te mogą być dodawane w pewnych przypadkach wtedy, gdy masa znajduje się w urządzeniu, zamieniającym ją w pasmo. Składniki kwaśne masy lub zasadowy środek wiążący lub oba te składniki łącznie mogą nawet być dodawane do mieszaniny włókien wtedy, gdy mieszanina ta jest stosunkowo gęsta, z tem zastrzeżeniem jednak, aby okres czasu, w ciągu którego mieszanina pozostaje w tym stanie, był bardzo krótki, lecz lepiej jest, jak to zaznaczono już powyżej, dodawać składniki te w mieszarce maszyny papierniczej lub po wyjściu mieszaniny z tej mieszarki, ponieważ w tym okresie czasu mieszanina znajduje się, bardzo krótko co prawda, w stanie znacznego rozcieńczenia. Okres ten może być nazwany okresem rozcieńczenia masy w procesie wyrobu papieru. Mieszanie gęstej masy papierowej czyli, znajdującej się w stanie znacznego stężenia, jest szkodliwe, ponieważ zwiększa możliwość bliskiego zetknięcia się składników kwaśnych z zasadowym środkiem wiążącym; zjawiska tego unika się przy zastosowaniu wynalazku niniejszego.

Doświadczenie wykazało, że mieszanie

masy, znajdującej się w stanie znacznego rozcieńczenia, również jest nieco szkodliwe, jednak w znacznie mniejszym stopniu, niż mieszanie masy gęstej. Doświadczenie wykazało również, że mieszanie, któremu w normalnych warunkach ulega masa papierowa w drodze z mieszarki maszyny papierniczej do urządzenia, zamieniającego ją w pasmo masy papierowej, nie jest tak silne, aby wpłynąć szkodliwie na stan masy, który ma być utrzymany, lecz jest z drugiej strony dość silne, aby umożliwić dokładne wmieszanie składników dodawanych do mieszaniny włókien.

Jak zaznaczono powyżej, przy wytwarzaniu papieru postępuje się zwykle w ten sposób, że wszystkie składniki, podlegające zmieszaniu, to jest materiał włóknisty, środek wiążący, ałun, spoiwo (żywice), barwniki i t. d., dodaje się w mieszarce, podczas gdy według wynalazku niniejszego z dodawaniem składników kwaśnych lub zasadowych środków wiążących lub też obu tych rodzajów składników, należy wstrzymać się aż do doprowadzania masy do stanu rozcieńczonego.

Poniżej przytoczono kilka przykładów postępowania według wynalazku, ujętych w postaci tabeli.

W przykładach poniższych, podanych w tabelach, składniki dodawane, o ile są dodawane do rozcieńczonej masy papierowej, najlepiej jest wprowadzać w postaci strumieni roztworów wodnych lub zawiesin, np. ałun i klej mogą być wprowadzane w postaci roztworów, podczas gdy zasadowy środek wiążący w postaci zawiesin w wodzie. Dogodnym stężeniem roztworu ałunu względnie żywicy (kalafonji) przy dodawaniu ich do rozcieńczonej masy, jest stężenie odpowiadające rozpuszczeniu 2 kg na 1 litr, podczas gdy zasadowy środek wiążący dogodnie jest wprowadzać w postaci zawiesin, otrzymywanych przez zmieszanie 3 kg tego środka z 1 litrem wody.

A. Wytwarzanie nieklejonego zasadniczo papieru.

Przykład	Materiały dodawane w mieszarce	Materiały dodawane do rozcieńczonej masy
1.	Materiał włóknisty Zasadowy środek wiążący	Ałun
2.	Materiał włóknisty *) Ałun	Zasadowy środek wiążący
3.	Materiał włóknisty	Ałun i zasadowy środek wiążący.

Jeżeli pożądanego jest jednak użycie tego rodzaju odpadków, to odpadki powinny być przerobione całkowicie osobno i wprowadzane do masy również osobnym strumieniem w mieszarce maszyny papierniczej. Powyższe dotyczy również wszelkich innych odpadków, np. osadu na drutach tnących, jeżeli odpadki te zawierają zasadowy środek wiążący.

