

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202392291 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.10.31

(51) Int. Cl. *D21H 19/32* (2006.01)
D21H 19/40 (2006.01)
D21H 21/16 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.02.15

(54) ОБРАБОТКА ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ НЕПРОНИЦАЕМОСТИ БУМАГИ ИЛИ КАРТОНА
И ПОЛУЧЕННЫЕ ТАКИМ ОБРАЗОМ НЕПРОНИЦАЕМАЯ БУМАГА ИЛИ КАРТОН

(31) 102021000003311
(32) 2021.02.15
(33) IT
(86) PCT/EP2022/053625
(87) WO 2022/171893 2022.08.18
(71) Заявитель:
КВАРЦО С.П.А. (IT)

(72) Изобретатель:
Панцери Лука (IT)
(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(57) Описан способ обработки поверхности бумаги или картона, делающий их непроницаемыми для воды, масла и атмосферных газов, в частности кислорода. Изобретение также относится к полученной таким образом непроницаемой бумаге или картону, которые являются особенно подходящими для изготовления упаковки для пищевых продуктов или посуды.

A1

202392291

202392291

A1

ОБРАБОТКА ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ НЕПРОНИЦАЕМОСТИ БУМАГИ ИЛИ КАРТОНА, И ПОЛУЧЕННЫЕ ТАКИМ ОБРАЗОМ НЕПРОНИЦАЕМАЯ БУМАГА ИЛИ КАРТОН

Область техники, к которой относится изобретение

В настоящем изобретении описан способ обработки поверхности бумаги или картона, делающий ее непроницаемой для воды, масла и атмосферных газов, в частности, кислорода. Изобретение также относится к полученным таким образом непроницаемым бумаге или картону, которые являются особенно подходящими для изготовления упаковки для пищевых продуктов или посуды, соответственно.

Сведения о предшествующем уровне техники

Большая часть продукции пищевой промышленности отгружается и реализуется в таре или упаковке, которые должны быть непроницаемы для воды (или для жидких фаз на водной основе, таких как рассолы), жидкостей со спиртовым компонентом (например, коктейлей), масел или газов. Эти характеристики необходимы как для предотвращения утечки жидкостей или газов из упаковки, например, в случае с газированными напитками для предотвращения их дегазации, так и в случае контейнеров с готовыми к употреблению пищевыми продуктами для предотвращения утечки приправ; а в некоторых случаях для предотвращения проникновения веществ извне, обычно газов, например влаги или кислорода, которые могут вызвать изменение и порчу пищевых продуктов; наконец, требуется непроницаемость (в частности, для газов) для предотвращения перекрестного обмена между внутренней и внешней средой в случае продуктов, упакованных в модифицированной атмосфере (например, в атмосфере азота), когда необходимо предотвратить ее модификацию под действием утечки упаковочного газа и одновременного попадания атмосферных газов. Типичными областями применения непроницаемых материалов являются производство стаканчиков и соломинок для напитков, пакетов для овощей, пакетов для холодильной цепи, упаковки для продуктов длительного хранения, упаковки для свежих продуктов, контейнеров для жидкостей длительного и кратковременного хранения; существуют также применения, не связанные с пищевой промышленностью, например, в производстве горшков для цветоводства.

Другой класс продуктов, используемых в связи с пищевыми продуктами и пищевой промышленностью, представлен одноразовой посудой (тарелки, столовые приборы, стаканы и т.п.); в этом случае непроницаемость для жидкостей остается обязательной, а непроницаемость для газов не является строго обязательной.

В настоящее время большая часть пищевых упаковок или одноразовых изделий для использования с пищевыми продуктами производится из различных пластиков, особенно из полиэтилентерефталата (PET, в основном используется для производства бутылок для напитков), полиэтилена (PE), полипропилена (PP) и полистирола (PS); в некоторых случаях эти пластики соединяют с тонкими металлическими слоями, обычно алюминием, для придания воздухонепроницаемости или с картоном в упаковке Tetra Pak® (зарегистрированная торговая марка компании с таким же названием).

Однако, как хорошо известно, огромное количество пластика, производимого каждый год и не утилизируемого должным образом, представляет собой чрезвычайно серьезную экологическую проблему. В частности, при попадании в реки, озера и моря они образуют плавучие острова, способные улавливать и убивать ихтиофауну, выделять вторичные компоненты, оказывающие загрязняющее действие (например, пластификаторы, используемые при их производстве), давать микропластики (фрагменты материал размером менее 5 мм), которые могут быть проглочены фауной и попасть в пищевую цепь вплоть до человека. Эти проблемы усугубляются тем, что для разложения этих материалов требуется очень долгое время, даже сотни лет.

Несмотря на эти проблемы, пластиковая обертка и упаковка или пластиковая посуда по-прежнему широко используются сегодня, потому что среди других материалов, используемых в пищевой промышленности, стекло и металлы имеют гораздо больший вес и стоимость (помимо риска битья в случае стекла), в то время как бумага не имеет подходящих характеристик непроницаемости, если не соединена со слоями различных материалов.

Соединение бумаги с полимерным слоем не устраняет недостатков пластиков, а скорее делает затруднительной, если не невозможной, переработку бумажного компонента.

В патентной заявке JP 2008-50380 А описан способ придания изделиям из стекла или бумаги супергидрофобности. Способ заключается в нанесении на поверхность обрабатываемого изделия раствора, содержащего спирт, тетраалкоксисилан, мелкодисперсные частицы гидрофобного диоксида кремния, хлористоводородную кислоту и воду, и высыхании состава на указанной поверхности при температуре окружающей среды в течение 30 мин. В этом документе также описано, что для увеличения долговечности супергидрофобного слоя перед формированием супергидрофобного слоя на поверхности стеклянного или бумажного изделия может быть образован буферный слой; буферный слой получают путем осаждения на чистую

поверхность изделия раствора, содержащего алкилтриалкоксисилан или смесь алкилтриалкоксисилана и тетраалкоксисилана, и высушивания указанного раствора; затем поверх этого буферного слоя создают описанный выше супергидрофобный слой. Несмотря на свои супергидрофобные свойства, покрытия по данному документу не обладают хорошими характеристиками в отношении непроницаемости для жидкостей, в частности для воды, как показано в экспериментальной части настоящего описания. Кроме того, время, необходимое для высыхания исходной жидкой композиции на покрываемой поверхности, очень велико, так что способ, описанный в этом документе, не подходит для применения в промышленных масштабах.

Целью настоящего изобретения является создание материала, обладающего характеристиками непроницаемости для жидкостей и газов, аналогичными характеристикам пластиков, и, следовательно, способного заменить его в упаковочных целях, но который легко перерабатывается и не создает проблем с загрязнением окружающей среды, связанных с использованием пластиков. Другой целью изобретения является создание способа получения указанного материала.

Сущность изобретения

Эти цели достигаются в соответствии с настоящим изобретением, которое в своем первом аспекте относится к способу обработки бумаги или картона, который делает их непроницаемыми для жидкостей и газов, состоящему из:

А) нанесения на поверхность бумаги или картона обрабатывающего раствора, содержащего:

а.1) от 35% до 100% по массе водного раствора, содержащего от 5% до 20% по массе микрометрического диоксида кремния, от 15% до 40% по массе гидролизованного тетраалкоксисилана и от 25% до 40% по массе гидролизованного алкилтриалкоксисилана;

и необязательно один или несколько дополнительных компонентов, выбранных из:

а.2) от 10% до 50% по массе спирта C1-C6 или их смеси;

а.3) основания, выбранного из NaOH и KOH, в таком количестве, чтобы регулировать pH в диапазоне от 2,3 до 4,5; и

а.4) от 2% до 15% по массе глицерина, окрашенного красителем, разрешенным для использования в пищевых продуктах;

В) подвергании бумаги или картона, обработанных обрабатывающим раствором на стадии А), термической обработке при температуре от 100 до 250°C.

Во втором аспекте изобретение относится к непроницаемой бумаге или картону, полученным описанным выше способом.

