

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 22279

(13) С1

(46) 2018.12.30

(51) МПК

D 21H 23/04 (2006.01)

D 21H 17/70 (2006.01)

(54)

**СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАПОЛНЕННОЙ
БУМАЖНОЙ МАССЫ**

(21) Номер заявки: а 20150121

(22) 2015.03.03

(43) 2016.10.30

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Щербакова Татьяна Оле-
говна; Черная Наталья Викторовна;
Жолнерович Наталья Викторовна
(ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение об-
разования "Белорусский государст-
венный технологический универ-
ситет" (ВУ)

(56) RU 2130985 С1, 1999.

ЩЕРБАКОВА Т.О. и др. Труды
БГТУ: Серия 4. Химия, технология
органических веществ и биотехно-
логия. - Минск, 2014. - С. 120-123.

ЩЕРБАКОВА Т.О. и др. Труды БГТУ.
Серия 4: Химия, технология органиче-
ских веществ и биотехнология. -
Минск, 2013. - С. 173-175.

SU 377462, 1973.

RU 2499094 С1, 2013.

ВУ 16044 С1, 2012.

ВУРАСКО А.В. и др. Технология по-
лучения, обработки и переработки бу-
маги и картона. - Екатеринбург, 2011. -
С. 55-63.

КУРТА М.П. и др. Новые материалы и
технологии их обработки. Сборник
научных работ XIV Республиканской
студенческой научно-технической
конференции. - Минск: БНТУ, 2013. -
С. 219-221.

(57)

Способ изготовления наполненной бумажной массы, включающий роспуск волокни-
стого полуфабриката, размол, введение в полученную массу катионного полиэлектролита
и синтетического проклеивающего вещества на основе димеров алкилкетенов, **отличаю-
щийся** тем, что на стадии роспуска волокнистого полуфабриката вводят Ва(ОН)₂, а на
стадии размола вводят Na₂SO₄ при следующем соотношении компонентов, мас. %:

волокнистый полуфабрикат	75,4-92,1
Ва(ОН) ₂	3,4-11,1
Na ₂ SO ₄	4,1-13,2
катионный полиэлектролит	0,05-0,06
синтетическое проклеивающее вещество на основе димеров алкилкетенов	0,04-0,30,

при этом Ва(ОН)₂ и Na₂SO₄ берут в стехиометрическом соотношении, необходимом для
получения ВаSO₄.

Изобретение относится к целлюлозно-бумажному производству и может быть исполь-
зовано при изготовлении высокозольных видов бумаги, например для писчей, чертежной,
рисовальной, тетрадной и этикеточной бумаги, а также бумаги для ксероксов и покровных
слоев полиграфических видов картона.

ВУ 22279 С1 2018.12.30

Известен способ получения бумажной массы [1], который основан на наполнении бумажной массы путем добавления к волокнистой суспензии карбоната кальция. В качестве волокнистого сырья предлагается использовать целлюлозу бисульфитную из лиственных и хвойных пород древесины. Рекомендуется в несколько стадий модифицировать природный наполнитель (карбонат кальция), а в качестве модификатора могут выступать нанопорошки оксида и гидроксида алюминия. Для увеличения гидрофобных свойств бумажной массы используется синтетическое проклеивающее вещество на основе димеров алкилкетенов, а в качестве вспомогательного вещества - катионный крахмал. Компонентный состав, %:

целлюлоза бисульфитная:	
из лиственных пород древесины	20,0-30,0
из хвойных пород древесины	70,0-80,0
карбонат кальция	18,0-19,0
нанопорошки оксида и гидроксида алюминия	0,05-0,50
катионный крахмал	0,5-0,7
синтетическое проклеивающее вещество на основе димеров алкилкетенов	0,3-0,4.

Недостатком известного способа получения бумажной массы является необходимость дополнительного применения вспомогательных химических веществ (нанопорошки оксида и гидроксида алюминия), в присутствии которых степень удержания наполнителя возрастает на 28-30 %, но не превышает 89 %, что приводит к неоправданным его потерям (около 11 %) на сеточном столе бумагоделательной машины. Это объясняется протеканием процесса наполнения в режиме гомотоагуляции, который сопровождается неравномерным распределением и недостаточно прочной фиксацией частиц наполнителя на поверхности волокон. Кроме того, снижается механическая прочность бумажного листа, и предлагаемая модификация наполнителя требует дополнительного технологического оборудования.