W powyższych przykładach może być wytwarzany papier, utrwalany w dowolnym większym lub mniejszym stopniu, wobec czego ilość dodawanego zasadowego środka wiążącego powinna być dostosowywana odpowiednio do rodzaju wytwarzanego papieru. Przy wytwarzaniu papieru, utrwalanego w sposób powyższy, nie wyrabia się zwykle papieru, zawierającego mniej niż 5—7% środka wiążącego, lecz górna granica tej ilości nie jest tak ściśle określona i można dodawać środek wiążący w ilości dochodzącej do 30—40% lub nawet więcej, w zależności od ogólnej wagi wyrabianego papieru. Dodatek ałunu, wynoszący od 1 do 3% (obliczony w stosunku suchego ałunu do całkowitej wagi gotowego produktu), wystarcza zwykle do zapewnienia należytego biegu maszyny papierniczej, lecz ilość ta może być zmieniana dowolnie w zależności od warunków pracy.

B. Wytwarzanie papieru klejonego. Przy wytwarzaniu papieru klejonego, u-

trwanego zapomocą zasadowego środka wiążącego składniki tego środka, np. kalafonja, strącana jak zwykle zapomocą ałunu w mieszarce, ulega znacznym zmianom, lub zostaje rozłożona całkowicie, jak to zaznaczono powyżej, przez zetknięcie się jej z zasadowym środkiem wiążącym. Doświadczenie wykazało jednak, że dodanie następnie w myśl wynalazku niniejszego pewnej ilości składnika kwaśnego, np. ałunu, powoduje odrodzenie się własności rozłożonej poprzednio kalafonji strąconej, przyczem te odrodzone własności osadu kalafonji zostają zachowane w mieszaninie masy papierowej w ciągu dostatecznie długiego okresu czasu, jeżeli dodawanie ałunu do masy zostanie uskutecznione w mieszarce maszyny papierniczej lub tuż po wyjściu masy z tej mieszarki. Doświadczenie wykazało również, że nawet w razie dodania kalafonji do materiału włóknistego w mieszarce wstępnej, żywica ta niekoniecznie musi być strącona w tej mieszarce, lecz może być strącana dopiero po doprowadzeniu masy do stanu rozcieńczonego. Na podstawie licznych jednak doświadczeń można stwierdzić, że w większości przypadków lepiej jest przypuszczalnie strącać żywicę w mieszarce i odradzać jej własności, czyli regenerować ją ponownie po doprowadzeniu masy do stanu rozcieńczonego, niż strącać ją dopiero po doprowadzeniu masy pa-

*) Materiał włóknisty w tym przykładzie nie powinien zawierać zasadowego środka wiążącego, to jest nie powinien zawierać odpadków, otrzymywanych z maszyny papierniczej, wyrabiającej papier, utrwalany zapomocą zasadowego środka wiążącego.

pierowej do tego stanu, aczkolwiek ten ostatni sposób postępowania nadaje się najzupełniej do zastosowania w praktyce i może być również stosowany. Odmianę tego postępowania stanowi dodawanie zasadowego środka wiążącego po doprowadzaniu

masy do stanu rozcieńczonego, zamiast dodawania tego środka w mieszarce wstępnej.

Poniżej podane są przykłady postępowania według wynalazku przy wytwarzaniu papieru klejonego.

Przykład	Materiały dodawane w mieszarce wstępnej	Materiały dodawane do rozcieńczonej masy papierowej
4.	Materiał włóknisty Żywica (klej). Ałun Zasadowy środek wiążący.	Ałun.
5.	Materiał włóknisty Żywica Zasadowy środek wiążący.	Ałun.
6.	Materiał włóknisty Zasadowy środek wiążący.	Żywica Ałun
7.	Materiał włóknisty. Zasadowy środek wiążący.	Żywica strącona zapomocą ałunu. **)
8.	Materiał włóknisty. *) Żywica Ałun.	Zasadowy środek wiążący
9.	Materiał włóknisty. *) Ałun.	Żywica. Zasadowy środek wiążący
10.	Materiał włóknisty Żywica.	Ałun Zasadowy środek wiążący.
11.	Materiał włóknisty.	Żywica. Ałun Zasadowy środek wiążący
12.	Materiał włóknisty.	Żywica strącona zapomocą ałunu. **) Zasadowy środek wiążący.

*) Patrz odnośną uwagę przy tabeli A.