Краткое описание фигур

На фиг. 1 в схематическом виде показана печь для осуществления термической обработки на стадии В) способа по изобретению;

на фиг. 2 показана фотография, сделанная с помощью сканирующего электронного микроскопа, образца бумаги, полученного с помощью способа по изобретению;

на фиг. 3 показаны две фотографии, сделанные с помощью сканирующего электронного микроскопа, образца бумаги, полученного с помощью способа по изобретению, при увеличении, большем, чем на фиг. 2;

на фиг. 4 показано увеличенное изображение соответствующей части FTIR-спектров бумаги и той же бумаги после обработки путем нанесения покрытия в соответствии с изобретением;

на фиг. 5 воспроизведены две фотографии, полученные под разными углами, образца бумаги, обработанного с помощью способа по изобретению, которые демонстрируют водоотталкивающие и маслоотталкивающие свойства образца;

на фиг. 6 воспроизведена фотография образца гидрофобной бумаги, полученной в соответствии с изобретением (справа) и в соответствии с предшествующим уровнем техники (слева);

на фиг. 7 воспроизведена фотография, показывающая образец гидрофобной бумаги, полученной в соответствии с предшествующим уровнем техники, после 10-минутного контакта с каплями воды;

на фиг. 8 воспроизведена фотография картонных палочек для размешивания, полученных в соответствии с предшествующим уровнем техники (верхняя часть изображения) и в соответствии с изобретением (нижняя часть изображения) после 30-секундного контакта с горячим кофе;

на фиг. 9 и 10 воспроизведены фотографии (под разными углами), на которых видны капли воды на поверхности картона, обработанного различными растворами в соответствии с изобретением.

Подробное описание изобретения

В последующем описании все проценты должны быть указаны по массе, если не указано иное.

На первой стадии изобретения, А), поверхность бумаги или картона, которую нужно сделать непроницаемой, обрабатывают обрабатывающим раствором.

Вода, используемая для приготовления всех описанных ниже растворов, представляет собой деминерализованную воду; присутствие ионных форм может

фактически изменить реакционную способность используемых в растворах компонентов, делая невозможным управление процессом.

Обрабатываемый раствор может состоять только из водного раствора по пункту а.1 или может быть из него приготовлен с добавлением одного или нескольких компонентов по пунктам а.2-а.4.

Раствор по пункту а.1 представляет собой водный раствор, содержащий от 5 до 20% по массе микрометрического диоксида кремния, от 15 до 40% по массе гидролизованного тетраалкоксисилана и от 25 до 40% по массе гидролизованного алкилтриалкоксисилана. Предпочтительно количество алкилтриалкоксисилана в водном растворе выше, чем количество тетраалкоксисилана, который в этих предпочтительных условиях присутствует в растворе в количестве, варьирующемся от 15 до 25% по массе.

Этот раствор готовят путем смешивания в подходящих соотношениях трех отдельных растворов трех упомянутых компонентов, которые для ясности будут определены ниже как первичные растворы.

Первый из этих первичных растворов представляет собой суспензию, содержащую микрометрический диоксид кремния. Микрометрический диоксид кремния представляет собой аморфный диоксид кремния в форме порошков; порошки состоят из первичных частиц наноразмерного диоксида кремния (т.е. меньше 1 микрометра, мкм, обычно около 5-100 нм), агрегированных с образованием вторичных частиц микрометрового размера, с размером около 1-100 мкм. Этот материал может быть получен путем сжигания паров тетрахлорида кремния (SiCl_4) с кислородом в специальных камерах; в этом случае материал также известен в данной области как «пирогенный диоксид кремния» или «коллоидальный диоксид кремния». В качестве альтернативы порошки диоксида кремния могут быть получены путем осаждения из разбавленных водных растворов силиката щелочного металла (например, раствор жидкого стекла, а именно раствора силикатов натрия общей формулы $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$, где $x = 2-4$) разбавленной кислотой (например, серной или хлористоводородной кислотой); в этом случае полученный аморфный диоксид кремния называется в данной области «осажденный диоксид кремния». Учитывая предполагаемое применение продуктов по настоящему изобретению (контакт с пищевыми продуктами), микрометрический диоксид кремния должен иметь чистоту не менее 99,5%; эта характеристика может быть проверена с помощью химического анализа, и, по существу, гарантируется коллоидальным диоксидом кремния, полученным путем сжигания, как описано выше. Микрометрический диоксид кремния широко доступен в продаже и продается, например, компанией Evonik Resource Efficiency GmbH, Essen

(Germany) под названием AEROSIL® (например, продукт AEROSIL® OX 50), или компанией Cabot Corporation, Boston, Massachusetts (USA) под названием Cab-O-Sil®. Концентрация микрометрического диоксида кремния в водной суспензии диоксида кремния может варьироваться от 10% до 70%, предпочтительно от 10 до 65% и еще более предпочтительно от 20 до 40% по массе. Для получения однородной суспензии микрометрический диоксид кремния добавляют в воду при механическом перемешивании, например, с помощью смесителя серий Ultra-Turrax® (изготовленного и продаваемого компанией IKA®-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Germany) или аналогичных устройств.

Второй первичный раствор представляет собой водный раствор гидролизованного тетраалкоксисилана. Тетраалкоксисиланы представляют собой соединения общей формулы $\text{Si}(\text{OR})_4$, где R представляет собой алкильный радикал. Для целей настоящего изобретения R представляет собой C1-C4 алкильный радикал, предпочтительно метил и даже более предпочтительно этил; тетраалкоксисиланы, соответствующие этим алкильным радикалам, представляют собой соответственно тетраметоксисилан, также известный под аббревиатурой TMOS, и тетраэтоксисилан, также известный под аббревиатурой TEOS. Молярная концентрация тетраалкоксисилана в этом растворе составляет от 10 до 20%; в предпочтительном случае использования TEOS эти молярные концентрации соответствуют концентрациям в диапазоне от 56% до 74% по массе. Перед смешиванием с двумя другими первичными растворами тетраалкоксисилан гидролизуют путем доведения раствора до щелочного pH, находящегося в диапазоне от 9 до 14, и предпочтительно от 9 до 10; предпочтительно, это значение pH получают путем добавления к раствору NaOH или KOH.

Наконец, третий первичный раствор представляет собой водный раствор гидролизованного алкилтриалкоксисилана. Алкилтриалкоксисиланы представляют собой соединения общей формулы $\text{R}'\text{-Si}(\text{OR}'')_3$, где R' и R'', одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют собой C1-C4 алкильные радикалы; предпочтительно R' представляет собой C1-C3 радикал и даже более предпочтительно метил (C1). Предпочтительным соединением для целей настоящего изобретения является алкилтриалкоксисилан, где в R' = метил и R'' = этил, то есть метилтриэтоксисилановое соединение, известное в данной области под аббревиатурой MTES. Концентрация алкилтриалкоксисилана в этом растворе составляет от 30 до 50 мольных %; в предпочтительном случае использования MTES эти молярные концентрации соответствуют концентрациям от 80% до 90% по массе. Перед смешиванием с двумя

другими первичными растворами алкилтриалкоксисилан гидролизуют путем доведения раствора до кислого значения pH от 1 до 3 путем добавления неорганической кислоты, например, HCl или HNO₃.

После приготовления три основных раствора смешивают в соотношении, подходящем для получения требуемой композиции в указанных выше диапазонах, то есть от 5 до 20% по массе микрометрического диоксида кремния, от 15 до 25% по массе гидролизованного тетраалкоксисилана, и от 25 до 40% по массе гидролизованного алкилтриалкоксисилана. В приготовленном таким образом растворе предпочтительно получают следующие молярные отношения:

(тетраалкоксисилан + алкилтриалкоксисилан)/SiO₂: отношение составляет от 1 до 2, еще более предпочтительно от 1,5 до 1,7;

(тетраалкоксисилан + алкилтриалкоксисилан)/H₂O: отношение составляет от 0,05 до 0,1.

К раствору по пункту а.1, приготовленному, как описано выше, можно дополнительно добавить один или несколько компонентов а.2-а.4.

