

Warszawa, dnia 27 marca 1951



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34055

Kl. 55 c, 3/10

American Cyanamid Company

(New York, New York, Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób włączania czynników impregnujących do włóknistych materiałów celulozowych

Udzielono z mocą od dnia 29 stycznia 1948 r.

Pierwszeństwo: 13 lipca 1945 r. (Stany Zjednoczone Ameryki)

Wynalazek niniejszy dotyczy włączania czynników impregnujących do włóknistych materiałów celulozowych oraz sposobu wytwarzania różnych artykułów z tak impregnowanych włókien. Czynniki impregnujące stosuje się w postaci wodnych rozproszyn lub emulsji żywic, klejów, elastomerów, wosków, smoł, bitumów, olejów. Jako włókniste materiały celulozowe stosuje się miazgę papierową, włókna bawełniane i inne.

Sposób według wynalazku obejmuje również przeróbkę materiałów celulozowych na włókniste materiały spłśnione, jak papier, tektura, kształtowane przedmioty celulozowe, wytwarzane bądź bezpośrednio, bądź przez następne traktowanie, takie jak: rozdrabnianie, impregnowanie, słaćzanie na zimno lub na gorąco, kalandrowanie na gorąco itd.

Dotychczas znane metody włączania czynników impregnujących do miazgi papierowej lub papieru polegały na impregnowaniu ukształtowanej warstwy miazgi lub papieru przy pomocy

roztworu wodnego, roztworu w rozpuszczalniku organicznym lub rozproszyny czynnika impregnującego, albo też na dodawaniu do zawiesiny wodnej miazgi środka impregnującego bądź w postaci suchego proszku nierozpuszczalnego w wodzie, bądź w postaci osadu wytrąconego z roztworu wodnego, z roztworu w rozpuszczalniku organicznym lub z emulsji. Dodawanie środków wypełniających przed formowaniem arkuszy papieru powoduje wytrącanie środków klejących i tworzenie kłaczków, które następnie zostają wprowadzone do gotowego papieru.

Sposób ten jest zadowalający w przypadkach, gdy do papieru dodaje się czynników impregnujących tylko w niewielkich ilościach rzędu 0,5 — 5% w stosunku do wagi włókien. Przy włączaniu większych ilości występuje wiele trudności, a mianowicie: materiał żywiczny zbija się w grudki, wskutek czego powłoka na poszczególnych włóknach jest ubogą a arkusze papieru wykazują nierówną chłonność atramentu; formowanie arkuszy przebiega źle; strącenie żywicy jest czę-

sto niezupełne i dużo jej traci się w wodzie ściekowej (białej), zwłaszcza że żywice niewytrącone mają skłonność do osadzania się w przewodach rurowych, zbiornikach i wielu innych częściach urządzenia do wytwarzania papieru.

Tworzenie się grudek materiału żywicznego ma miejsce niekiedy nawet przy dodawaniu tak niewielkich ilości jak 0,25 — 3% niektórych emulsyj żywic lub wosków.

W sposobie według wynalazku unika się podanych wyżej trudności.

Wynalazek opiera się na odkryciu nieznanego sposobu wytrącania i osadzania, powodowanego działaniem kationowej żywicy melaminowo-aldehydowej, w wodnym ośrodku zawierającym zawieszony w nim włóknisty materiał celulozowy, np. miazgę papierową, oraz rozproszynę nierozpuszczalnych w wodzie czynników impregnujących. Stwierdzono, że kationowa żywica melaminowo-aldehydowa powoduje takie wytrącanie środka impregnującego, przy którym włókna celulozowe zostają jednolicie powleczone lub przepojone. Takie powlekanie lub impregnowanie umożliwia włączanie dużych ilości czynnika impregnującego, większych nawet aniżeli ciężar samych włókien, a ponadto unika się strat czynnika impregnującego w wodach ściekowych.

Przykładowo został opisany sposób wytrącania polistyrenu w obecności wodnego roztworu koloidalnej kationowej żywicy melaminowo-aldehydowej.

Działanie wytrącające koloidalnej kationowej żywicy melaminowo-aldehydowej polega prawdopodobnie na tym, że żywica melaminowa zaadsorbowana na włóknach celulozowych otrzymuje ładunek dodatni, przyciągający ładunek ujemny zemulgowanego lub rozproszonego czynnika impregnującego, wskutek czego tworzy się powłoka dokoła włókien. W dalszej obróbce na sitach maszyny papierniczej zatrzymane zostają zarówno włókna, jak i skoagulowane cząstki niewłóknistej rozproszyny.

Jeśli wodna zawiesina materiału celulozowego jest traktowana kationową żywicą melaminowo-aldehydową w ilości większej niż potrzeba do nadania włóknom celulozowym ładunku dodatniego, wówczas niezaadsorbowana dodatnio naładowana żywica melaminowa również wywiera silne działanie strącające. Tak zatem po dodaniu emulsji lub rozproszyny organicznego czynnika impregnującego zachodzą jednocześnie dwa działania strącające. Część czynnika impregnującego zostaje przyciągnięta i strącona na dodatnio naładowanych włóknach, tworząc zasadniczo równomierną powłokę. Jednocześnie pozostałe zemulgowane lub rozproszone cząstki zo-

stają skoagulowane na drobne kłaczkę, zawierające koloid żywicy melaminowej oraz cząstki dodanej emulsji lub rozproszyny. Te kłaczkę zmieszanych żywic dzięki swemu stanowi subtelnego rozdrobnienia ściśle otaczają i pokrywają część włóknistą mieszaniny i stawiają mały opór wodzie, odchodzącej w czasie spłśniania lub formowania arkuszy z miazgi na sitach. W wyniku tego kombinowanego strącania jest rzeczą możliwą, przy stosowaniu określonej ilości dodawanego koloidu żywicy melaminowo-aldehydowej oraz innych czynników, osiągnąć całkowite lub prawie całkowite zatrzymanie żywicy melaminowej, jak również w żądanym stosunku organicznego środka impregnującego.