**) To społwo najlepiej jest przygotowywać przez mieszanie żywicy (kleju) z ałunem w osobnym zbiorniku i następnie dodawanie do osadu, najlepiej w postaci zawiesin w wodzie, nieprzerwanym strumieniem w mieszarce maszyny papierniczej. Wskazane jest używanie pewnego nadmiaru ałunu przy strącaniu żywicy (kleju). Ponieważ duże kłaczki strąconej żywicy nie mieszają się równomiernie z mieszaniną włókien masy papierowej, pożądane jest osadzać żywicę (klej) na specjalnym materiale, któryby rozdzielił następnie żywicę równomiernie w całej masie mieszaniny włókien, do tego celu może być użyta niewielka ilość materiału włóknistego lub też żywica może być osadzana na miale rozdrobnionym lub koloidalnym materiale, np. glinie, względnie w obecności materiału koloidalnego, np. krochmalu, dzięki czemu otrzymuje się osad żywicy w stanie bardzo znacznego rozdrobnienia. Przy zastosowaniu każdego ze sposobów opisanych powyżej, osad strąconej żywicy może być przed użyciem przepuszczony przez maszynę rozdrabniającą, np. młynek do koloidów, w celu osiągnięcia jeszcze większego rozdrobnienia tego osadu.

W przykładzie 4 wskazane jest, aczkolwiek nie jest to niezbędne, dodawać żywicę (klej) oraz środek strącający ją do mieszarki wstępnej przed dodawaniem zasadowego środka wiążącego.

W przykładach 8 i 9 w razie konieczności wprowadzenia do mieszarki wstępnej pewnej ilości odpadków papierowych, zawierających zasadowy środek wiążący, należy dodawać pewną dodatkową ilość ałunu do masy papierowej po jej rozcieńczeniu.

Odmianę przykładu 8 stanowi sposób następujący: dodaje się żywicę i ałun do mieszanki włókien w pierwszej mieszarce wstępnej, rozdrabia się „odpadki”, w drugiej mieszarce wstępnej, czyli młynku, przyczem do tego drugiego młynka może być wprowadzony zasadowy środek wiążący, poczem mieszaninę otrzymaną z drugiej mieszarki, czyli młynka, dodaje się do mieszaniny, wychodzącej z pierwszej mieszarki, wreszcie wprowadza się w razie potrzeby dodatkową ilość ałunu. Każda z mieszanin powyższych może być przed połączeniem jej z drugą mieszaniną poddana odpowiedniemu zabiegowi rafinowania, np. jordanizacji. Dalszem rozwinięciem tego sposobu jest doprowadzanie do mieszarki maszyny papierniczej zupełnie niezależnie jedna od drugiej mieszaniny nieklejonej, czyli otrzymywanej z drugiej mieszarki wstępnej, czyli młynka, do którego wprowadzane są odpadki, oraz mieszaniny klejonej, doprowadzanej do mieszarki maszyny papierniczej bez dodawania do tej mieszaniny odpadków. Doświadczenie wykazało, że tym sposobem można wyrabiać papier najzupełniej zadawalający pod względem swego gatunku z materiału włóknistego, którego część tylko została poddana zabiegowi osadzenia na nim żywicy (kleju).

Co się dotyczy ilości składników, stosowanych w przykładach powyższych, to za-

wartość środka wiążącego w papierze klejonym nie przekracza zwykle 10—15%, a zasadowy środek wiążący może być użyty przytem w odpowiedniej ilości, aby otrzymać pożądaną zawartość tego środka w papierze gotowym. Jednak wyrabiano już z pomyślnym wynikiem papier o znacznie większej zawartości środka wiążącego, przyczem zasadowy środek wiążący może być, jeżeli to okaże się pożądanem, wprowadzany w ilości, wystarczającej do wyrobu papieru zawierającego 25% lub nawet więcej środka wiążącego.

Ilość żywicy (kleju), niezbędna do powyższego celu, jest w przybliżeniu równa stosowanej przy klejeniu zwykłego papieru, utrwalanego zapomocą gliny, to jest wynosi od 1 do 3%, przeliczonych w stosunku wagi żywicy suchej do wagi gotowego papieru, przyczem ilość ta wystarcza w większości przypadków, z wyjątkiem przykładów 7 i 12, w których dodawana jest uprzednio strącona już żywica (klej); w tych przypadkach doświadczenie wykazało, że należy stosować o $1\frac{1}{4}$ do 2 razy większą ilość żywicy (kleju), niż w przykładach pozostałych.