Компонент а.2 представляет собой спирт с числом атомов углерода от 1 до 6 или смесь этих спиртов. При использовании этого компонента его можно добавлять в количестве от 10 до 50%, предпочтительно от 15 до 30% от общей массы обрабатываемого раствора. Добавление компонента а.2 позволяет ускорить высыхание обрабатываемого раствора на бумажной или картонной подложке. Кроме того, этот компонент позволяет влиять на вязкость обрабатываемого раствора, которая снижается по мере увеличения количества спиртового компонента, что позволяет оператору иметь дополнительный контрольный параметр для оптимизации характеристик продукта в зависимости от способа распределения на бумаге или картоне, либо от типа бумаги или картона (с больше или меньше «закрытым» зерном, т.е. с больше или меньше закрытыми волокнами).

Компонент а.3 представляет собой основание, выбранное из NaOH и KOH. Этот компонент, если он присутствует, добавляют к обрабатываемому раствору для повышения его начального pH, обычно составляющего от 2,3 до 2,5, до максимального значения 5,5, предпочтительно до значения 4,5. Важно не превышать значение 5,5, так как это ускорит явление превращения обрабатываемого раствора в гель, что ограничит возможность его распределения по поверхности бумаги. Если основа используется в виде 1 М раствора, контроль pH в этом диапазоне значений достигается путем добавления основного раствора в количестве от 0,20 до 0,50%, предпочтительно от 0,30 до 0,45%, по

отношению к массе обрабатываемого раствора. Компонент а.3 сокращает время, необходимое для высыхания обрабатываемого раствора после его распределения по бумажной или картонной подложке.

Наконец, компонент а.4 добавляют, когда необходимо придать цвет обрабатываемому раствору (и, следовательно, обработанной бумаге или картону, полученному в конце процесса). Этот компонент состоит из глицерина, окрашенного соответствующими красителями, подходящими для пищевых продуктов; в Европе окрашивающие агенты, разрешенные для использования с пищевыми продуктами, обозначаются начальной буквой Е#, где # обозначает число от 102 до 143. Используемый глицерин должен иметь степень чистоты не менее 99,5%. Этот компонент, в случае присутствия, может быть добавлен к обрабатываемому раствору в количествах от 2 до 15%, предпочтительно от 4 до 10%, в зависимости от интенсивности цвета, который необходимо получить на бумажной или картонной подложке.

Окрашенный глицерин может быть введен в продукт в соответствии с двумя режимами обработки. В соответствии с первым способом глицерин добавляют в исходные растворы тетраалкоксисилана и алкилтриалкоксисилана, используемые для приготовления раствора а.1; добавление глицерина к этим растворам выполняют перед проведением их гидролиза; этот способ позволяет более равномерно распределить глицерин по всему обрабатываемому раствору. Второй способ состоит в добавлении глицерина, как последней стадии приготовления обрабатываемого раствора; в этом случае полученную смесь следует перемешивать в течение по меньшей мере 20 минут, чтобы обеспечить возможность полного диспергирования глицерина в растворе; этот второй способ подходит для приготовления обрабатывающих растворов, содержащих низкий процент глицерина.

Приготовленный таким образом обрабатывающий раствор может быть нанесен на поверхность бумаги или картона, чтобы сделать ее непроницаемой, с помощью различных промышленных технологий, известных в полиграфии; например, распределение обрабатываемого раствора на поверхности бумаги или картона может осуществляться с помощью методов, таких как, например, ротогравюрная печать, флексография, офсетная печать, печать воздушным ножом, перевернутая печать (последняя более известна как обратная печать) или методы распыления.

Раствор может быть распределен на одной или обеих бумажных или картонных поверхностях в соответствии с потребностями конкретного предполагаемого использования; например, в случае картона, используемого для изготовления посуды или

стаканов, может быть достаточно нанести покрытие на внутреннюю поверхность (т.е. поверхность, которая будет соприкасаться с пищевыми продуктами), а в случае столовых приборов картон должен быть полностью покрыт, в том числе и на его боковых поверхностях. Нанесение на обе поверхности также повышает газобарьерные характеристики продукта.

Толщина бумаги или картона, покрытых вышеуказанным раствором, конкретно не ограничена и зависит от предполагаемого использования.

В случае бумаги она может иметь толщину от 0,03 до 0,6 мм и массу от 20 до 400 г/м².

В случае картона для производства столовой посуды он может иметь толщину от 1 до 3 мм и поверхностную плотность обычно от 400 до 1400 г/м².

Бумага, которая может быть обработана в способе по изобретению, может представлять собой крафт-бумагу (например, обычную белую бумагу), пигментную бумагу, пергаментную бумагу, мелованную бумагу или бумагу, соединенную вместе для формирования требуемой толщины.

В зависимости от типа готового продукта, который должен быть получен, может быть оценено использование бумаги с волокнами, расположенными более или менее близко друг к другу; этот признак определяет “проницаемость” бумаги, что является еще одним параметром, доступным оператору для проверки характеристик непроницаемости конечного продукта.

Обработка по изобретению обычно применяется к чистой бумаге и в основном к бумаге для пищевых продуктов, но отличные результаты также были получены с использованием непищевой или переработанной бумаги. Переработанная бумага содержит масла/жиры, полученные из типографских красок, которые почти никогда не используются в пищевых целях; изобретатели заметили, что при использовании этой бумаги в способе по изобретению, в дополнение к получению желаемых результатов непроницаемости для воды и масел, также можно блокировать утечку этих масел и жиров, содержащихся в самой бумаге, к пищевым продуктам, непосредственно контактирующим с ним.

Распределение или распространение с использованием печатных машин в соответствии с различными технологиями позволяет равномерно нанести на бумажную подложку количества раствора, составляющие от 2,5 до 30 г/м², которые оказались полезными для достижения требуемых целей изобретения.

На стадии В) способа по изобретению бумагу или картон, обработанные раствором на стадии А), подвергают термической обработке в одной или нескольких печах при температуре в диапазоне от 100 до 250°C, предпочтительно около 120-180°C. Несмотря на то, что температура воспламенения бумаги составляет около 235°C, термообработку можно проводить при температуре до 250°C, если ее продолжительность является короткой (например, не более 10 секунд) благодаря тому, что тепло, передаваемое бумаге с покрытием, первоначально расходуется на испарение жидких компонентов покрытия.

Печь или печи могут быть любого типа, например, закрытые и статические печи, в которых несколько листов обработанной бумаги или картона помещают на специальные полки, предпочтительно изготовленные из металлической сетки, чтобы обе поверхности бумаги подвергались воздействию горячего воздуха.

Однако предпочтительно для повышения производительности процесса в случае бумаги печь представляет собой печь туннельного типа, и бумагу направляют от одного конца к другому по всей ее длине.

Эта предпочтительная конфигурация весьма схематично показана на фиг. 1. В системе 10 сушки раствора, нанесенного на стадии А), лист 11 бумаги сначала наматывают на ролик 12, и оттуда отматывают необходимую длину бумаги, чтобы зацепить ее конец на второй ролик 15. В системе лист 11 движется в направлении стрелок: лист 11 отматывается с ролика 12 и, двигаясь по вращающимся направляющим 13, 13', ... , он проходит через туннельную печь 14 и наматывается в сухом виде на ролик 15. Нагревающими средствами в печи 14, не показанными на фиг., могут быть резисторы, инфракрасные лампы или любые другие полезные нагревательные средства. Движение листа 11 в системе 10 может происходить только за счет тяги, создаваемой роликом 15; однако предпочтительно, чтобы избежать риска поломки листа, оба ролика 12 и 15 вращаются вокруг своей оси с помощью механических средств, и скорость вращения двух роликов изменяется во время движения бумаги в системе под управлением дифференциальной системы для обеспечения того, чтобы линейная скорость разматывания листа 11 с ролика 12 всегда была такой же, как и скорость намотки листа на ролик 15; однако эта скорость не обязательно является постоянной в течение всего процесса и может регулироваться в зависимости от степени сухости, наблюдаемой на выходе из печи.