Jest jednak również rzeczą możliwą, że inne czynniki odgrywają wybitną rolę przy strącaniu rozproszonego czynnika impregnującego. Tak np. zarówno włókna celulozowe z przylegającymi do nich koloidalnymi cząstkami żywicy melaminowej, jak też nadmiar koloidu żywicy melaminowej pozostały w zawieszinie wodnej, przedstawiają bez wątpienia duże powierzchnie, mogące adsorbować z roztworu wodnego cząsteczki najrozmaitszych środków emulgujących. Taki mechanizm tłumaczy, dlaczego materiały rozproszone za pośrednictwem niejonowych a w niektórych przypadkach nawet kationowych środków rozpraszających lub emulgujących są często zatrzymywane na włóknach celulozowych w obecności roztworu koloidalnej kationowej żywicy melaminowej.

Zależnie od rodzaju czynnika impregnującego rozproszyny mogą nie wymagać dodatku środków emulgujących lub rozpraszających, np. w przypadku naturalnych latexów. Niemniej jednak w licznych przypadkach otrzymuje się rozproszyny o mniejszym wymiarze cząstek i o lepszych właściwościach impregnujących przy użyciu środków rozpraszających. Na ogół stosuje się środki rozpraszające anionowe lub niejonowe. Typowymi anionowymi środkami emulgującymi są np. mydła kwasów alifatycznych i cykloalifatycznych, mydła aminowe, sulfonowane związki alifatyczne.

Jako niejonowe środki emulgujące można stosować estry i etery alkoholi wielowodorotlenowych.

Innymi rodzajami związków, które również można stosować jako środki emulgujące lub jako stabilizatory emulsji są gummy i proteiny.

Strącanie czynnika impregnującego i pokrywanie nim włóknistego materiału celulozowego może być różne, zależnie od stosowanego czynnika impregnującego, na ogół jednak ma ono podobny przebieg ogólny. Materiał celulozowy naj-

korzystniej jest zawiesić najpierw w wodzie i rozdrabniać w ciągu czasu dostatecznego do uwodnienia celulozy. Stężenie miazgi może być dowolne, najlepiej jednak około 0,5% — 6%. Następnie dodaje się kationowej żywicy melaminowo-aldehydowej, najkorzystniej w postaci wodnej rozproszonej zawierającej 5 — 15% żywicy stałej, po czym dobrze jest pozostawić zawiesinę w spokoju w ciągu czasu od 15 minut do 3 — 4 godzin lub dłużej. To pozostawianie w spokoju nie jest warunkiem koniecznym, gdyż adsorpcja kationowej żywicy melaminowej przez miazgę papierową następuje nadzwyczaj szybko, jednakże następne zachowanie się impregnowanej masy na maszynie papierniczej jest znacznie lepsze, jeśli dodanie czynnika impregnującego opóźni się o taki okres czasu.

Zmiana przepuszczalności miazgi, impregnowanej żywicą, po krótkim zetknięciu z kationową żywicą melaminową, jest zobrazowana na fig. 2 rysunku, wpływ zaś zmiennych warunków kwasowości i alkaliczności w czasie impregnacji jest przedstawiony na fig. 1. Wyniki, przedstawione w postaci wykresu na fig. 1, otrzymano w powyższej podany sposób. Do 1,5% wodnej zawiesiny białej miazgi alfa dodawano takiej ilości kwasu lub zasady, aby po dodaniu zakwaszonego kwasem solnym koloidu kationowej żywicy melaminowo-formaldehidowej uzyskać pożądaną pH, następnie dodawano koloidu żywicy melaminowej aż do osiągnięcia ilości 6% stałej żywicy w stosunku do wagi miazgi papierowej, mieszano dokładnie i pozostawiano zawiesinę w spokoju przez noc. Nazajutrz doprowadzano pH do 7 przez dodanie kwasu lub zasady i dodawano rozproszony polistyrenu, polimeryzowanego w postaci emulsji, w ilości 100% w stosunku do wagi miazgi papierowej, po czym określano przepuszczalność na aparacie Williamsa. Aparat ten jest małym urządzeniem do wyrobu arkuszy wykonanym tak, że można mierzyć czas przeciekania wody przez sito, na którym formuje się papier. Procentowe zatrzymanie żywicy oznaczano mierząc przybytek wagi wysuszonego arkusza. Wartości podane na osi rzędnych z lewej strony fig. 1 i 2 oznaczają:

$$\frac{\text{waga suchego arkusza} - \text{waga dodanych włókien}}{\text{waga dodanej żywicy}} \times 100$$

Na osi odciętych (fig. 1) oznaczono wartości pH. Krzywa A obrazuje zależność procentowej zawartości zatrzymanej żywicy od pH. Krzywa B (fig. 1) przedstawia zależność czasu przeciekania (prawa podziałka na fig. 1) od wartości pH.

Należy zauważyć, że największe zatrzymanie

żywicy i najkrótszy czas przeciekania osiąga się przy pH=5, które jest też normalnym pH przy wyrobie papieru. Widać jednak, że dobre zatrzymanie żywicy osiąga się też w szerokich granicach wartości pH, co stanowi dalszą korzyść wynalazku.

Wyniki, przedstawione graficznie na fig. 2, otrzymano stosując te same ilości polistyrenu i miazgi papierowej w zawiesinie 1,5%, lecz dodając 10% zakwaszonego kwasem solnym koloidu kationowej żywicy melaminowo-formaldehidowej. W tej serii pomiarów do zawiesiny miazgi papierowej dodawano koloidu żywicy melaminowej z wytworzeniem pH około 3, po czym zawiesinę pozostawiano w spokoju w ciągu zmiennych okresów czasu przed zobojętnieniem jej przy pomocy wodorotlenku sodu do pH=6 — 7 i dodaniem rozproszonego polistyrenu. Następnie mierzono czas przeciekania na aparacie Williamsa i określano zatrzymanie żywicy, ważąc wysuszony arkusz.

Podane krzywe wskazują, że dostatecznie krótki czas przeciekania można osiągnąć nawet przy bardzo dużych ilościach żywicy, jak w tym przypadku przy ilości równej wagowo ilości miazgi papierowej, i to po czasie stania, wynoszącym tylko 30 minut. Widać jednak, że lepsze wyniki osiąga się przy dłuższym czasie stania aż do 3 — 4 godzin, przy czym nie następuje spadek zatrzymania żywicy.

