



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 00345

(22) Data de depozit: 13.04.2011

(41) Data publicării cererii:
30.10.2012 BOPI nr. 10/2012

(71) Solicitant:
• CRĂCIUN GRIGORE,
STR. ȘTEFAN CEL MARE NR. 1 BL. B1
SC. B AP. 25, DEJ, CJ, RO;
• DUȚUC GHEORGHE, STR. 1 MAI NR. 22,
DEJ, CJ, RO;
• FALUP ANCA, STR. VEVERIȚEI NR. 27,
DEJ, CJ, RO

(72) Inventatori:
• CRĂCIUN GRIGORE,
STR. ȘTEFAN CEL MARE NR. 1, BL. B1,
SC. B, AP. 25, DEJ, CJ, RO;
• DUȚUC GHEORGHE, STR. 1 MAI NR. 22,
DEJ, CJ, RO;
• FALUP ANCA, STR. VEVERIȚEI NR. 27,
DEJ, CJ, RO

(54) HÂRTII SPECIALE, DIN FIBRE DIN PLANTE ANUALE
ÎNĂLBITE CU P.O.M.

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea unei compoziții pentru fabricarea hârtiei. Procedeul conform invenției constă din tratarea, într-o primă etapă, a unor fibre din plante de tip in, cânepă, bumbac, cu poli-oxometalați și peroxid de hidrogen, după care, într-o a doua etapă, se efectuează o extracție la o temperatură de maximum 100°C, timp de 2...3 h, gradul final de alb

al fibrelor fiind de 83...84%, după care fibrele albite sunt măcinate, pasta rezultată se amestecă cu pastă din celuloză din lemn, din care rezultă un amestec la care se adaugă aditivi specifici pentru fabricarea hârtiei.

Revendicări: 1



DESCRIEREA INVENȚIEI

1. *Titlul invenției*

Invenția se numește:

“HÂRTII SPECIALE FOLOSIND FIBRE DIN PLANTE ANUALE ALBITE ECOLOGIC CU POLIOXOMETALAȚI”

2. *Domeniul tehnic la care se referă invenția*

Invenția se referă la domeniul cercetării și producției în industria de celuloză, hârtie, fibre și textilă.

3. *Stadiul actual al tehnicii în domeniu*

Industria de celuloză și hârtie a fost considerată o mare consumatoare de resurse și generatoare de poluare a mediului. Transformarea lemnului în celuloză și apoi utilizarea ei ca materie primă pentru întreaga gamă de produse papetare, este un proces laborios care necesită asigurarea unor condiții deosebite și care nu întotdeauna a fost prietenos cu mediul înconjurător.

Legislația de protecția mediului tot mai sever, a forțat industria celulozei să caute alternative la tehnologiile existente, un exemplu elocvent în acest sens fiind înlocuirea tehnologiei de albire a fibrelor celulozice cu clor, procedeu în timpul căruia se formau compuși organici clorurați, substanțe cu toxicitate ridicată și biodegradabilitate scăzută, cu noi tehnologii de albire care înlocuiesc clorul cu oxigen, ozon sau apă oxigenată. Delignificarea cu oxigen este ecologică, dar ca eficiență este limitată la un grad de îndepărtare a ligninei de 50%. Depășirea acestui nivel este posibilă, dar determină reducerea viscozității celulozei, implicit a caracteristicilor fizico-mecanice, calitate a celulozei care stă la baza întregii industrii papetare. Folosirea unor aditivi poate îmbunătăți rezultatele delignificării cu oxigen. Utilizarea compușilor polioxometalați s-a dovedit eficientă atât ca și activator cât și ca agent activ al procesului de înălbire.

Rezultatele bune obținute la înălbirea celulozei utilizând polioxometalați a dus la lărgirea sferei de cercetare și asupra înălbirii fibrelor din plante anuale. Tradițional, aceste fibre se înălbesc cu ajutorul dioxidului de clor utilizat ca agent de înălbire. Supuse acțiunii polioxometalaților (POM) aceste fibre, s-au obținut rezultate foarte bune la creșterea gradului de alb fără scăderea semnificativă a viscozității deci fără modificarea rezistenței fibrelor, printr-un proces ecologic.

În mod tradițional, hârtiile speciale sunt fabricate din fibre textile, în urma unor procese complexe de fierbere, spalare-sortare, înălbire.

Odată cu creșterea sferei de utilizare a produselor papetare a crescut și exigența la adresa calității acestora, al aspectului și al proprietăților de rezistență, respectiv al celulozei din care sunt obținute. O grijă deosebită în procesul de obținere al celulozei, materie primă în industria papetară, este pentru protejarea fibrelor și păstrarea în cât mai mare măsură a caracteristicilor de rezistență.