Температура внутри печи не обязательно является постоянной, и предпочтительно создать возрастающий температурный профиль в печи, например, температуру 120°C на входе в печь и 180°C на выходе. Для промышленного производства, которое влечет за

собой постоянные расходы, скорость подачи бумаги в системе должна составлять по меньшей мере 100 м в минуту; авторы изобретения заметили, что в этих предпочтительных условиях при использовании туннельной печи, как определено выше, с тепловым профилем от 120 до 180°C от входа до выхода длина печи должна составлять по меньшей мере 15 м.

Во втором аспекте изобретение относится к непроницаемой бумаге или картону, полученным описанным выше способом.

Обработанная бумага или картон имеет на своей поверхности тонкий слой кремнийсодержащего материала нанометровой толщины, который не изменяет внешний вид бумаги или картона, но делает их устойчивыми к прохождению жидкостей, жиров и газов.

Мерой сопротивления прохождению жидкостей, как воды (и жидких фаз на водной основе), так и масел, является гидрофобность и олеофобность обработанной бумаги или картона, которые можно оценить путем измерения краевого угла. Краевой угол, обозначенный символом θ_c , представляет собой угол, определяемый касательной к поверхности капли жидкости в точке контакта с оцениваемой поверхностью; этот угол измеряется между упомянутой касательной и твердой поверхностью в той ее части, которая находится в контакте с жидкостью. В случае воды поверхность называется гидрофобной или даже водоотталкивающей, если капля жидкости на ней образует краевой угол θ_c больше 90°; если этот угол больше 150°, то поверхность называется супергидрофобной. Точно так же поверхности, на которых маслянистые жидкости образуют краевые углы более 90°, определяются как олеофобные. Авторы изобретения обнаружили, что образцы бумаги или картона, обработанные способом по изобретению, являются как гидрофобными, так и олеофобными; эти характеристики предотвращают абсорбцию жидкостей (водных, маслянистых или со спиртовым компонентом) путем впитывания между бумажными или картонными волокнами и, таким образом, начала процесса проникновения в бумагу или картон.

Таким образом, бумага или картон, полученные способом по изобретению, способны противостоять проникновению воды и масла, и также было замечено, что они улучшают барьерный эффект для кислорода и водяного пара, который для определенных типов бумаги достигает значений, очень близких к пластику.

Описанное выше изобретение будет дополнительно проиллюстрировано следующими примерами.

СПОСОБЫ, ПРИБОРЫ И МАТЕРИАЛЫ

Полученные продукты характеризовали с помощью следующих анализов:

- микроскопия с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) для визуальной оценки бумаги, полученной после обработки способом по изобретению; используемый прибор представляет собой LEO 1525 Zeiss SEM;
- инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FT-IR) для изучения состава исходных продуктов и продуктов, полученных после обработки по изобретению; используемый прибор представляет собой спектрофотометр Varian 640-IR FT-IR;
- испытания на газопроницаемость для оценки переноса газа через обработанную бумагу; использовали прибор MULTIPERM O₂/H₂O, продаваемый компанией Permtech Srl, Pieve Fosciana (Lucca), Italy.

ПРИМЕР 1

Этот пример относится к изготовлению образца картона, обработанного в соответствии со способом по изобретению.

Отдельно готовили три первичных раствора микрометрического диоксида кремния, тетраалкоксисилана и алкилтриалкоксисилана.

Первый первичный раствор представлял собой 30%-ный по массе раствор микрометрического диоксида кремния в воде, полученный путем добавления 300 г диоксида кремния Aerosil[®] OX 50 компании Evonik Resource Efficiency к 700 мл дистиллированной воды и гомогенизации полученной суспензии с использованием смесителя Ultra-Turrax[®].

Второй первичный раствор получали путем смешивания 670 г тетраэтоксисилана (TEOS) и 330 мл дистиллированной воды, перемешивания раствора механической мешалкой до однородности, доведения pH до 10 путем добавления NaOH и выдерживания системы для протекания реакции в течение 8 часов.

Третий первичный раствор готовили путем добавления 870 г метилтриэтоксисилана (MTES) к 130 г дистиллированной воды, перемешивания раствора механической мешалкой до однородности, доведения pH до 1 путем добавления HCl и выдерживания системы для протекания реакции в течение 8 часов.

Полученные таким образом три основных раствора смешивали с получением раствора для обработки, содержащего:

- SiO₂: 10%;
- TEOS: 22,3%;
- MTES: 29%;
- воду: 38,7%.

Для проведения испытания в этом примере использовали картон толщиной 2,55 мм и массой 970 г/м².

Порцию раствора для обработки, приготовленного, как описано выше, распределяли с помощью роликовой системы по обеим сторонам образца вышеупомянутого картона размером 18 x 20 см. Получали покрытие 5 г/м² сухого продукта (т.е. после испарения воды и спиртов, образующихся при гидролизе TEOS и MTES после обработки сушкой).

Образец обработанного картона сушили термической обработкой в течение 3 минут при 160°C в стационарной печи (лабораторной печи).

Полученный таким образом образец картона анализировали на морфологические, IR, а также водо- и маслоотталкивающие характеристики.

Определение морфологических характеристик проводили с помощью SEM анализа. Получали микроснимки, представленные на фиг. 2, при меньшем увеличении, и на фиг. 3, на которой воспроизведены два микроснимка одного и того же образца при большем увеличении. На микроснимках показано, что отверстия между целлюлозными волокнами картона с размерами порядка десятков микрометров не полностью закупорены кремнийсодержащим покрытием, что подтверждает микрометрические размеры последнего.

FT-IR-анализы проводили на картоне, использованном в примере 1, до обработки и после обработки. На фиг. 4 воспроизведено увеличенное изображение соответствующей части этих спектров между около 720 и 1440 см⁻¹; пунктирная линия относится к необработанному картону, сплошная линия к обработанному картону. В спектре, полученном на образце, обработанном в соответствии с изобретением, наблюдаются пики при 759,005 см⁻¹ и 1269,590 см⁻¹ (оба значения заданы встроенным программным обеспечением прибора), отсутствующие в картоне без покрытия, которые согласно данным из литературных источников относятся, соответственно, к качающейся полосе СН₃ и симметричной полосе изгиба СН₃ в группах Si-CH₃, при этом пики в диапазоне 1000-1100 см⁻¹, приписываемые в литературе связи Si-O, накладываются на полосу лежащую в основе картона.

На фиг. 5 воспроизведены две фотографии, полученные под разными углами, образца картона, полученного после обработки по примеру 1; в частности, изображение в верхней части фигуры получено с угла, более близкого к перпендикуляру к поверхности картона, а изображение в нижней части фигуры получено под углом с большим наклоном; на обеих фигурах капли слева являются каплями воды, а капли справа относятся к

пищевому маслу. На двух фотографиях видно, что вода и масло не смачивают образец, что подтверждает гидрофобные и олеофобные характеристики последнего.

ПРИМЕР 2 (СРАВНИТЕЛЬНЫЙ)

Этот пример относится к изготовлению бумажного образца бумаги, обработанного в соответствии со способом по заявке на патент JP 2008-50380 A.

Золь в соответствии с примером, описанным в параграфе [0021] JP 2008-50380 A, готовили путем смешивания следующих компонентов в заданных массовых процентах:

- этанол: 96,26%;
- SiO₂: 3%;
- TEOS: 0,54%;
- H₂O: 0,16%;
- HCl: 0.04%.

Следуя указаниям японской заявки, используемым диоксидом кремния является AEROSIL® RX 300, форма микрометрического пирогенного диоксида кремния, приведенная в гидрофобное состояние путем обработки HMDS (гексаметилдисилазаном).

Этанол и диоксид кремния смешивали в течение 30 минут, а затем обрабатывали ультразвуком в течение еще 30 минут. Затем к полученной таким образом суспензии добавляли TEOS, H₂O и HCl в указанных выше количествах, смесь перемешивали в течение 2,5 часов и затем подвергали обработке ультразвуком в течение еще 30 минут.

Полученный золь использовали для нанесения покрытия на пигментную бумагу плотностью 90 г/м² с использованием ручного валика для нанесения покрытий. Золь оставляли для высыхания в течение 30 минут при комнатной температуре.