Po przesyceniu włókien celulozowych kationową żywicą melaminową dodaje się czynnika impregnującego w postaci zawiesiny wodnej, utworzonej najkorzystniej z cząstek o stosunkowo niewielkich rozmiarach około 1 — 2 μ . Działanie wytrącające kationowej żywicy melaminowo-aldehydowej nie zależy od wielkości cząstek dodawanego czynnika impregnującego, jednakże osiąga się równomierniejsze powłoczenie włókien celulozowych i lepsze wyniki na maszynie papierniczej, jeśli się stosuje zawiesinę o małych rozmiarach cząstek. Wytrącenie czynnika impregnującego i jego adsorpcja na włóknach celulozowych następuje bardzo szybko tak, że czas stania mieszaniny po dodaniu czynnika impregnującego ma niewielki wpływ.

Ilość koloidalnej żywicy melaminowej, którą należy użyć, aby osiągnąć największe zatrzymanie czynnika impregnującego, jest zależna od rodzaju i wielkości cząstek rozproszonej, od rodzaju koloidu żywicy melaminowej, od czasu zetknięcia włókien miazgi z koloidem żywicy melaminowej, od pH mieszaniny oraz od rodzaju artykułu końcowego, który chce się wytworzyć. Na ogół ilość koloidu żywicy melaminowej waha się od ilości rzędu 0,1% w stosunku do wagi miaz-

gi papierowej aż do kilkakrotnej wagi czynnika impregnującego.

Wykonano szereg prób, mających na celu wykazanie wpływu zmiany warunków.

Tak np. jedną serię prób zrobiono, dodając do zawiesiny 3 g miazgi papierowej kraf-ta w 500 cm³ wody 0,15 g koloidalnej żywicy melaminowo-formaldehydowej oraz, wzrastających ilości wodnej rozproszonej polistyrenu polimeryzowanego w postaci emulsji, którą to rozproszynę przygotowano przy użyciu anionowego środka emulgującego i która zawierała cząstki o wielkości mniejszej niż 0,5 mikrona średnicy.

Stwierdzono, że w roztworach obojętnych (pH=7) około 10 części wagowych polistyrenu zostaje zatrzymanych w arkuszu papieru, wytworzonego z wyżej podanej mieszaniny, na każdą część żywicy melaminowej. Gdy pH mieszaniny, przed dodaniem rozproszonej polistyrenu, powiększono do 10 przez dodanie alkaliów, takich jak wodorotlenek amonu lub sodu, wówczas około 6 części polistyrenu zostało zatrzymanych w arkuszu, a przy pH, doprowadzonym do 4, przez dodanie kwasu zatrzymanych zostało w arkuszu około 14 części polistyrenu na każdą część koloidalnej żywicy melaminowej. Wyniki te wskazują, że aczkolwiek pH mieszaniny ma duży wpływ na zatrzymanie rozproszyn we wszelkich warunkach, to jednak można zatrzymać w papierze duże ilości żywicy lub innej rozproszonej w szerokich granicach pH mieszaniny.

Inną serię prób przeprowadzono z miazgami o trzech różnych stężeniach, w których to próbach utrzymać wszystkie warunki jednakowe z wyjątkiem stosunku koloidu żywicy melaminowej do polistyrenu. Wyniki tych prób przedstawiono graficznie na fig. 3 rysunku, przy czym krzywe ciągłe A, B, C przedstawiają procentową zawartość zatrzymanej żywicy (zarówno żywicy melaminowej, jak i polistyrenu), podczas gdy krzywe przerywane oznaczają czas przeciekania (podziałka prawa) w zależności od zmiany stosunku wagowego żywicy melaminowej do polistyrenu. Należy zauważyć, że zatrzymanie żywicy wzrasta gwałtownie do maksimum wynoszącego ponad 80% przy użyciu około 2 — 10% koloidu żywicy melaminowej w stosunku do wagi polistyrenu, przy czym dokładna ilość zmienia się zależnie od stężenia miazgi. Ze wzrastającym stosunkiem wagowym koloidu żywicy melaminowej do polistyrenu zmniejsza się nieco procentowe zatrzymanie żywicy. Czas przeciekania wzrasta wraz ze wzrostem stosunku wagowego koloidu żywicy melaminowej do polistyrenu. Ponieważ w przemyśle w większości przypadków pożądane jest mieć do czynienia z możliwie najwię-

kszym zatrzymaniem żywicy i najkrótszym czasem przeciekania, widać, że najkorzystniejszy rezultat osiąga się przy dodatku 3 — 8% żywicy melaminowej w stosunku do wagi polistyrenu. Równocześnie jednak możliwe jest włączanie do gotowego arkusza większej proporcji żywicy melaminowej bez zbędnego zmniejszenia procentowej zawartości zatrzymanej żywicy i przepuszczalności miazgi.

Fig. 4 obrazuje wpływ zmian stosunku czynnika impregnującego do miazgi papierowej.

Krzywe A, B, C, D, przedstawiają dla różnych stosunków czynnika impregnującego do wagi włókien (10%, 20%, 50%, 100 % zależność procentowej zawartości zatrzymanego czynnika impregnującego od procentowego stosunku wagowego żywicy melaminowej do czynnika impregnującego.

Krzywe te wskazują, że przy zmniejszających się ilościach czynnika impregnującego potrzebne są większe ilości kationowej żywicy melaminowo-formaldehydowej w celu osiągnięcia maksimum zatrzymania. Przy użyciu stosunkowo dużych ilości czynnika impregnującego, rzędu 50 — 100% lub większych w stosunku do wagi włókien celulozowych, najkorzystniejsza ilość żywicy kationowej waha się w granicach 2 — 15%. Przy mniejszych ilościach czynnika impregnującego, takich jak 5 — 50% w stosunku do wagi celulozy należy użyć większych ilości kationowej żywicy, rzędu 5 — 30%. Większe ilości koloidu żywicy melaminowej, wynoszące do 100% lub więcej w stosunku do wagi czynnika impregnującego, można stosować w razie potrzeby w celu zmian właściwości gotowego produktu, lecz we wszystkich przypadkach połączone to jest ze spadkiem zatrzymania oraz ze wzrostem czasu przeciekania.