Наиболее близким к заявляемому по технической сущности и достигаемому результату является способ изготовления бумажной массы [2], основанный на введении в волокнистую суспензию, включающую целлюлозу сульфатную из лиственных пород древесины и термомеханическую массу со степенью помола 40-45°ШР, наполнителя в виде каолина (расход 140 кг/т, что составляет 14,0 %) и синтетического проклеивающего вещества на основе димеров алкилкетенов (21 кг/т (0,42 %)) при использовании в качестве коагулянтов полиакриламида (0,44 кг/т (0,044 %)), сульфата алюминия (45 кг/т (4,5 %)) и катионного крахмала (5,5 кг/т (0,55 %)). Предлагается в качестве флокулянтов использовать полисульфонпирролидиний хлорид (0,32 кг/т (0,032 %)), сополимер метакриламида с аммонийной солью метакриловой кислоты (0,30 кг/т (0,030 %)), сополимер пиперилена с акрилонитрилом (0,35 кг/т (0,035 %)) или сополимер пиперилена с метакриловой кислотой (0,31 кг/т (0,031 %)). Компонентный состав, %:

волокнистый полуфабрикат:	
целлюлоза сульфатная:	
из лиственных пород древесины	30,0
из хвойных пород древесины	50,0
термомеханическая масса	20,0
каолин	14
синтетическое проклеивающее вещество на основе димеров алкилкетенов	0,42
коагулянт (полиакриламид, сульфат аммония, катионный крахмал)	0,044-4,5
флокулянт (полисульфонпирролидиний хлорид, сополимер метакриламида с аммонийной солью метакриловой кислоты, сополимер пиперилена с акрилонитрилом, сополимер пиперилена с метакриловой кислотой)	0,030-0,035.

В качестве флокулянтов предлагается использовать водорастворимые синтетические органические полимеры и сополимеры, содержащие в своем составе реакционно-способную (карбоксильную, сульфоновую или нитрильную) группу, способные за счет адсорбции макромолекул полимеров и сополимеров на волокнах и частицах наполнителя изменять величину и знак поверхностного заряда частиц дисперсной фазы. Кроме того, органические полимеры и сополимеры усиливают процесс флокуляции в волокнистой суспензии за счет увеличения электростатической составляющей сил взаимодействия, повышая тем самым степень удержания волокна и наполнителя в структуре бумаги, а следовательно, снижая расход свежепоступающего волокнистого сырья при изготовлении бумажной продукции.

Недостатком известного способа является узкий диапазон значений степени помола волокнистой суспензии (40-45°ШР), что не позволяет применять данную технологию в процессе изготовления широкого ассортимента продукции. В данном способе необходимо применение системы вспомогательных химических веществ, представляющей собой сочетание трех компонентов: "полиакриламид + сульфат алюминия + катионный крахмал", что способствует повышению степени удержания частиц наполнителя и мелких волокон в структуре бумаги. По известному способу изготовления бумажной массы предлагается также использовать высокий расход проклеивающего вещества (0,42 %), что приводит к удорожанию бумажной продукции. Кроме того, данный способ изготовления бумажной массы связан с необходимостью приготовления флокулянтов (полисульфонпирролидиний хлорид, сополимер метакриламида с аммонийной солью метакриловой кислоты, сополимер пиперилена с акрилонитрилом, сополимер пиперилена с метакриловой кислотой) непосредственно перед добавлением их в волокнистую суспензию, что свидетельствует о его трудоемкости. Одним из недостатков является получение бумажной массы в кислой среде при pH 4,65-4,85. Протекаемый процесс наполнения в режиме гомотоагуляции не позволяет равномерно распределиться и прочно зафиксироваться разновеликим, крупнодисперсным и неоднородным частицам наполнителя на поверхности волокон, поэтому степень удержания таких частиц в структуре бумаги не превышает 78 %.

Задачей предлагаемого изобретения является повышение степени удержания наполнителей в структуре бумаги путем смещения процесса наполнения из традиционного режима гомотоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции, характеризующийся равномерным распределением - монослоем и прочной фиксацией частиц наполнителя на поверхности волокон с одновременным протеканием процесса пенетрации, обусловленным проникновением частиц наполнителей в люмены волокон.