ПРИМЕР 3

Пример 3 повторяли, используя в этом случае золь по изобретению, приготовленный, как описано в примере 1, и высушивая бумагу с покрытием на воздухе при 165°C в течение 2 минут.

ПРИМЕР 4 (СРАВНИТЕЛЬНЫЙ)

Этот пример касается повторения методики, описанной как второй вариант осуществления в заявке на патент JP 2008-50380 A.

В JP 2008-50380 A также описана возможность нанесения первого (буферного) слоя материала на основе диоксида кремния на подложку, с последующим слоем, описанным в сравнительном примере 2. Хотя эта возможность приведена только в качестве примера в параграфе [0030] указанного документа на стекле в качестве

подложки, описанную методику повторили и нанесли на палочки, полученные из картона толщиной 1,3 мм.

Буферный слой получали, начиная с золь, имеющего следующий массовый процентный состав:

этанол: 60%;

H₂O: 20%;

TEOS: 10,5%;

MTES: 9%;

HCl 1N: 0,5%.

Золь готовили сначала путем смешивания этанола, TEOS и MTES при перемешивании в течение 30 минут, затем добавления воды и HCl, и продолжения перемешивания в течение 3 часов.

Бумажные палочки, как описано выше, покрывали этим золем путем окунания и сушили в течение 20 минут при 105°C.

Полученные таким образом предварительно обработанные палочки затем покрывали путем окунания в золь по примеру 2 и оставляли для высыхания при комнатной температуре в течение 30 минут.

ПРИМЕР 5

Повторяли изготовление бумажных палочек по сравнительному примеру 4, используя в этом случае золь по изобретению, приготовленный, как описано в примере 1, без нанесения буферного слоя, и сушили бумажные палочки с покрытием на воздухе при 165°C в течение 2 минут.

ПРИМЕР 6

Образцы из выборки образцов бумаги с покрытием, приготовленных в примерах 2 и 3, испытывали на гидрофобность путем осаждения на их поверхность капли воды.

На фиг. 6 показан снимок двух образцов вскоре после осаждения капель воды, при этом слева показан образец предшествующего уровня техники и справа образец по изобретению.

Первоначально оба образца проявляли гидрофобность, хотя капля на образце предшествующего уровня техники, по-видимому, проявляла повышенную тенденцию к растеканию по поверхности.

Однако через 10 минут образец бумаги, обработанный в соответствии с настоящим изобретением, не изменился, в то время как образец, обработанный в соответствии с JP 2008-50380 A, показал волнистость, соответствующую капле воды, как показано на фиг. 7,

что указывает на то, что вода прошла через покрытие на основе диоксида кремния, смачивая бумагу.

ПРИМЕР 7

Образцы из выборки образцов бумаги с покрытием, приготовленные в примерах 2 и 3, испытывали на проникновение кислорода, характеристику, которая является важной для упаковки пищевых продуктов.

В таблице 1 приведены данные, полученные при испытаниях, проведенных на двух образцах, указанных выше, и для сравнения на образце исходной бумаги, использованной в примерах 2 и 3. Испытания проводили при 23°C, температуру поддерживали постоянной на протяжении всего испытания с помощью термостатической системы прибора.

Таблица 1

Образец	Проницаемость по кислороду [см ³ /м ² 24ч)]
Необработанная бумага	10935
Пример 2	10495
Пример 3	0,049

Результаты, представленные в таблице 1, демонстрируют, что обработка JP 2008-50380 А не придает бумаге газонепроницаемость, в то время как при обработке в соответствии с настоящим изобретением достигается хорошая газонепроницаемость со снижением примерно на 5 порядков по сравнению с исходной бумагой и достижением значений, сравнимых с некоторыми бислоями бумага/пластик, доступными в настоящее время на рынке.

ПРИМЕР 8

Образцы из выборки образцов бумаги с покрытием, изготовленные в примерах 4 и 5, испытывали для проверки их устойчивости к поглощению жидкостей.

Бумажные палочки из картона относительно большой толщины такого типа обычно используются для размешивания напитков (например, кофе или чая из торговых автоматов), поэтому они должны выдерживать намокание по меньшей мере в течение нескольких минут.

Три образца по изобретению и три образца предшествующего уровня техники взвешивали, погружали в горячий кофе (65°C) на 30 секунд, затем извлекали и снова взвешивали.

Шесть образцов, извлеченных из горячего кофе, показаны на фиг. 8: образцы А-С были получены в примере 4 (предшествующий уровень техники), образцы D-F были получены в примере 5 (изобретение).

Как можно видеть на фигуре, образцы А-С предшествующего уровня техники демонстрируют явное изменение цвета в нижней части, которая была погружена в кофе, в то время как изменение цвета образцов D-F по изобретению гораздо менее интенсивное (едва заметное на фигуре).

В таблице 2 указаны начальная (P_0) и конечная (P_1) масса, а также изменение массы (ΔP) шести образцов; в последнем столбце указано среднее значение ΔP для образцов предшествующего уровня техники и изобретения.

Таблица 2

Образец	P_0 (г)	P_1 (г)	ΔP (г)	Ср. ΔP (г)
A	2,014	2,191	0,177	0,172
B	2,033	2,180	0,147	
C	2,029	2,221	0,192	
D	2,025	2,056	0,031	0,030
E	2,060	2,088	0,028	
F	2,037	2,069	0,032	

Из приведенных в таблице выше данных видно, что бумага, обработанная в соответствии с JP 2008-50380 А, поглощает гораздо больше жидкости, чем бумага, обработанная в соответствии с настоящим изобретением.

ПРИМЕР 9

Три первичных раствора, приготовленных, как описано в примере 1, готовили и смешивали с получением первой смеси, содержащей:

- SiO₂: 5%;
- TEOS: 35%;
- MTES: 35%;
- воду: 25%.

К полученной таким образом первой смеси добавляли этанол в массовом соотношении первая смесь:EtOH равном 6:4.

6 г/м² полученного таким образом обрабатывающего раствора наносили с помощью пульверизатора на поверхность картона плотностью 210 г/м².

Обработанный картон сушили в закрытой печи при 165°C в течение 1 минуты.

На полученный таким образом картон с покрытием осаждали воду, что приводило к образованию капель на обработанной поверхности; на фиг. 9 показаны два изображения капли воды в двух видах (сверху и под углом), аналогичные изображенным на фиг. 5. Из изображения очевиден гидрофобный характер обработанного картона.

ПРИМЕР 10

Два первичных раствора микрометрического диоксида кремния и TEOS готовили, как описано в примере 1. Третий первичный раствор готовили путем добавления 725 г метилтриэтоксисилана (MTES) к 130 г дистиллированной воды, перемешивания раствора механической мешалкой до гомогенного состояния, доведения pH до 1 путем добавления HCl, затем добавления 145 г глицерина, окрашенного в светло-голубой цвет, и выдерживания системы для протекания реакции в течение 8 часов.

Три первичных раствора смешивали с получением первой смеси, содержащей:

- SiO₂: 18%;
- TEOS: 15%;
- MTES: 35%;
- воду: 25%;
- глицерин: 7%.

Этот раствор наносили с помощью флексопечатной машины на пигментную бумагу плотностью 60 г/м².

Обработанную бумагу сушили в закрытой печи при 165°C в течение 1 минуты.

На полученную таким образом бумагу с покрытием осаждали воду, что приводило к образованию капель на обработанной поверхности; на фиг. 10 показаны два изображения капли воды в двух видах (сверху и под углом), аналогичные изображенным на фиг. 5. Из изображения очевиден гидрофобный характер обработанного картона.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ обработки бумаги или картона, делающий их непроницаемыми для жидкостей и газов, состоящий из:

А) нанесения на поверхность бумаги или картона обрабатывающего раствора, содержащего:

а.1) от 35% до 100% по массе водного раствора, содержащего от 5% до 20% по массе микрометрического диоксида кремния, от 15% до 40% по массе гидролизованного тетраалкоксисилана и от 25% до 40% по массе гидролизованного алкилтриалкоксисилана;

и необязательно один или несколько дополнительных компонентов, выбранных из:

а.2) от 10% до 50% по массе спирта C1-C6 или их смеси;

а.3) основания, выбранного из NaOH и KOH, в таком количестве, чтобы регулировать pH в диапазоне от 2,3 до 4,5; и

а.4) от 2% до 15% по массе глицерина, окрашенного окрашивающим агентом, разрешенным для использования в пищевых продуктах;

В) термической обработки бумаги или картона, обработанных обрабатывающим раствором на стадии А), при температуре от 100 до 250°C.