Aczkolwiek przy użyciu samej tylko kationowej żywicy melaminowo-aldehydowej osiąga się w dużym stopniu wytrącenie i zatrzymanie dodanego czynnika impregnującego, jest niekiedy rzeczą korzystną dodanie przy obróbce miazgi dodatkowego czynnika strącającego, np. alunu w niewielkich ilościach, rzędu 0,5 — 3% w stosunku do wagi materiału celulozowego. Alunu lub innych czynników strącających dodaje się prawie zawsze po zmieszaniu innych składników, gdyż w razie dodania ich wpierw powodowałyby one koagulację i wytrącanie koloidalnej kationowej żywicy melaminowej z roztworu.

Sposób według wynalazku nadaje się zwłaszcza do stosowania w piapiernictwie.

Papier lub tekturę, zawierające w stanie wykończonym 5 — 75% wagowych żywicy, smół, wosków lub tym podobnych, można stosować do

wielu celów, do których się papier zwykle stosuje, przy czym wykazuje on zwiększoną wytrzymałość, lepszą odporność na wodę, na parę wodną, na tłuszcze, zmniejszoną skłonność do kurczenia się lub rozciągania pod wpływem zmiennych warunków wilgotności itd. W wielu przypadkach pełne wystąpienie tych pożądanych właściwości zależy od obróbki takiej jak suszenie w wysokiej temperaturze, kalandrowanie na zimno lub na gorąco i tym podobne. Tektury wytworzone sposobem według wynalazku nadają się do wytwarzania pudełek i naczyń o dobrych właściwościach ochronnych, przy czym koszty ich wytwarzania można utrzymać na niskim poziomie, stosując rozproszone lub emulsje tanich materiałów żywicznych. Można również wytwarzać tektury do wykładania ścian, podłóg, tektury lub papiery stosowane do różnych konstrukcji, do izolacji, gonty i tym podobne.

Włóknisty materiał celulozowy taki, jak miążga papierowa, impregnowany żywicznymi materiałami sposobem według wynalazku, stanowi ważny artykuł przemysłowy i można go sprzedawać po odwodnieniu lub w postaci lekko sprasowanej spoistej masy. Masę tę można kształtować dowolnym sposobem na kształtki, które następnie kształtuje się na gorąco, albo też można je zemieć (w stanie suchym lub mokrym) i użyć następnie do procesów kształtowania.

Przy kształtowaniu w formach dużych przedmiotów o nieregularnym kształcie z mieszanin, zawierających żywiczny materiał wiążący oraz celulozowy wypełniacz, natrafiano na duże trudności w osiągnięciu równomiernego wypełnienia wszystkich części formy. W celu przewyżczenia tej trudności jednorodną mieszaninę żywicznego materiału wiążącego i wypełniacza kształtowane bez utwardzania żywicy w przybliżeniu nadając mu pożądany kształt końcowego produktu. Sposób według wynalazku nadaje się szczególnie do procesów kształtowania wstępnego, mogącego się odbywać na mokro.

Do wstępnego kształtowania przy użyciu rozтворów kationowej żywicy melaminowo-aldehydowej można używać większą liczbę pospolitych wypełniaczy, jak drzewa sproszkowanego, odpadków bawełnianych, miazgi papierowej krafta, również dobrze jak i macerowanych wyrobów celulozowych i innych wypełniaczy, które kształtkom nadają większą twardość i wytrzymałość na uderzenia. Wypełniacz taki lub dowolną ich mieszaninę zawieszają w wodzie, traktuje się roztworem kationowej żywicy melaminowo-aldehydowej a następnie impregnuje żywicznymi materiałami wiążącymi termoutwardzalnymi, po czym kształtuje się je wstępnie przez odsączanie

na sicie o pożądanym kształcie. Straty żywicy przechodzącej przez sito są zwykle mniejsze niż 25% i nawet te niewielkie ilości żywicy mogą być łatwo odzyskane przez ponowne użycie wody. W metodzie tej korzystnie jest stosować żywice fenolowo-formaldehydowe i krezolowo-formaldehydowe w ilościach 10 — 100% w stosunku do wagi suchych włókien celulozowych. Grubsze płyty wytwarzają się często na tak zwanej „mokrej” maszynie, w której cylinder maszyny papierniczej zasila bęben, na który mokre arkusze można nawijać aż do otrzymania płyty o żądanej grubości. W przypadku użycia żywic termoutwardzalnych można na mokry papier, przed wysuszeniem go, rozpylić katalizator utwardzający taki, jak kwas ftalowy, kwas szczawiowy i tym podobne, albo też w przypadku żywic fenolowo-formaldehydowych można zastosować szesciometylenoceterbaminę i rozpylić ją na suchy papier lub płytę. Uwarstwienie skutecznie się przez sprasowanie stosu impregnowanych arkuszy między gorącymi płytami. Kształtuje się bądź bezpośrednio papier lub płyty, użyte jako kształtki wstępne, bądź też po uprzednim pocięciu lub poszarpaniu spłisnionego materiału włóknistego w celu uzyskania lepszego wypełnienia formy. Sposobem tym otrzymuje się kształtki o dużej wytrzymałości mechanicznej i odporności na uderzenie.

Sposób według wynalazku jest wyjaśniony bliżej w podanych w dalszym ciągu przykładach.

Przykład I. Odważone próbki suchej mielonej miazgi krafta rozcieńczano do stężenia 1% porcje 1200 cm³ traktowano następująco:

- A. Bez dodatków.
- B. Dodano 10% koloidalnej żywicy melaminowo-formaldehydowej w stosunku do wagi suchej miazgi.
- C. Dodano 100% polistyrenu polimeryzowanego w postaci emulsji w stosunku do wagi suchej miazgi.
- D. Dodano mieszając 10% koloidalnej żywicy melaminowo-formaldehydowej a następnie 100% rozproszonego polistyrenu.