Для решения поставленной задачи предлагается способ изготовления наполненной бумажной массы, включающий последовательное введение в 1-4 %-ную волокнистую суспензию 10 %-ного раствора первого компонента (гидроокись бария $Ba(OH)_2$) на стадии роспуска волокнистого сырья и 10 %-ного раствора второго компонента (сульфата натрия Na_2SO_4) на стадии размола до степени помола 40-55°ШР. Данный способ изготовления наполненной бумажной массы в слабощелочной среде при pH 8,0 позволяет не только получить однородные высокодисперсные частицы дисперсной фазы наполняющего вещества сульфата бария $BaSO_4$ со средним размером частиц 0,50-0,57 мкм, но и увеличить степень удержания наполнителя в структуре бумаги от 78 до 95-99 % и более, а также сократить время, необходимое для фибриллирования волокон и повышения степени помола от 15-18 до 40-55°ШР, с 21 до 15 мин и максимально сохранить первоначальную средневзвешенную длину волокна (0,811 мм). Количество введенных компонентов должно соответствовать их стехиометрическому соотношению согласно реакции их взаимодействия $Ba(OH)_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2NaOH$, с целью получения синтетического высокодисперсного наполнителя в количестве 7-15 % по отношению к массе волокнистого полуфабриката. Предлагается введение катионного полиэлектролита и синтетического проклеивающего вещества на основе димеров алкилкетенов для увеличения степени удержания

BY 22279 C1 2018.12.30

компонентов бумажной массы в структуре бумаги и придания гидрофобных свойств соответственно. Предлагается следующий компонентный состав, %:

волокнистый полуфабрикат	75,4-92,1
Ba(OH) ₂ (первый компонент)	3,4-11,1
Na ₂ SO ₄ (второй компонент)	4,1-13,2
катионный полиэлектролит	0,05-0,06
синтетическое проклеивающее вещество на основе димеров алкилкетенов	0,04-0,30.

В качестве волокнистого сырья предлагается использовать первичные (сульфатная целлюлоза из хвойной или лиственной древесины) и вторичные (макулатура марок МС-1А - МС-6А) волокнистые полуфабрикаты. В процессе роспуска волокнистого сырья в 1-4 %-ную волокнистую суспензию вводится 10 %-ный раствор гидроокиси бария Ba(OH)₂ (первый компонент для получения синтетического наполнителя), а в процессе размола - 10 %-ный раствор сульфата натрия Na₂SO₄ (второй компонент для получения целевого продукта - синтетического наполнителя Ba₂SO₄). Стадию размола волокнистой суспензии проводят до достижения степени помола 40-55°ШР. Для образования синтетического наполнителя в количестве 7-15 % по отношению к массе волокнистого полуфабриката необходимо вводить в распущенную волокнистую суспензию сначала первый компонент (3,4-11,1 % гидроксида бария), а затем второй компонент (4,1-13,2 % сульфата натрия). Количество введенных компонентов должно соответствовать их стехиометрическому соотношению согласно реакции их взаимодействия: Ba(OH)₂ + Na₂SO₄ = BaSO₄ + 2NaOH. Полученные частицы дисперсной фазы синтетического наполнителя BaSO₄ имеют средний размер 0,50-0,57 мкм. Расход полученного высокодисперсного синтетического наполнителя может изменяться, таким образом, от 70 до 150 кг/т (7-15 %). Наполненная бумажная масса имеет слабощелочную среду (рН 8,0), что обусловлено присутствием гидроксида натрия NaOH; в таких условиях ускоряется процесс набухания волокон, и за счет этого сокращается продолжительность процесса фибриллирования с сохранением первоначальной длины волокон 0,811 мм, что позволяет сократить продолжительность стадии размола целлюлозы из лиственных и хвойных пород в лабораторном роле от 21 до 15 мин и, следовательно, сократить расход электроэнергии на 7-10 %.

Катионный полиэлектролит в количестве 0,5-0,6 кг/т (0,05-0,06 %) способствует ускорению обезвоживания наполненной бумажной массы на 3-8 % и повышению степени удержания высокодисперсных частиц синтетического наполнителя в структуре бумаги до 95-99 %.

Синтетическое проклеивающее вещество на основе димеров алкилкетенов (АКД) предлагается применять в количестве 2-15 кг/т (0,04-0,30 %) для придания бумаге гидрофобных свойств.

Порядок введения химикатов в волокнистую суспензию следующий: Ba(OH)₂ → Na₂SO₄ → полиамин/полиэтиленимин → АКД.

Сущность изобретения поясняется примерами.

Пример 1 (по изобретению).