Co do używanej ilości ałunu, to zwykle w procesie klejenia papieru stosuje się ilość ałunu, równoznaczną półtorakrotnej wadze użytej do klejenia żywicy. Stosunek ten w pewnych przypadkach umożliwia również otrzymywanie pomyślnych wyników przy zastosowaniu wynalazku niniejszego, lecz w większości przypadków, okazało się pożądanem używać nieco więcej ałunu, np. ilość, równą w przybliżeniu podwójnej wadze użytej żywicy, a w pewnych przypadkach może okazać się niezbędnem w celu osiągnięcia pomyślnych wyników użycie znacznie większej nawet ilości ałunu.

W przypadkach, analogicznych przykładom 4 i 5, w których ałun jest dodawany zarówno w mieszarce wstępnej, czyli młynku, oraz po rozcieńczeniu masy papie-

rowej, należy zwykle stosować nieco większą ilość ałunu, niż w innych przypadkach, lecz ilość ałunu dodawana do rozcieńczonej masy powinna mieścić się w granicach, podanych powyżej, przyczem pewną ilość ałunu, niezbędną tylko do strącenia żywicy (kleju) bez wytwarzania nadmiaru kwasowości, wystarczy dodać do mieszarki wstępnej.

W pewnych przypadkach zaleca się, nawet przy wyrobie nieklejonego zasadniczo papieru, wcielić do mieszaniny włókien bardzo małą ilość kleju (spoiwa), np. spoiwa żywcowego, np. w ilości $\frac{1}{4}$ do $\frac{1}{2}\%$ (obliczonej w stosunku wagi suchej żywicy do całkowitej wagi papieru gotowego). Zabieg powyższy nie nadaje zasadniczo papierowi charakteru papieru klejonego, lecz w pewnych przypadkach umożliwia wytworzenie lepszych warunków pracy maszyny papierniczej. Jest oczywiste, że każdy z przykładów 4—12 może być stosowany przy wyrobie nieklejonego zasadniczo papieru z tak małą zawartością spoiwa żywcowego, w celu wytwarzania lepszych warunków pracy maszyny papierniczej. W tych przypadkach ilość użytego ałunu powinna być odpowiednio większa od ilości stosowanej w przykładach 1—3, aby wystarczyła dodatkowo do strącenia małej ilości spoiwa żywcowego, zawartego w masie papierowej.

W patencie Nr 14021 wzmiankowanym powyżej, opisany jest sposób wyrobu papieru klejonego, utrwalanego zapomocą węglanów, jako środków wiążących (to jest zasadowych środków wiążących), przy zastosowaniu emulsji parafinowej. W sposobie tym, emulsja parafinowa (dogodnie jest stosować emulsje kalafonji i parafiny), oraz materiał włóknisty są wprowadzane do mieszarki wstępnej, poczem dodaje się zasadowy środek wiążący np. węglan wapnia, a następnie, jeżeli to okaże się pożądane, — ałun lub też najpierw dodaje się ałun a następnie węglan wapnia. W pierwszym przy-

kładzie emulsja parafinowa jest strącana w postaci kłaczków zapomocą węglanu wapnia, w celu utworzenia złożonego związku węglanu wapnia i parafiny, który zapobiega działaniu środka wiążącego na strącone spoiwo, co miałyby miejsce w odwrotnym przypadku; podczas gdy w drugim przykładzie zespół parafiny z osadem kalafonji strąconym zapomocą ałunu, zabezpiecza ten osad od działania zasadowego węglanu wapnia. Doświadczenie wykazało jednak, że nawet w razie użycia parafiny, reakcja pomiędzy węglanem jako środkiem wiążącym (napełniającym) a osadem kalafonji, strąconym zapomocą ałunu, nie zostaje wyłączona całkowicie, lecz raczej tylko zahamowana.

Z powyższego jest oczywiste, że stopień wyposażenia papieru w spoiwo (klej) przy zastosowaniu emulsji parafinowej zostanie przypuszczalnie zwiększony w razie zastosowania przytem wynalazku niniejszego. Stwierdzono, że szczególnie dogodnym jest wprowadzanie ałunu do rozcieńczonej masy papierowej w mieszarce maszyny papierniczej w celu regenerowania czyli odrodzenia rozłożonego do pewnego stopnia osadu żywicy (kalafonji), znajdującego się w masie, wytworzonej sposobem według wzmiankowanego patentu. Jest również jasne, że każdy ze sposobów, opisanych w przykładach 4—12, może być stosowany łącznie ze sposobem, stanowiącym przedmiot powyższego patentu, to jest emulsja kalafonji i parafiny może stanowić wyłącznie lub częściowo składnik „żywicy“ (klej), podany w tych przykładach, przyczem osiąga się zasadnicze udoskonalenie zabiegu klejenia papieru w porównaniu ze sposobami znanymi.