Arkusze robiono odsączając porcje 1000 cm³ każdej mieszaniny przez miedziane sito 150-oczkowe umieszczone w lejku Büchnera. Przesącz zawracano dwukrotnie przez osad. Objętość przesączu mierzono następnie i określano całkowitą zawartość w nim substancji stałych. Arkusz suszono, ważono i analizowano na całkowitą zawartość azotu.

Wyniki zebrano w niżej podanej tabeli, w której wszystkie dane są wyrażone w gramach.

MATERIAŁY DODANE					MATERIAŁY ZNALEZIONE			
Proces	Włókna ¹⁾	HCl	Polistyren	Ogólnie	Substancje stałe w wodzie ściekowej	Suchy arkusz	Ogólnie	Żywica ²⁾ melaminowa w arkuszu
A	6	—	—	6,0	0,08	6,19	6,27	—
B	6	0,6	—	6,6	0,33	6,82	7,15	0,25
C	6	—	6,0	12,0	6,08	6,70	12,78	—
D	6	0,6	6,0	12,6	0,25	13,52	13,77	0,53

Wyniki wykazują jasno wzrost zatrzymania zarówno polistyrenu, jak i kationowej żywicy melamino-formaldehydowej, który osiąga się, jeśli obie żywice stosuje się razem. Miazga papierowa niepotraktowana żywicą melaminową nie była zdolna do zatrzymania znaczniejszych ilości polistyrenu mimo, że przesącz zwracano przez filtr dwukrotnie. Miazga zatrzymała też tylko około 40% dodanego koloidu żywicy melaminowej, jeśli nie dodawano polistyrenu. Natomiast gdy dodano obu żywic, zatrzymany został zasadniczo cały polistyren (co najmniej 95%) i około 90% żywicy melaminowej.

Przykład II. Zawiesinę miazgi papierowej krafted traktowano najpierw w ciągu 30 minut,

stałe mieszając, koloidalną żywicą melaminowo-formaldehydową w ilości 3% w stosunku do wagi suchych włókien. Następnie doprowadzono pH do około 6 — 7, przez dodanie wodorotlenku sodu lub amonu, po czym dodano emulsji poliakrylanu etylu. Mieszaninę poddawano mieszaniu w ciągu 30 minut i formowano z niej arkusze.

W podanej niżej tabeli liczby w rubryce „% dodanego akrylanu” wyrażają procent poliakrylanu etylu stałego dodany do zawiesiny miazgi, w stosunku do wagi suchych włókien papierowych.

Wyniki wykazują, że osiąga się duże zatrzymanie poliakrylanu etylu.

Próbka	% dodanego akrylanu	Formowanie arkuszy (stosunkowo)	Woda ściekowa	Waga 500 arkuszy (kg)
1) (bez żywicy melaminowej i akrylowej)		dobrze	klarowna	66
2) bez żywicy melaminowej)	5	„	mętna	—
3)	10	„	bardzo mętna	—
4)	0	„	klarowna	—
5)	5	„	„	73
6)	10	„	„	76
7)	20	„	„	81
8)	50	„	niewyraźna	89

Przykład III. Bieloną miazgę papierową krafted rozdrabniano i rozcieńczano wodą do osiągnięcia stężenia 1,2%. Wówczas dodano koloidalnej żywicy melaminowo-formaldehydowej, w ilości równej wadze suchej miazgi i mieszano w ciągu 30 minut. Mieszaninę odsączono i przemyto dużą ilością wody w celu usunięcia w całości pozostałego koloidu żywicy melaminowej niezadsorbowanego na włóknach miazgi.

Z impregnowanej miazgi sporządzono zawiesinę wodną o stężeniu 1% przy pH=6,3 i z jednej porcji robiono ręcznie arkusze, które, jak wykazała analiza, zawierały 1,1% żywicy melaminowej. Drugą taką samą porcję zadano polistyrenem, polimeryzowanym w postaci emulsji, w ilości 100% w stosunku do wagi suchej miazgi papierowej i również robiono z niej ręcznie arkusze. Taką samą ilość emulsji polistyrenowej

1) w przybliżeniu

2) oznaczona przy pomocy analizy Kjeldahl'a na azot.

• dodano również do innej 1% zawiesiny tej samej miazgi papierowej, której jednakże nie traktowano żywicą melaminową, i mieszaninę również przerobiono ręcznie na arkusze.

Wiecej niż 80% polistyrenu zostało zatrzymanych przez miazgę traktowaną żywicą melaminową, przy czym wytworzone arkusze wykazywały impregnację równomierną. Arkusze otrzymane z miazgi nietraktowanej żywicą melaminową zatrzymały polistyrenu mało lub wcale nie.

Przykład IV. 12% roztwór koloidalnej żywicy melaminowo-formaldehdydowej, zawierającej 5 gramów żywicy, rozcieńczono wodą do 2 litrów i do roztworu dodano, mieszając 200 gramów wodnej emulsji, zawierającej 50 gramów polistyrenu. Polistyren został natychmiast wytrącony i otrzymany osad odsączono. Przesącz był klarowny, co wskazuje, że wytrącenie było całkowite.

Wytrąconą żywicę wysuszono, zmielono i poddano kształtowaniu w temperaturze 155°C i przy ciśnieniu 253 kg/cm².

Próbkę żywicy analizowano na azot i znaleziono, że zawiera ona 6,75 żywicy melaminowo-formaldehdydowej.

Opisane wyżej postępowanie powtórzono, stosując 25 g żywicy melaminowej, 25 g polistyrenu oraz zobojętniając amoniakiem przed sączeniem. Otrzymano również przesącz klarowny. Osad zawierał 46% żywicy melaminowo-formaldehdydowej.

Przykład ten wykazuje działanie wytrącające roztworów koloidalnej kationowej żywicy melaminowo-aldehydowej w nieobecności włóknistego materiału celulozowego.