В качестве волокнистого сырья используется целлюлоза сульфатная из лиственных пород древесины. На стадии роспуска волокнистого полуфабриката вводили в 1 %-ную волокнистую суспензию 10 %-ный раствор гидроокиси бария Ba(OH)₂ (первый компонент для получения синтетического наполнителя) в количестве 5,14 %, а на стадии размола - 10 %-ный раствор сульфата натрия Na₂SO₄ (второй компонент для получения целевого продукта - синтетического наполнителя) в количестве 4,27 %. В данном примере получали синтетический высокодисперсный наполнитель в количестве 7 %. Количество введенных компонентов соответствовало их стехиометрическому соотношению согласно реакции их взаимодействия Ba(OH)₂ + Na₂SO₄ = BaSO₄ + 2NaOH. Процесс внешнего и внутреннего фибриллирования проводят до достижения степени помола 40°ШР. Время размола со-

ВУ 22279 С1 2018.12.30

ставляет 18 мин, средневзвешенная длина волокон 0,892 мм. Наполненная бумажная масса имеет слабощелочную среду (рН 7,9). Приведенные условия роспуска и размола волокнистого сырья обеспечивают сокращение продолжительности процесса фибриллирования целлюлозы сульфатной из лиственных пород древесины и способствуют сокращению затрат электроэнергии на 7-10 %.

На следующей стадии вводили катионный полиэлектролит (полиамин) в количестве 0,05 %, что способствует увеличению скорости обезвоживания наполненной бумажной массы на 3-8 % и повышению степени удержания высокодисперсных частиц синтетического наполнителя в структуре бумаги до 99,43 %.

На последней стадии необходимо вводить в полученную наполненную волокнистую суспензию синтетическое проклеивающее вещество на основе димеров алкилкетенов (АКД) в количестве 0,04 % для придания бумаге гидрофобных свойств. Состав бумажной массы, мас. %:

целлюлоза сульфатная из лиственных пород древесины	90,5
Ba(OH) ₂ (первый компонент для получения синтетического наполнителя)	5,14
Na ₂ SO ₄ (второй компонент для получения синтетического наполнителя)	4,27
полиамин	0,05
синтетическое проклеивающее вещество на основе димеров алкилкетенов	0,04.

Составы бумажных масс для изготовления бумаги по изобретению и прототипу представлены в табл. 1.

Из наполненной бумажной массы (рН 7,9) изготавливают образцы бумаги массой 80 г/м². Образцы бумаги испытывают по стандартным методикам и определяют степень удержания наполнителя, разрывную длину, белизну, впитываемость при одностороннем смачивании, степень проклейки по штриховому методу и зольность. Свойства образцов бумаги представлены в табл. 2.

Остальные примеры выполнены аналогично примеру 1 и отличаются видом волокнистого полуфабриката и его степенью помола, а также видом и содержанием в композиции бумажной массы исходных химикатов.

Из табл. 2 видно, что предлагаемый способ изготовления бумажной массы по сравнению с аналогичным показателями согласно прототипу позволяет увеличить степень удержания наполнителя от 57,3-78,1 % до 95,51-99,64 % (на 22-40 %), разрывную длину от 6980-7780 м до 6860-7925 м (на 5 %), белизну от 59,98-65,52 % до 69,20-73,09 % (10-13 %), при этом впитываемость при одностороннем смачивании не превышает 17,2 г/м², а степень проклейки составляет 2,4 мм.