W emulsjach parafinowych, stosowanych we wzmiankowanym poprzednio sposobie, podano jako czynnik, dogodny do wytwarzania emulsji parafinowej, swoistego rodzaju mydło, np. osad strąconej kalafonji. Jeżeli jako czynnik strącający użyty zosta-

je ałun, to czynnik ten strąca również i parafinę z emulsji. Istnieją jednak inne rodzaje emulsji parafinowej (względnie emulsje materiałów, na które również nie działają zasadniczo zasadowe środki wiążące), które reagują nieco inaczej.

Emulsja parafinowa może być np. wytworzona przy zastosowaniu nierozpuszczalnego czynnika, ułatwiającego wytwarzanie się emulsji, np. gliny lub zasadowego środka wiążącego. W takiej emulsji, zarówno jak i w emulsji, opisanej poniżej, cienka błonka lub warstewka czynnika, powodującego tworzenia się emulsji, otacza poszczególne, cząsteczki parafiny, która stanowi rozproszoną fazę emulsji. W podobny sposób emulsja, którą można nazwać emulsją zasadniczo niestrącalną, to jest emulsja, której nie strącają zwykłe środki chemiczne lub mechaniczne, stosowane przy wyrobie papieru, może być otrzymana przez tworzenie emulsji z parafiny w połączeniu z pewnymi żywicami, zwłaszcza zaś gumą arabską lub gumą „ghatti”, z dodaniem takiego materiału, jak dekstryna, lub bez dodawania tego materiału. Doświadczenie wykazało, że w celu osadzenia takiej emulsji na włóknach masy, należy w tych przypadkach, w których ałun nie strąca emulsji, użyć dwóch materiałów, strącających się wzajemnie np. strąconego osadu kalafonji i ałunu.

Jeżeli więc jedna z opisanych powyżej emulsyj zostaje zawieszana w mieszarce wstępnej czyli młynku z osadem strąconej kalafonji i zostanie dodany następnie ałun, to cząsteczki, zawieszone w emulsji, zostają osadzone na włóknach masy wskutek odpowiedniego działania przyciągającego osadu strąconej kalafonji, związanego z ałunem.

Doświadczenie wykazało jednak, że w takim osadzie cząsteczki parafiny znajdują się w takim stanie, iż nie są zabezpieczone należycie, jak to ma miejsce przy osadzaniu emulsyj parafiny i kalafonji, dają-

cych się strącać zapomocą ałunu. W przykładzie niniejszym osad strąconej kalafonji, związany z ałunem, otacza cząsteczki parafiny, powleczone błonką czynnika, powodującego tworzenie się emulsji, zamiast tego, aby cząstki osadu powyższego były ściśle związane z cząsteczkami parafiny. Takie jednak osady strąconej kalafonji i ałunu ulegają z łatwością rozkładowi przy zetknięciu się z zasadowym środkiem wiążącym w taki sam sposób, jak i zwykle osady strąconej kalafonji z ałunem. Tego rodzaju osady mogą być jednak stosowane z pomyślnym wynikiem łącznie z opisanymi powyżej emulsjami parafinowymi do klejenia papieru, utrwalanego zapomocą zasadowego środka wiążącego przy zastosowaniu zabiegów, stanowiących przedmiot wynalazku niniejszego, przez dodawanie np. ałunu lub zasadowego środka wiążącego lub obu tych czynników do rozcieńczonej masy papierowej, przyczem ałun jest dodawany bądź w celu regeneracji osadu strąconej kalafonji i ałunu, zawierającego rozproszone cząsteczki parafiny, bądź też w celu strącania osadu kalafonji, w zależności od tego, czy ałun był już poprzednio dodany w mieszarce wstępnej, czy też nie został dodany uprzednio.

Z powyższego wynika, że każdy ze sposobów, ujętych poprzednio w przykładach 4—12, może być stosowany przy użyciu tego rodzaju emulsyj parafinowych, to znaczy, że osad kalafonji łącznie z taką emulsją parafinową może stanowić w całości lub częściowo składnik, nazwany w przykładach tych „żywica”.