Przykład V. 80 części wagowych suchej bielonej miazgi krafted zmieszano z wodą na 1% zawiesinę i dodano 168 części 12% koloidalnego roztworu kationowej żywicy melaminowo-formaldehdydowej (20% w stosunku do suchej miazgi papierowej), po czym mieszano w ciągu 10 minut. PH mieszaniny doprowadzono do 4,0 i dodano 160 części rozproszonej polistyrenu, polimeryzowanego w postaci emulsji, wykazującej wielkość cząstek około 0,5 mikrona. Mieszaninę mieszało w ciągu dalszych 10 minut, po czym rozcieńczono ją do 0,6% miazgi i przerobiono ręcz-

nie na arkusze. Woda ściekowa była klarowna, co wskazywało, że zasadniczo cały polistyren został zatrzymany przez miazgę papierową.

Arkusze papieru rozwłókniono mechanicznie, napełniono nimi formę w temperaturze 155°C i w tej temperaturze poddano ciśnieniu w ciągu 5 minut. Otrzymano kształtki o dobrej wytrzymałości mechanicznej i o ładnym wyglądzie.

Drugą porcję miazgi krafted impregnowano 20% żywicy melaminowo-formaldehdydowej i 200% żywicy polistyrenowej tak jak wyżej, z tym wyjątkiem, że pH zawiesiny miazgi, zawierającej kationową żywicę melaminowo-aldehydową, podniesiono do 7,0 przed dodaniem rozproszonej polistyrenu. Impregnowaną miazgę ukształtowano na arkusz o grubości 0,635 cm na lejku Büchnera i wysuszono w temperaturze 93,3°C.

Zę środka tego arkusza wycięto krążek i umieszczono go w okrągłej formie w temperaturze 155°C. Po kilku minutach potrzebnych do nagrzania krążka zamknięto formę i zastosowano ciśnienie 253 kg/cm² w ciągu 5 minut. Krążek przybrał kształt formy.

Przykład VI. Roztwór 200 g produktu kondensacji trzeciorzędowego butylofenu i formaldehydu w 300 g metylocykloheksanonu zmieszano w temperaturze 93°C z 440 g wody zawierającej 2,5 g dwuoktylosulfobursztynianu sodu i 10 g produktu kondensacji jednopalmitynianu sorbitu z tlenkiem etylenu. Mieszaninę homogenizowano na emulsję o średniej wielkości cząstek 1 — 2 mikronów. Zawartość substancji stałych wynosiła 23,8%.

Miazgę krafted rozcieńczono wodą do zawartości 1% włókien i dodano roztworu koloidalnej żywicy melaminowo-aldehydowej, po czym mieszano w ciągu 5 minut i doprowadzono pH do żądanej wartości przez dodawanie wodorotlenku sodu lub kwasu solnego. Następnie dodano emulsji żywicy fenolowo-aldehydowej, otrzymanej w sposób opisany powyżej, mieszano w ciągu 5 minut i impregnowane włókna formowano na arkusze na laboratoryjnej maszynie do robienia arkuszy. Arkusze te wyciskano między bibułą i suszono w temperaturze 100 — 120°C w suszarce bębnowej, po czym ogrzewano je w ciągu jednej godziny do temperatury 260°C.

Włączano do miazgi różne ilości żywicy fenolowo-formaldehdydowej i koloidu melaminowo-formaldehdydowego i określano zatrzymanie żywicy. Otrzymano wyniki podane poniżej.

Próba	Włókien ¹⁾	% żywicy w stosunku do suchych włókien		PH miazgi	Grubość arkusza w cm	Średnia waga arkusza w g	Zatrzymana ²⁾ żywica w %
		fenolowej	melami- nowej				
A1	0,5	50	5	7,0	0,0254	0,60	31
A2	1,0	"	"	"	0,0432	1,29	53
A3	2,0	"	"	"	0,0787	2,70	64
A4	3,0	"	"	"	0,1168	4,34	81
R1	0,5	100	10	7,0	0,0254	0,75	45
B2	1,0	"	"	"	0,0557	1,61	56
B3	2,0	"	"	"	0,813	3,36	62
B4	3,0	"	"	"	0,1205	5,38	72
C1	0,5	150	15	7,0	0,0305	0,94	53
C2	1,0	"	"	"	0,558	2,00	61
C3	2,0	"	"	"	0,1067	4,30	70
C4	3,0	"	"	"	0,1598	6,91	79
D1	0,5	200	20	7,0	0,0305	1,01	46
D2	1,0	"	"	"	0,0635	2,38	63
D3	2,0	"	"	"	0,1205	5,22	73
D4	3,0	"	"	"	0,1578	6,92	90
E1	0,5	150	15	4,0	0,0229	0,62	14
E2	1,0	"	"	"	0,0432	1,37	22
E3	2,0	"	"	"	0,0813	2,89	27
E4	3,0	"	"	"	0,1205	4,63	33
F1	0,5	150	15	5,0	0,0254	0,82	39
F2	1,0	"	"	"	0,0558	1,86	52
F3	2,0	"	"	"	0,1041	3,99	60
F4	3,0	"	"	"	0,1549	6,55	72
G1	0,5	150	15	6,0	0,0279	0,88	46
G2	1,0	"	"	"	0,0558	1,97	59
G3	2,0	"	"	"	0,1082	4,27	69
G4	3,0	"	"	"	0,1524	6,76	76
H	0,5	Bez	Bez	7,0	0,0229	0,53	—
H	1,0	"	"	"	0,0406	1,03	—
H	2,0	"	"	"	0,0660	2,06	—
H	3,0	"	"	"	0,0889	3,16	—

1) gramów suchych włókien w zawieszynie, z której robiono arkusz

2) $\frac{\text{waga arkusza} - \text{waga włókien}}{\text{Waga żywicy dodanych}} \times 100$

Wyniki wskazują, że przy użyciu roztworów koloidalnej żywicy melaminowo-aldehydowej uzyskuje się duży stopień zatrzymania żywic termoutwardzalnych, w rodzaju produktów kondensacji fenolowo-formaldehydowych.

Przykład VII. Arkusze, impregnowane żywicą fenolowo-formaldehydową sposobem opisanym w poprzednim przykładzie, kształtowano na uwarstwione płyty. Zawiesinę wodną bielonej miazgi krafta o stężeniu 1% traktowano 20% koloidu żywicy melaminowo-formaldehydowej a następnie 200% żywicy fenolowej w stosunku do wagi suchych włókien papieru, po czym otrzymaną impregnowaną miazgę formowano na arkusze o wymiarach 15,24 x 15,24 cm na ręcznej maszynie papierniczej. Mokre arkusze wyciskano między bibułą, suszono w suszarce bębnowej w temperaturze 100 — 120°C, a następnie ogrzewano do temperatury 126,6°C w ciągu jednej godziny. Suche arkusze zawierały około 60. — 70% żywicy.