2. Способ по п. 1, в котором водный раствор по пункту а.1 содержит от 15% до 25% по массе указанного гидролизованного тетраалкоксисилана.

3. Способ по п. 1 или 2, в котором водный раствор а.1 получают путем смешивания:

- первой первичной суспензии микрометрического диоксида кремния в воде с концентрацией от 10% до 70% по массе, при этом чистота диоксида кремния составляет не ниже 99,5%;

- второго первичного раствора гидролизованного тетраалкоксисилана в воде с молярной концентрацией от 10% до 20%, где общая формула тетраалкоксисилана до гидролиза представляет собой $\text{Si}(\text{OR})_4$, где R представляет собой C1-C4 алкильный радикал, и гидролиз тетраалкоксисилана осуществляют путем доведения pH раствора до значения от 9 до 14;

- третьего первичного раствора гидролизованного алкилтриалкоксисилана в воде с молярной концентрацией от 30% до 50%, где общая формула алкилтриалкоксисилана перед гидролизом представляет собой $\text{R}'\text{-Si}(\text{OR}'')_3$, где R' и R'', одинаковые или отличные друг от друга, представляют собой C1-C4 алкильные радикалы, и гидролиз алкилтриалкоксисилана осуществляют путем доведения pH раствора до значения от 1 до 3.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором в водном растворе а.1 молярное отношение (тетраалкоксисилан + алкилтриалкоксисилан)/диоксид кремния составляет от 1 до 2, а молярное отношение (тетраалкоксисилан + алкилтриалкоксисилан)/вода составляет от 0,05 до 0,1.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором указанный тетраалкоксисилан выбран из тетраметоксисилана (TMOS) и тетраэтоксисилана (TEOS), а указанный алкилтриалкоксисилан представляет собой метилтриэтоксисилан (MTES).

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором окрашенный глицерин а.4 либо добавляют к одной из трех первичных суспензий или растворов, используемых для приготовления водного раствора а.1, либо добавляют в конце приготовления обрабатывающего раствора.

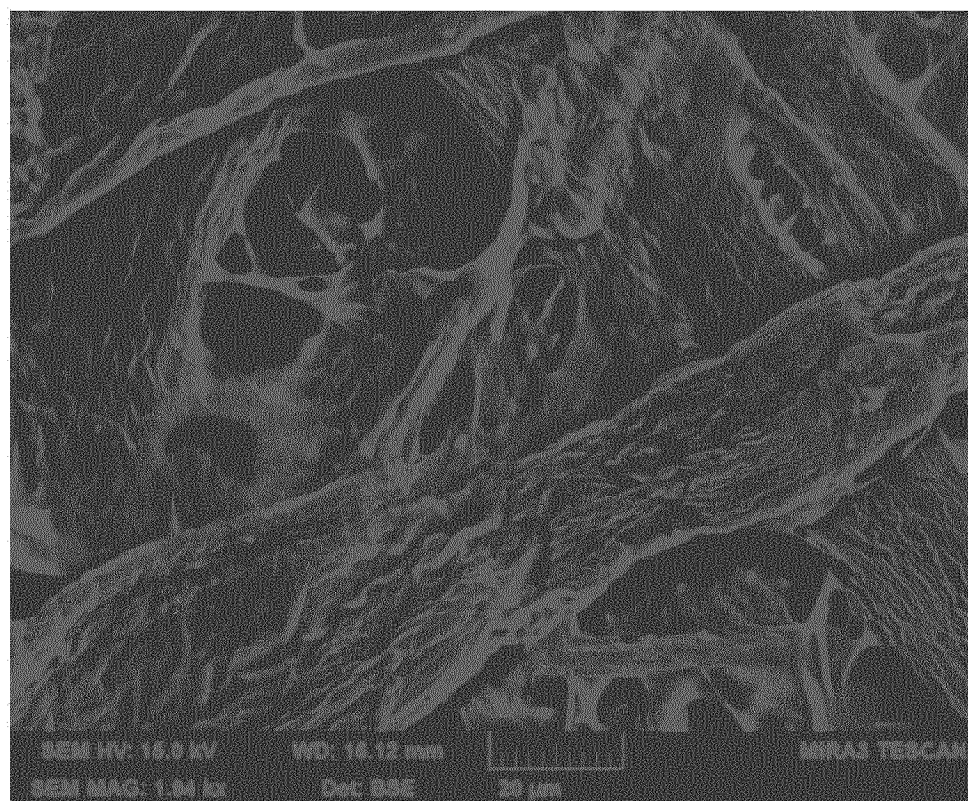
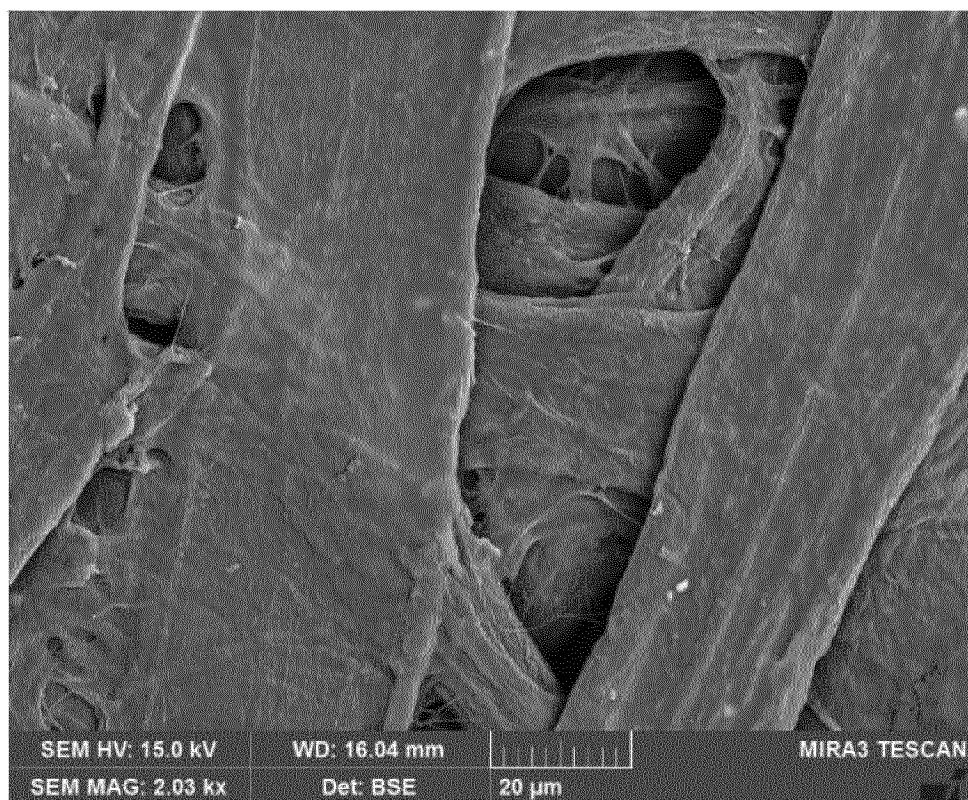
7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором на стадии А) обработку поверхности бумаги или картона обрабатывающим раствором проводят способом, выбранным из ротационной глубокой печати, флексографии, офсетной печати, печати воздушным ножом, перевернутой печати и распыления.

8. Способ по п. 7, в котором обрабатывают только одну или обе поверхности бумаги или картона, при этом бумага имеет толщину от 0,03 до 0,6 мм и плотность от 20 до 400 г/м², картон имеет толщину от 1 и 3 мм и плотность примерно от 400 до 1400 г/м², и обрабатывающий раствор в количестве от 10 до 20 г/м² наносят на поверхность бумаги или картона.