Jak wykazało doświadczenie, do należytego utrwalenia i klejenia papieru nie jest konieczne stosować w postaci wzmiankowanego powyżej osadu strąconej kalafonji z ałunem, przyciągającego cząsteczki parafiny, znaczniejszej ilości osadu strąconej kalafonji, któraby działała jako środek, służący do utrwalania i klejenia papieru; po-

nieważ osad ten może być użyty w opisanej powyżej postaci w ilości niewystarczającej do utrwalania i klejenia papieru za pomocą niego ze względu na to, że w tym przypadku parafina oczywiście działa wyłącznie jako taki środek. Jeżeli to okaże się jednak pożądanem, to można użyć większej ilości osadu strąconej kalafonji lub innej żywicy. Ilości użytych składników powyższych mogą być uzależnione w pewnych przypadkach od cen rynkowych parafiny i kalafonji. W celu należytego utrwalenia papieru należy użyć łącznie takiej ilości parafiny i kalafonji, odpowiadające łącznie ilości kalafonji, której trzeba byłoby użyć do utrwalenia papieru bez zastosowania parafiny.

Wynalazek niniejszy może być zastosowany również i do rozmaitych innych celów. W pewnych okolicznościach np. bywa pożądanem wprowadzenie do masy papierowej jako składnika krzemianu sodu lub podobnego materiału. Powyższe uskutecznia się zwykle przez strącanie krzemianu sodu za pomocą ałunu. Osad strącony może posiadać skład bliżej nieokreślony, lecz w celu uproszczenia rozważań, można przyjąć, iż będzie to krzemian glinu. Osad krzemianu glinu ulega działaniu zasadowego środka wiążącego, czyli wypełniającego, podobnie jak i osad strąconej kalafonji z ałunem. Osad ten może być wprowadzony do masy papierowej w charakterze jej części składowej również i przy zastosowaniu rozmaitych innych sposobów, opisanych powyżej. Jeżeli np. w przykładach 4—12 zamiast żywicy (kleju) użyć krzemian sodu, to krzemian ten może być wprowadzony jako część składowa nieklejonego zasadniczo osadu krzemianu glinu. Jeżeli pożądanem jest wprowadzenie tego składnika do papieru klejonego, to krzemian sodu może być wprowadzony dodatkowo łącznie z klejem (żywicą), wyszczególnionym w tych przy-

kładach. W każdym oczywiście razie należy wprowadzić specjalnie pewien nadmiar ałunu, służący do strącenia osadu krzemianu sodu, niezależnie od ilości ałunu, wprowadzanej do masy papierowej w innych celach. Zamiast krzemianu sodu lub łącznie z nim można wprowadzić również glinian sodu.

W niektórych przypadkach okazuje się pożądanem zmniejszyć nieco zasadowość środka wiążącego, czyli wypełniającego. Dodanie pewnej niewielkiej ilości składnika kwaśnego, np. ałunu, w ilości wynoszącej w przybliżeniu 4% ilości zasadowego środka wiążącego, tuż przed wprowadzaniem zasadowego środka wiążącego do rozcieńczonej masy papierowej, umożliwia znaczne obniżenie chwilowej zasadowości (współczynnika „ pH ”) środka wiążącego (to jest współczynnika „ pH ” cieczy macierzystej zawiesin) i umożliwia nawet nadanie chwilowo cieczy tej odczynu kwaśnego, co jest wielce korzystne, jak to wynika z dyskusji powyższej, przy wytwarzaniu papieru, wypełnianego czyli utrwalanego za pomocą zasadowego środka wiążącego.

Można również utworzyć chwilowo na cząsteczkach zasadowego środka wiążącego, tuż przed wprowadzeniem go do rozcieńczonej masy papierowej, powłokę ochronną z osadu np. osadu kalafonji, strąconej za pomocą ałunu, przyczem okazało się, że użycie takiego zasadowego środka wiążącego, wyposażonego chwilowo w powłokę ochronną, jest bardzo korzystne przy wytwarzaniu papieru, wypełnianego tego rodzaju środkiem wiążącym. Do tego celu wystarcza dodatek 2% w przybliżeniu kalafonji, strąconej 4% ałunem (w przybliżeniu waga suchej kalafonji i suchego ałunu na wagę suchego zasadowego środka wiążącego).