Uwarstwianie przeprowadzano składając 3 — 6 arkuszy jeden na drugi, ściskając je pomiędzy płytami stalowymi pod ciśnieniem 210 kg/cm² w temperaturze 160°C w ciągu 10 minut i następnie ochładzając pod ciśnieniem. Otrzymane uwarstwione płyty były dostatecznie sztywne i wykazywały równomierne rozdzielenie żywicy.

Przykład VIII. Do rozcieńczonej 2% miazgi krafta, dobrze mieszając, dodano koloidalnego roztworu kationowej żywicy melaminowo-formaldehydowej, zawierającego 12% żywicy stałej, który to roztwór zakwaszony był 0,8 mola kwasu solnego na mol melaminy i pozostawiony do starzenia w ciągu 16 — 20 godzin. Po upływie około 90 minut dodano dostatecznej ilości roztworu wodorotlenku sodu w celu podniesienia pH do 6,7 po czym wmieszano polistyren. Użyto polistyrenu polimeryzowanego w postaci emulsji i rozcieńczonego do zawartości 24,3% substancji stałej.

Po dodaniu całej ilości żywicy stężenie miazgi wynosiło 2,57%. Sucha substancja ładunku zawierała 62,8% miazgi suchej, 53,7% polistyrenu i 3,5% żywicy melaminowo-formaldehydowej. Ogrzewano początkowo miazgę do temperatury 35°C, i dodano pod koniec wytwarzania do holdendra i do zamkniętego obiegu wody ściekowej ałunu w ilości 1 — 2% w stosunku do wagi włókien. Otrzymano papier uwarstwiony o grubości 0,0254 cm.

Maszyna wyposażona była w 17 walców suszących, które pracowały w temperaturach wzrastających od 37,7°C do 86,6°C. Przylepiania się i osadzania na walcach nie było. Gotowy arkusz

zawierał 74,6% włókien papierowych, 22,6% polistyrenu i 2,8% żywicy melaminowo-formaldehydowej. Zatrzymania żywic wynosiły więc odpowiednio 57% i 68%. Arkusz zawierał tylko 0,06% jonów chlorkowych, co wskazuje, że kwas solny został z kationowej żywicy melaminowej usunięty w czasie procesu.

Przykład IX. Dwie dodatkowe próby wykonano na maszynie papierniczej podobnie jak w przykładzie poprzednim, stosując inne ilości emulsji polistyrenu i kationowej żywicy melaminowo-formaldehydowej.

W pierwszej z tych prób sucha substancja ładunku zawierała 48,1% bielonej miazgi papierowej krafta, 47,1% polistyrenu i 4,8% żywicy melaminowo-formaldehydowej. Miazgę przygotowano, tak jak w poprzednim przykładzie, nie dodając ałunu, przy czym stężenie w kadzi doprowadzono do 3,63% a pH do 4,5. Otrzymano papier zawierający 55,5% miazgi celulozowej, 40,3% polistyrenu i 4,2% żywicy melaminowo-formaldehydowej, a zatem zatrzymanie wynosiło 75% polistyrenu i 75% żywicy melaminowej. Jeszcze większe ilości żywicy włączono do papieru przy drugiej próbie. Sucha substancja ładunku zawierała 35,4% miazgi krafta, 58,9% polistyrenu i 5,7% kationowej żywicy melaminowo-formaldehydowej. Otrzymano papier o grubości 0,03048 cm zawierający 50,6% miazgi, 44,5% polistyrenu i 4,9% żywicy melaminowej. Papier z obu prób wykazywał tylko bardzo niewielką zawartość chlorków (0,05%).

Zastrzeżenia patentowe

- 1 Sposób włączania czynników impregnujących do włóknistych materiałów celulozowych, znamienny tym, że włóknisty materiał celulozowy zawieszają w wodzie i dodaje się do niego koloidalnego roztworu kationowej żywicy melaminowo-aldehydowej i wodnej rozproszonej, zawierającej czynnik impregnujący w stanie niewytrąconym, przy czym znaczna część wspomnianego czynnika działaniem kationowej żywicy melaminowo-aldehydowej wytrąca się równomiernie na włóknach.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że najpierw dodaje się wspomnianego koloidalnego roztworu kationowej żywicy melaminowo-aldehydowej do wodnej zawiesiny włókien a następnie dodaje się rozproszonej, zawierającej wspomniany czynnik impregnujący.
3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że po dodaniu żywicy melaminowej lecz przed dodaniem wspomnianej rozproszonej substancji impregnującej zawiesinę pozostawia się w

spokoju w stanie niealkalicznym najkorzystniej co najmniej na 30 minut.

4. Sposób według zastrz. 3, znamienne tym, że pH zawiesiny przed pozostawieniem w spokoju dobiera się około 3 — 6.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienne tym, że stosuje się rozproszoną czynnik impregnującego, zawierającą anionowy lub niejonowy środek emulgujący.
6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienne tym, że dodaje się czynnik impregnującego w ilości większej niż 5%, a w razie potrzeby 50 — 100% w stosunku do wagi włóknistego materiału celulozowego.
7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienne

tym, że jako czynnik impregnujący stosuje się niewytrąconą żywicę taką, jak polistyren w stanie niestrawionym.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienne tym, że stosuje się wodną zawiesinę materiału celulozowego o stężeniu 0,5 — 6%.
9. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamienne tym, że kationowej żywicy melaminowo-aldehydowej dodaje się do wspomnianej zawiesiny materiału celulozowego w ilościach 2 — 30%, korzystnie 2 — 15%, w stosunku do wagi wspomnianego materiału.