Toate aceste rezultate și informații au fost utilizate pentru obținerea de **hârtii speciale folosind fibre din plante anuale albite ecologic cu POM.**

Documentația care fundamentează această invenție sub forma bibliografiei, este enumerată mai jos:

4. **Prezentarea problemei de rezolvat**

Procedeele clasice de obținere a hârtiilor speciale fac apel la materii prime costisitoare, obținute prin procedee care necesită condiții speciale de temperatură și presiune în urma cărora, rezultă compuși secundari cu impact semnificativ de mediu. Grija față de mediu și motivele economice impun găsirea unor soluții ecologice de obținere a hârtiilor speciale din materii prime ecologice.

Prezenta invenție își propune să înlocuiască hârtiile speciale din fibre obținute prin procedee clasice cu hârtii speciale folosind fibre din plante anuale albite ecologic cu POLIOXOMETALAȚI.

Aceste hîrtii speciale se caracterizează prin aceea că:

- Sunt obținute din fibre din plante anuale (în, cânepă, bumbac) înălbite cu polioxometalați de tipul heptamolibat de amoniu.
- Prin tratarea cu polioxometalați a plantelor anuale se obțin creșteri ale gradului de alb al fibrelor naturale de la 29 % la 84 %, printr-un procedeu care înlocuiește fazele de fierbere și albire.
- Tratarea cu polioxometalați este o metodă selectivă de îndepărtare avansată a incursivelor, fără punerea în libetate a produșilor secundari, nocivi asupra mediului.
- Acțiunea selectivă a polioxometalaților și condițiile blânde de reacție asigură păstrarea caracteristicilor fizico-mecanice a fibrelor naturale atât de necesare hârtiilor speciale.
- Fibrele naturale obținute din plante anuale tratate cu polioxometalați creează premisele înlocuirii materiilor prime pe bază lemnoasă, deci protejarea pădurilor.
- Hîrtiile speciale astfel obținute sunt ecologice și biodegradabile

5. *Descrierea invenției*

Pentru fabricarea hârtiilor speciale, s-au utilizat diverse amestecuri de fibră celulozică din lemn și fibre din plante anuale cu respectarea rețetelor și adaosurilor de aditivi specifici pentru obținerea hârtiei.

Fibra celulozică din lemn, utilizată a fost obținută prin procedeul de fierbere sulfat și înălbărită printr-un procedeu ECF. Pentru a putea caracteriza celuloza din punct de vedere calitativ au fost determinate toate caracteristicile fizico-mecanice: grad de alb (%), lungime de fibră (mm), lungime de rupere (km), indice de plesnire ($\text{kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$), indice de sfășiere ($\text{mN} \cdot \text{m}^2/\text{g}$). apoi a fost prelucrată în laborator cu ajutorul holendului Valley conform SR ISO 5264-1, până la un grad de măcinare (determinat conform STAS 6095/4) specific obținerii hârtiei, pastei obținute determinându-i-se consistența.

Fibra din plante anuale utilizată, a fost fibră albită prin tratare cu polioxometalați în două etape:

- etapa I de tratare a fibrelor cu POM și peroxid de hidrogen. Procesul are loc la presiune atmosferică și temperatură sub $100\text{ }^\circ\text{C}$ (termostatat $90\text{ }^\circ\text{C}$), la un pH asigurat de componenții de reacție.
- etapa a-II-a, cea de extracție alcalină. Și această etapă se desfășoară tot la presiune atmosferică și temperatură sub $100\text{ }^\circ\text{C}$ (termostatat $80\text{ }^\circ\text{C}$)

Întreg procesul de albire durează 2-3ore, în urma lui se obține o creștere a gradului de alb, al fibrelor din plante anuale, de la aproximativ 29% până la un grad de alb final de 83-84%, cu reduceri minime ale vâscozității celulozei, ceea ce este în favoarea păstrării rezistenței fibrelor naturale.

Este de subliniat faptul ca fibrele din plante anuale supuse albirii nu erau trecute printr-un proces de fierbere (proces care presupune condiții speciale de temperatură ($170\text{ }^\circ\text{C}$) și presiune (11bar), durată (8 ore) și costuri suplimentare impuse de procesul de fierbere), iar reactivii utilizați se regenerează în vederea reutilizării, sistem închis – fără poluare.

Și pentru aceste fibre s-a stabilit o bază preliminară de date prin determinarea ca și pentru celuloza din lemn utilizată.

La fel cu celuloza din lemn și aceste fibre, din plante anuale, au fost supuse procesului de măcinare cu holendru Valey, până la gradul de măcinare dorit, apoi s-a determinat consistența pastei obținute.

Din cele două suspensii s-au prelevat, în mai multe rânduri, cantități diferite, în proporții diferite, realizându-se amestecuri fibroase, cărora li s-au adăugat aditivii specifici pentru obținerea hârtiei: agenți de încliere, soluții pentru corectarea ph-ului, etc

Din amestecurile obținute s-au făcut conform STAS 6095/3 foi de laborator cu ajutorul aparatului de tip Rapid Kothen.