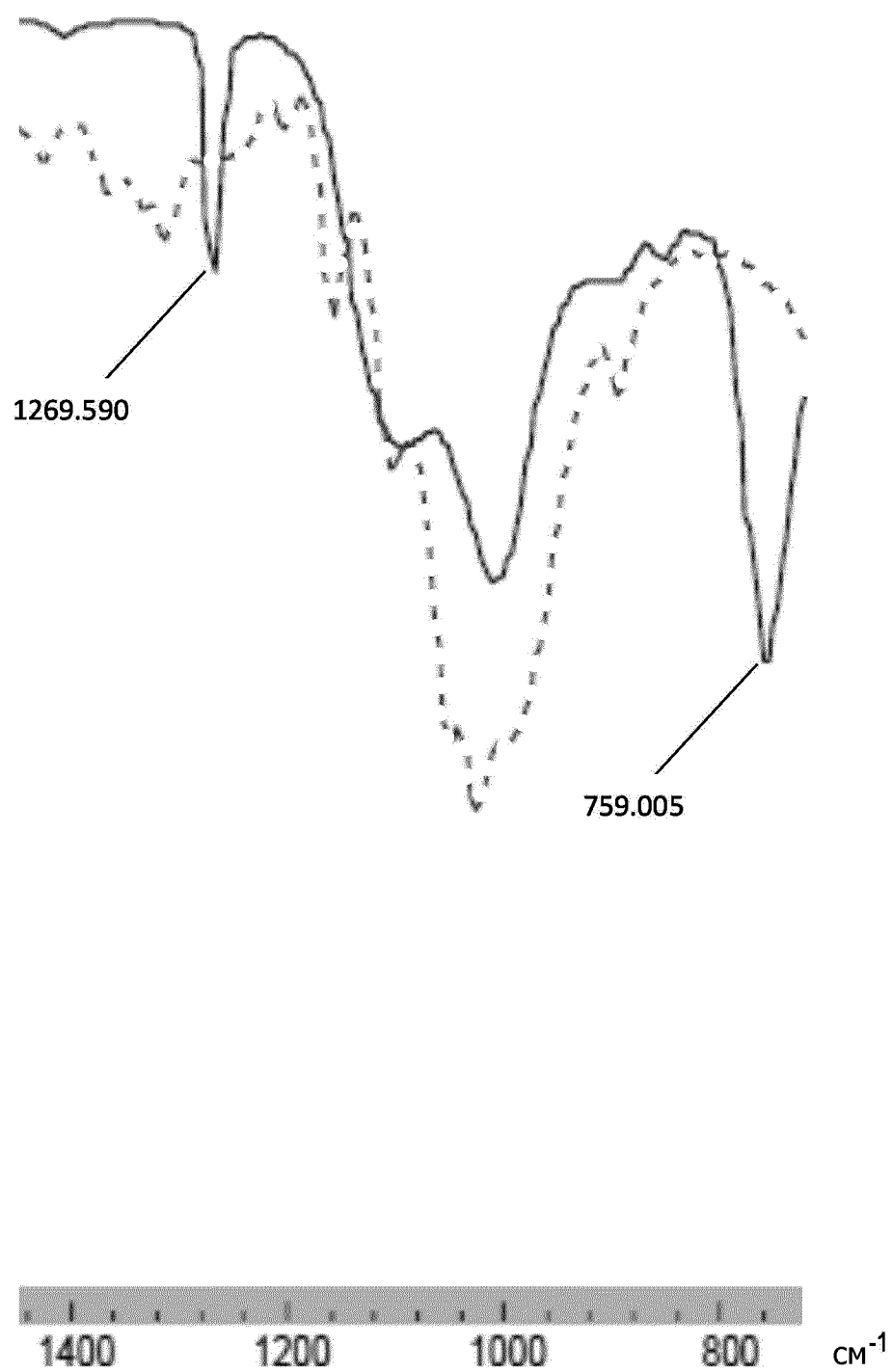
9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором на стадии В) способа бумагу или картон, обработанные раствором на стадии А), подвергают термической обработке в одной или нескольких печах при температуре от 100 до 250°C.

10. Способ по п. 9, в котором указанную термическую обработку осуществляют с использованием туннельной печи (14) и бумагу или картон (11), обработанные раствором на стадии А), направляют от одного конца к другому по длине туннельной печи, и при этом температура на входе в печь ниже, чем температура на выходе из печи.

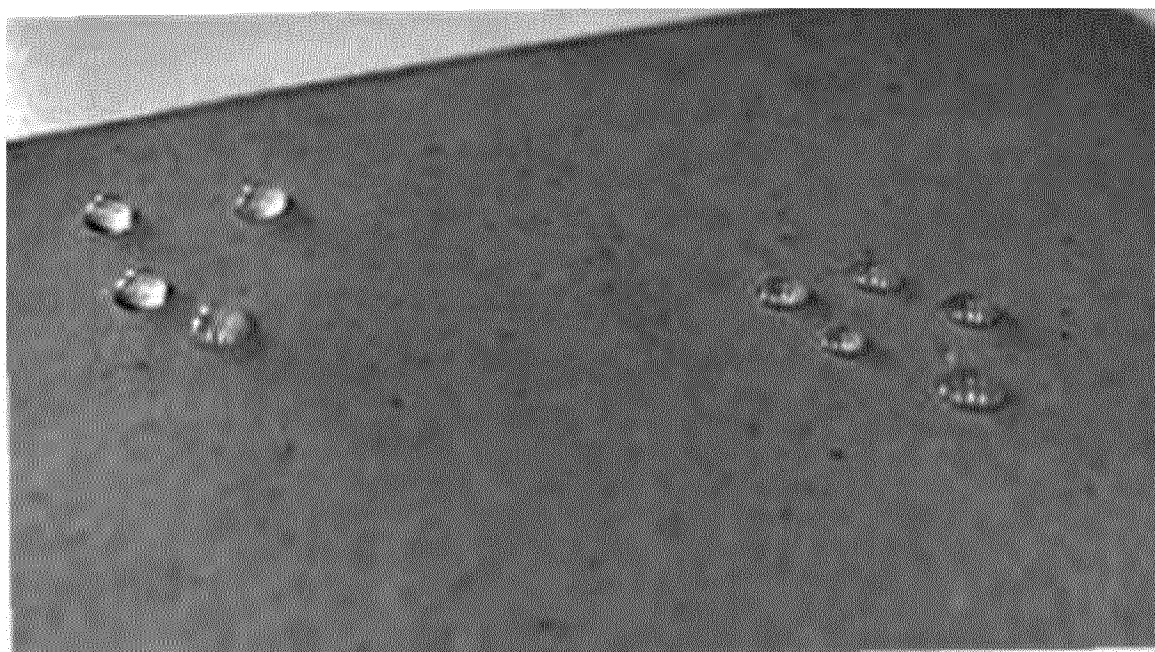
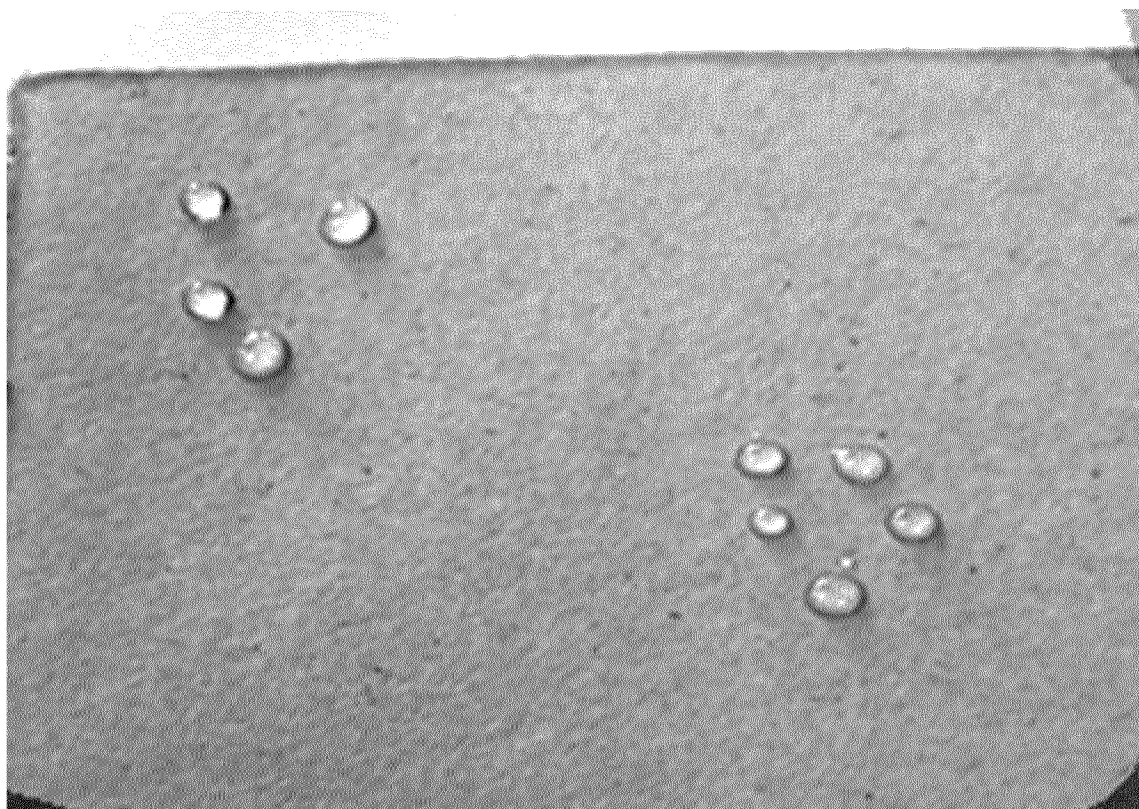
11. Бумага или картон, непроницаемые для воды, жидкостей со спиртовым компонентом и маслами, а также с барьерным эффектом для газов и паров, полученные способом по любому из пп. 1-10.