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

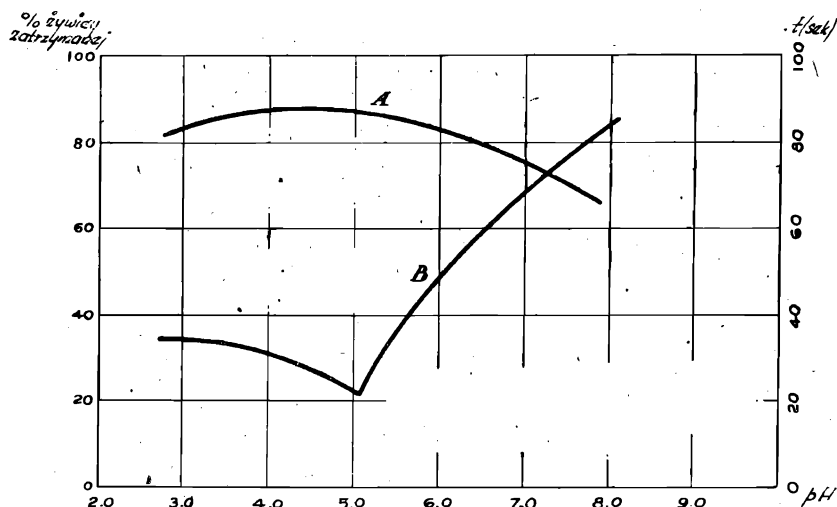


FIG. 1.

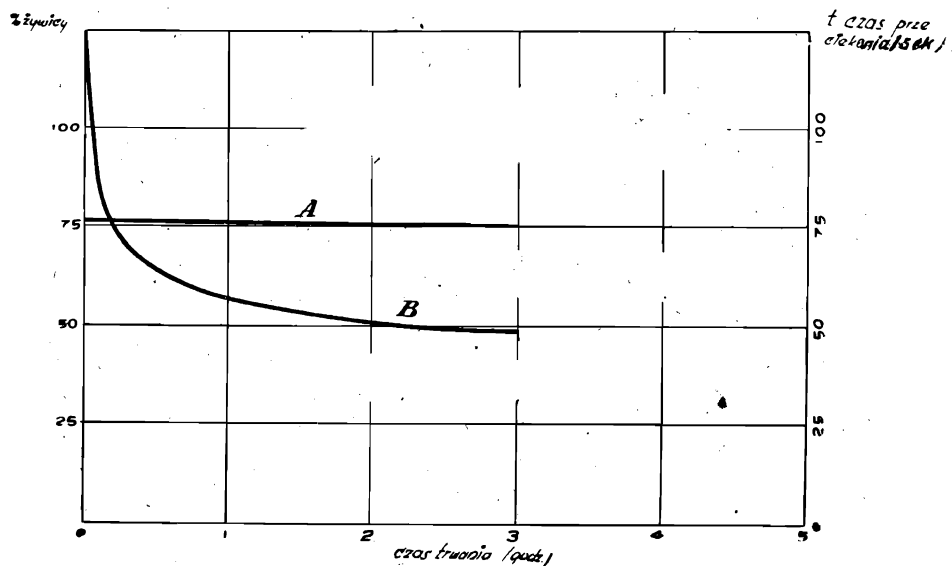


FIG. 2.

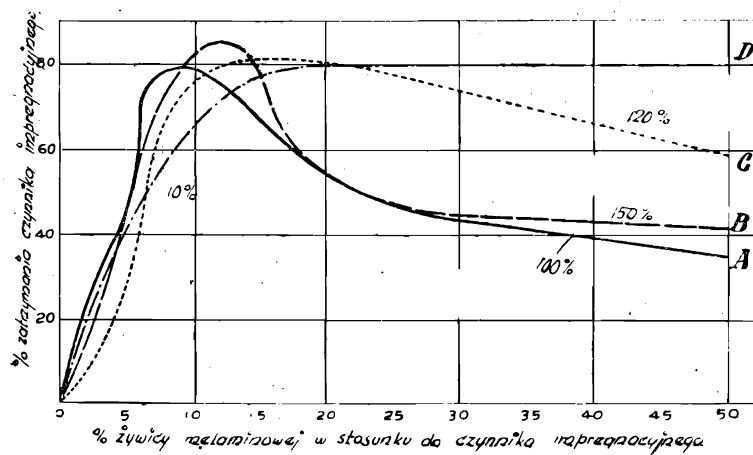
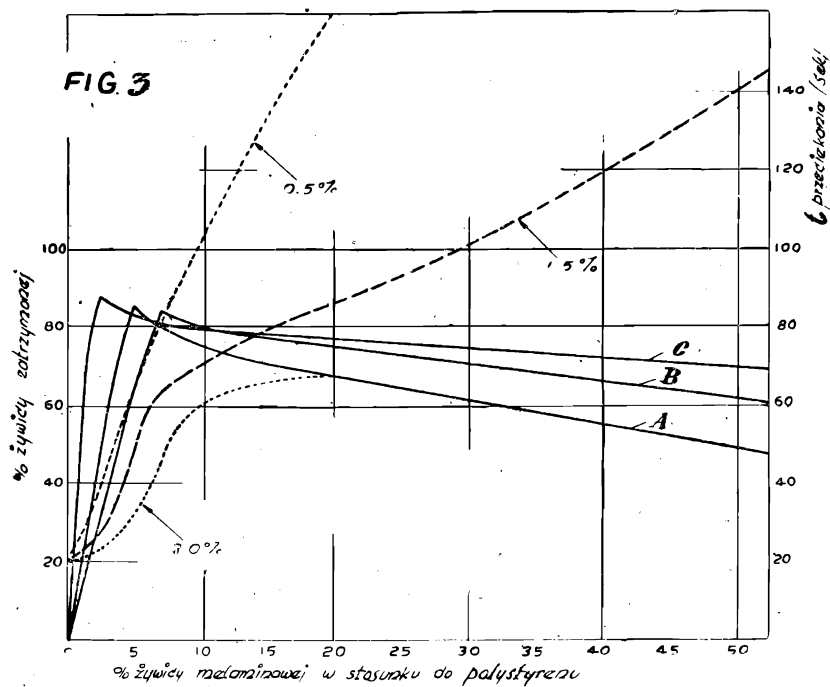


FIG. 4