Таблица 1

Составы бумажных масс для изготовления бумаги по изобретению и прототипу

Примеры	Волокнистый полуфабрикат, %				Степень помола, °ШР	АКД, %	природный (каолин)	Наполнитель, %			Вспомогательные химические вещества, %							ПЭИ			
	Ц1	Ц2	ТММ	МК				синтетический (сульфат бария)	получают путем взаимодействия 1 и 2 компонента	ПАА	СА	КК	А	Б	В	Г	ПА				
																			всего	в том числе	
																				Ba(OH) ₂	Na ₂ SO ₄
1 (по изобретению)	-	90,50	-	-	40	0,04	-	7	5,14	4,27	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	-	
2 (по изобретению)	86,47	-	-	-	40	0,04	-	10	7,34	6,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,06	
3 (по изобретению)	39,87	39,87	-	-	40	0,06	-	15	11,01	9,14	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	-	
4 (по изобретению)	23,92	55,81	-	-	45	0,06	-	15	11,01	9,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,06	
5 (по изобретению)	63,32	27,14	-	-	50	0,08	-	7	5,14	4,27	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	-	
6 (по изобретению)	51,86	34,57	-	-	50	0,08	-	10	7,34	6,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,06	
7 (по изобретению)	31,88	47,82	-	-	55	0,10	-	15	11,01	9,14	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	-	
8 (по изобретению)	-	-	-	79,69	55	0,10	-	15	11,01	9,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,06	
9 (по изобретению)	45,19	-	-	45,19	50	0,15	-	7	5,14	4,27	-	-	-	-	-	-	-	-	0,06	-	
10 (по изобретению)	-	8,63	69,05	8,63	50	0,20	-	10	7,34	6,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,06	
11 (по изобретению)	15,92	-	47,76	15,92	55	0,20	-	15	11,01	9,14	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	-	
12 (по изобретению)	39,75	31,80	-	7,94	50	0,30	-	15	11,01	9,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,06	
13 (по прототипу)	30	50	20	-	40	0,42	14	-	-	-	0,44	4,5	0,55	-	-	-	-	-	-	-	
14 (по прототипу)	30	50	20	-	40	0,42	14	-	-	-	-	-	0,55	0,032	-	-	-	-	-	-	
15 (по прототипу)	30	50	20	-	45	0,42	14	-	-	-	-	-	0,55	-	0,03	-	-	-	-	-	
16 (по прототипу)	30	50	20	-	45	0,42	14	-	-	-	-	-	0,55	-	-	0,035	-	-	-	-	
17 (по прототипу)	30	50	20	-	40	0,42	14	-	-	-	-	-	0,55	-	-	-	0,031	-	-	-	

Примечание: условные обозначения:

Ц1 - целлюлоза сульфатная из хвойных пород; Ц2 - целлюлоза сульфатная из лиственных пород; ТММ - термомеханическая масса; МК - макулатура; АКД - синтетическое проклеивающее вещество на основе димеров алкилкетенов; СА - сульфат алюминия; ПАА - полиакриламид; КК - катионный крахмал; ПА - полиамин; ПЭИ - полиэтиленимин; А - полисульфонпирролидиний хлорид; Б - сополимер метакриламида с аммонийной солью метакриловой кислоты; В - сополимер пиперилена с акрилонитрилом; Г - сополимер пиперилена с метакриловой кислотой.

Свойства бумаги по изобретению и прототипу

Примеры	Показатели качества бумаги					
	Степень удержания наполнителя, %	Разрывная длина, м	Белизна, %	Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м ²	Степень проклейки по штриховому методу, мм	Зольность, %
1 (по изобретению)	99,43	7865	69,20	15,9	2,4	6,59
2 (по изобретению)	99,44	7845	71,09	14,9	2,4	9,65
3 (по изобретению)	99,61	7605	72,52	15,8	2,4	14,69
4 (по изобретению)	99,64	7595	72,49	17,2	2,4	14,85
5 (по изобретению)	98,85	7925	69,98	16,1	2,4	6,32
6 (по изобретению)	97,82	7895	71,45	16,8	2,4	9,74
7 (по изобретению)	98,84	7615	71,92	15,4	2,4	14,54
8 (по изобретению)	95,51	6860	73,09	14,8	2,4	18,89
9 (по изобретению)	96,86	6910	71,91	13,1	2,4	10,42
10 (по изобретению)	98,83	7225	70,58	11,5	2,4	9,89
11 (по изобретению)	97,13	6945	71,98	14,2	2,4	16,14
12 (по изобретению)	97,25	6975	71,98	11,1	2,4	15,40
13 (по прототипу)	57,30	7780	59,98	15,3	2,4	7,35
14 (по прототипу)	73,70	7520	61,51	13,2	2,4	10,16
15 (по прототипу)	74,50	7210	62,42	11,9	2,4	10,23
16 (по прототипу)	75,20	6980	63,99	18,3	2,4	10,31
17 (по прототипу)	78,10	7290	65,52	15,4	2,4	10,79

Настоящее изобретение может найти применение на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности, выпускающих различные виды бумаги, к которым предъявляются повышенные требования к физико-механическим и оптическим показателям качества, таких как ОАО "Слонимский картонно-бумажный завод "Альбертин" (г. Слоним), филиал "Добрушская бумажная фабрика "Герой труда" ОАО "Управляющая компания холдинга "Белорусские обои" (г. Добруш), РУП "Завод газетной бумаги" (г. Шклов).

Источники информации:

1. Патент RU 2499094, 2013 (аналог).
2. Патент RU 2130985, 1999 (прототип).