Odpowiednim sposobem traktowania zasadowego środka wiążącego czyli wypełniającego ałunem lub osadem kalafonji, strąconej za pomocą ałunu, jest nieprzerwane mie-

szanie strumienia rozcieńczonych zawieszin zasadowego środka wiążącego z ałunem lub jednocześnie z ałunem i osadem kalafonji lub innej żywicy, strąconej zapomocą ałunu, przyczem oba ostatnio wymienione składniki są stosowane w postaci roztworów rozcieńczonych tuż przed wprowadzaniem zasadowego środka wiążącego do rozcieńczonej masy papierowej.

Należy zaznaczyć, że przykłady zastosowania wynalazku niniejszego w praktyce są podane powyżej jedynie w celu wyjaśnienia wynalazku, lecz bynajmniej go nie ograniczają. Jest również oczywiste, że rozmaite przykłady przytoczone powyżej, mogą być stosowane zarówno osobno jak i łącznie z jednym lub kilkoma innymi z przykładów powyższych. Ponadto wynalazek nie jest ograniczony żadnymi wywodami teoretycznymi, zamieszczonemi w opisie wynalazku niniejszego.

Wyraz „papier” jest użyty w opisie wynalazku niniejszego w szerokim tego wyrazu znaczeniu i obejmuje wszelkie gatunki wyrobów tego rodzaju zarówno co do ich wagi jak i grubości, z tem zastrzeżeniem, że wyroby powyższe zawierają jako składnik zasadniczy znaczną ilość obrobionego włókna, przyczem wyroby te powinny dawać się wytwarzać zapomocą maszyn Fourdrinier'a, maszynach bębnowych oraz wszelkich innych maszynach odpowiednich.

Zamiast ałunu można używać innych składników kwaśnych lub soli metali, jak np. kwasu siarkowego, dwusiarczanu sodu, soli cynku lub innych soli glinu, a w pewnych przypadkach bardzo korzystne jest zastosowanie mieszaniny kilku materiałów powyższych, np. mieszaniny ałunu z kwasem siarkowym, zwłaszcza w razie dodawania jej do rozcieńczonej masy papierowej. Doświadczenie wykazało jednak, że zastosowanie ałunu (to jest ałunu papierniczego czyli siarczanu glinu) daje z reguły najbardziej zadawalające wyniki.

Jako środek, używany zwykle do klejenia papieru, najtańszą i najlepszą jest kalafonja, lecz wszelki inny odpowiedni środek tego rodzaju może być stosowany do klejenia papieru, zwłaszcza środki, które na podobieństwo kalafonji dają się strącać zapomocą kwaśnych czynników strącających.

Wyraz „kalafonja”, użyty w opisie wynalazku niniejszego, oznacza nie tylko naturalną kalafonję i jej pochodne, lecz również i sztuczną kalafonję oraz jej pochodne.

Nazwa „zasadowy środek wiążący, czyli wypełniający” oznacza zasadniczo środek, nierozpuszczalny w wodzie, który w razie skłócenia go z dopiero co gotowaną wodą destylowaną w ciągu np. jednej godziny, nada wodzie współczynnik zasadowości (pH) większy o 0,7, to jest nada jej pewien odczyn zasadowy. Z pomiędzy zasadowych środków wiążących, czyli wypełniających tego rodzaju można wymienić węglan wapnia, którego jedną z postaci stanowi mułek wapienny, otrzymywany przy prażeniu, złożony związek węglanu wapnia i zasadowego węglanu magnezu, złożony związek węglanu wapnia i wodorotlenku magnezu oraz wszelkie inne nierozpuszczalne w wodzie obojętne lub zasadowe węglany metali ziem alkalicznych (która to grupa obejmuje w danym przypadku również i magnez) względnie związki, sole podwójne lub mieszaniny mechaniczne tych materiałów z jednym lub kilkoma innymi materiałami, nierozpuszczalnymi w wodzie, lecz rozpuszczającymi się w kwasach. Należy zaznaczyć, że każdy ze środków utrwalających, czyli wypełniających, niekoniecznie musi posiadać wszystkie cząstki jednakowej wielkości; również i rozmiary przeciętne cząstek rozmaitych środków powyższych niekoniecznie muszą być jednakowe; niektóre środki utrwalające, czyli wypełniające, opisane powyżej, mogą posiadać stosunkowo grube ziarno, podczas gdy inne są więcej rozdrobnione, niektóre zaś są rozdrobnione tak, iż

można o nich powiedzieć, że są zbliżone swą budową do budowy koloidów lub że znajdują się w stanie rozdrobnienia koloidalnego.