Aceste serii de foi, reprezentând hârtii de diferite gramaje, au fost analizate în laboratorul de încercări fizico-mecanice ale hartiei . S-au efectuat analize pentru:

- determinarea gradului de alb conform ISO 2470
- determinarea proprietăților de rezistență la tracțiune (lungimea medie de rupere) – Metoda cu gradient de alungire constantă conform SR EN ISO 1924-2
- determinarea rezistenței la plesnire conform SR EN ISO 2758
- determinarea rezistenței la sfășiere conform SR EN 21974
- determinarea absorbției la apă SR EN 20535

și alte proprietăți care pot caracteriza hârtia, specific, pentru diverse utilizări (grosime-mm, indice volumetric, porozitate Bendtsen-ml/min....)

Toate caracteristicile obținute au fost comparate cu caracteristicile hârtiilor de gramaj identic obținute prin tehnologia cunoscută.

Pentru exemplificare în tabelele de mai jos sunt prezentate în comparație, principalele proprietăți de rezistență și gradul de alb, ale hârtiilor obținute cu rețeta clasică și ale celor obținute utilizând fibrele din plante anuale.

Comparația se referă la același gramaj și respectând proporțiile de amestec pentru ambele tipuri de hârtie. Menționăm că la seturile de probe prezentate nu s-au adăugat la amestec colorant și înălbitor.

Tabel 1 Set 1 probe

Tipul hartiei	UM	standard	clasic	Cu fibre din plante anuale
Grad de alb	%	ISO 2470	86,2	84,9
Lungime medie de rupere	km	ISO 1924/2	5,95	7,28
Rezistența la plesnire	kPa	ISO 2758	310	324
Rezistența la sfășiere	mN	ISO 1974	700	860

Tabel 2 Set 2 probe

Tipul hartiei	UM	standard	clasic	Cu fibre din plante anuale
Grad de alb	%	ISO 2470	85,6	84,2
Lungime medie de rupere	km	ISO 1924/2	5,21	6,89
Rezistența la plesnire	kPa	ISO 2758	220	271
Rezistența la sfășiere	mN	ISO 1974	600	780

Tabel 3 Set 3 probe

Tipul hartiei	UM	standard	clasic	Cu fibre din plante anuale
Grad de alb	%	ISO 2470	86,0	83,8
Lungime medie de rupere	km	ISO 1924/2	4,95	6,43
Rezistența la plesnire	kPa	ISO 2758	190	242
Rezistența la sfășiere	mN	ISO 1974	500	680

Tabel 4 Set 4 probe

Tipul hartiei	UM	standard	clasic	Cu fibre din plante anuale nou
Grad de alb	%	ISO 2470	86,6	84,0
Lungime medie de rupere	km	ISO 1924/2	4,0	5,41
Rezistența la plesnire	kPa	ISO 2758	170	220
Rezistența la sfășiere	mN	ISO 1974	450	620

După cum reiese și din tabele 1-4 în concluzie se poate spune că hârtia obținută cu fibre din plante anuale albită, ecologic cu POM în amestec bine stabilit cu celuloză din lemn are caracteristici comparabile, cu hârtia obținută după rețete consacrate.

Hârtiile speciale au aplicabilitate industrială la:

- obținerea de bancnote
- obținerea de hartii securizate pentru documente de valoare
- obținerea de hârtii pentru documente de arhivă
- obținerea de hârtii de ambalaj rezistent

REVENDICĂRI

Solicităm protecția asupra invenției denumite: **“HÂRTII SPECIALE FOLOSIND FIBRE DIN PLANTE ANUALE ALBITE ECOLOGIC CU POLIOXOMETALAȚI”**

Caracterizate prin aceea că:

- Sunt obținute din fibre din plante anuale (in, cânepă, bumbac) înălbite cu polioxometalați de tipul heptamolibdat de amoniu.
- Prin tratarea cu polioxometalați a plantelor anuale se obțin creșteri ale gradului de alb al fibrelor naturale de la 29 % la 84 %, printr-un procedeu care înlocuiește fazele de fierbere și albire.
- Tratarea cu polioxometalați este o metodă selectivă de îndepărtare avansată a incurstelor, fără punerea în libertate a produșilor secundari, nocivi asupra mediului.
- Acțiunea selectivă a polioxometalaților și condițiile blânde de reacție asigură păstrarea caracteristicilor fizico-mecanice a fibrelor naturale atât de necesare hârtiilor speciale.
- Fibrele naturale obținute din plante anuale tratate cu polioxometalați creează premisele înlocuirii materiilor prime pe bază lemnoasă, deci protejarea pădurilor.
- Hârtiile speciale astfel obținute sunt ecologice și biodegradabile