Korzyści rynkowe zastosowania wynalazku niniejszego stanowi również i to, że wynalazek czyni możliwym szersze zastosowanie środków, wzmiankowanych powyżej, co w wyniku tego, iż niektóre środki powyższe są „odpadkami” innych procesów przemysłowych, inne zaś są bardzo tanie, znacznie zmniejsza koszty fabrykacji w porównaniu z kosztami fabrykacji, opartej na stosowaniu niealkalicznych środków utrwalających, czyli wiążących, np. gliny, tak szeroko stosowanej obecnie.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania papieru klejowego lub nieklejowego, utrwalanego czyli wypełnianego zapomocą zasadowych środków wiążących, czyli wypełniających, znamienny tem, że dodawanie zasadowego środka wiążącego, czyli wypełniającego, lub składnika kwaśnego (np. soli metalu, jak np. alunu) lub obu tych składników do mieszaniny masy papierowej jest skuteczniejsze w warunkach sprzyjających zmniejszeniu do minimum okresu czasu stykania się lub ścisłości tego stykania się względnie obu tych czynników łącznie w odniesieniu do stykania się poszczególnych składników mieszaniny ze sobą, wskutek czego to stykanie się składników masy jest mniej szkodliwe, niż w przypadku zmieszania zasadowego środka wiążącego, czyli napęniającego i składnika kwaśnego masy papierowej przed przejściem masy przez mieszarkę maszyny papierniczej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że dodawanie bądź składnika kwaśnego, bądź zasadowego środka wiążącego, bądź obydwóch składników do masy papierowej odbywa się w chwili puszczenia masy na maszynę papierniczą.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że dodawanie zasadowego środka wiążącego lub składnika kwaśnego lub obu tych składników uskutecznia się wtedy, gdy masa papierowa znajduje się w stanie największego rozcieńczenia w mieszarce maszyny papierniczej lub też po wyjściu masy z tej mieszarki.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tem, że dodaje się zasadowy środek wiążący o chwilowo niższym współczynnikiem pH , lub wyposażony chwilowo w powłokę ochronną.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tem, że jako środek wiążący stosuje się węglan wapnia lub związek węglanu wapnia i magnezu, np. związek węglanu wapnia z wodorotlenkiem magnezu.

6. Sposób według zastrz. 5 w zastosowaniu do wyrobu papieru, zawierającego spoiwo, znamienny tem, że spoiwo (klej) składa się co najmniej w części z parafiny lub innego materiału, nieulegającego zasadniczo działaniu zasadowego środka wiążącego, czyli wypełniającego, i znajdującego się już uprzednio w stanie emulsji.

7. Sposób według zastrz. 1—6, znamienny tem, że spoiwo (klej) jest dodawane do mieszaniny masy papierowej, gdy masa ta jest zgęszczona lub rozcieńczona.

8. Sposób według zastrz. 1—7, znamienny tem, że osadzanie spoiwa (żywicy) jest uskuteczniane w warunkach, sprzyjających zmniejszeniu się do minimum zetknięcia się składników masy ze sobą.

9. Sposób według zastrz. 1—6, znamienny tem, że spoiwo (żywica) jest strącane w mieszarce wstępnej, a następnie regenerowane w rozcieńczonej masie.

10. Sposób według zastrz. 1—9, przy którym stosowane są jako jeden ze składników odpadki, zawierające zasadowy środek wiążący, znamienny tem, że odpadki są rozdrabniane osobno i doprowadzane do głównej masy w mieszarce maszyny papierniczej.

11. Sposób według zastrz. 10, znamien-
ny tem, że mieszaniny klejona i nieklejona
są preparowane osobno, przyczem do mie-
szaniny nieklejonej są dodawane wszelkie
odpadki, poczem obie mieszaniny są łączo-
ne ze sobą w mieszarce maszyny papierni-
czej.

12. Sposób według zastrz. 4, znamien-
ny tem, że na cząstkach zasadowego środka
wiążącego przed dodawaniem go do masy
jest wytwarzany chwilowo osad ochronny,
np. kalafonji, strąconej zapomocą ałunu.

13. Sposób według zastrz. 1—12, zna-
mienny tem, że stosuje się dodatkowo krze-
mian sodu lub glinian sodu lub oba te czyn-
niki, przyczem składniki te są dodawane do
masy bądź zgęszczonej, bądź rozcieńczo-
nej.

Raffold International
Corporation.

Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.