Фиг. 3



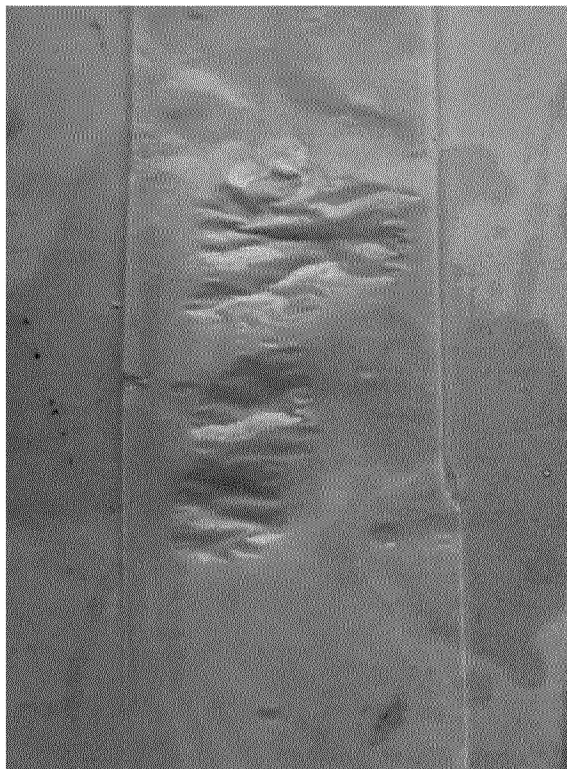
Фиг. 4



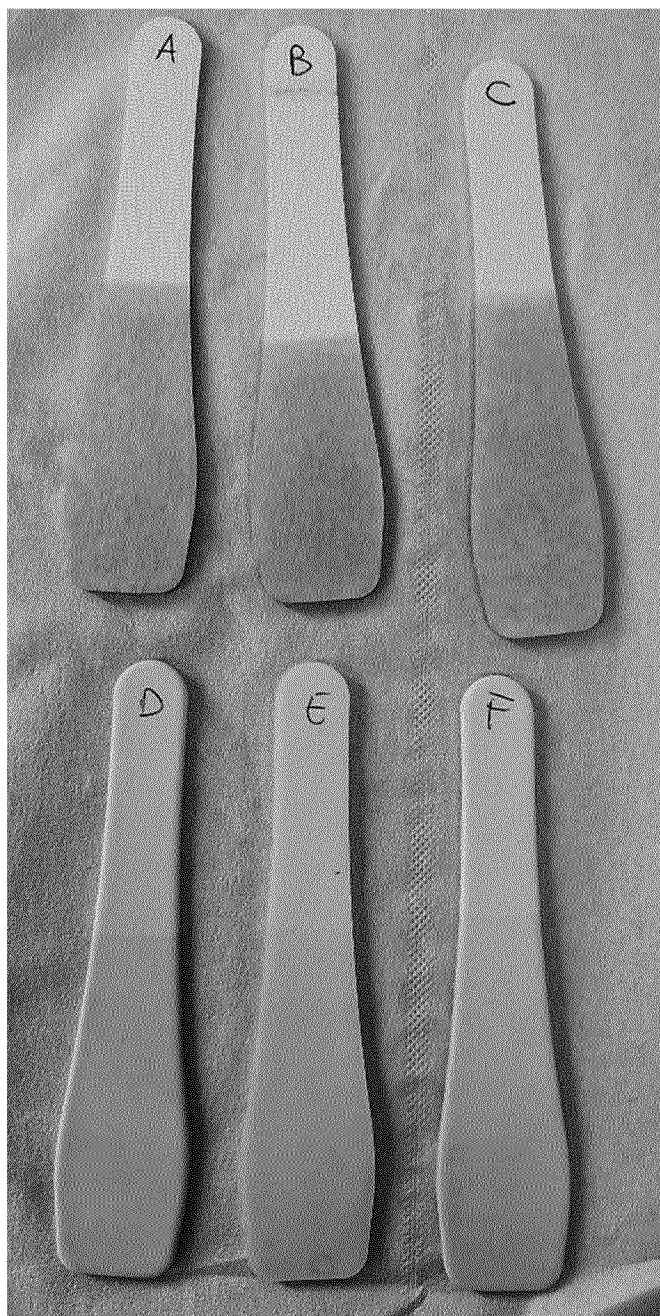
Фиг. 5



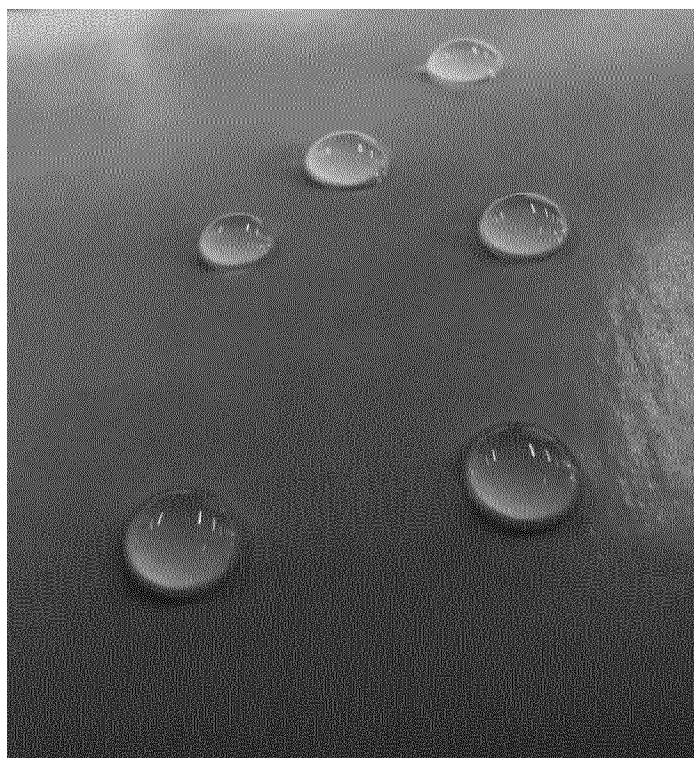
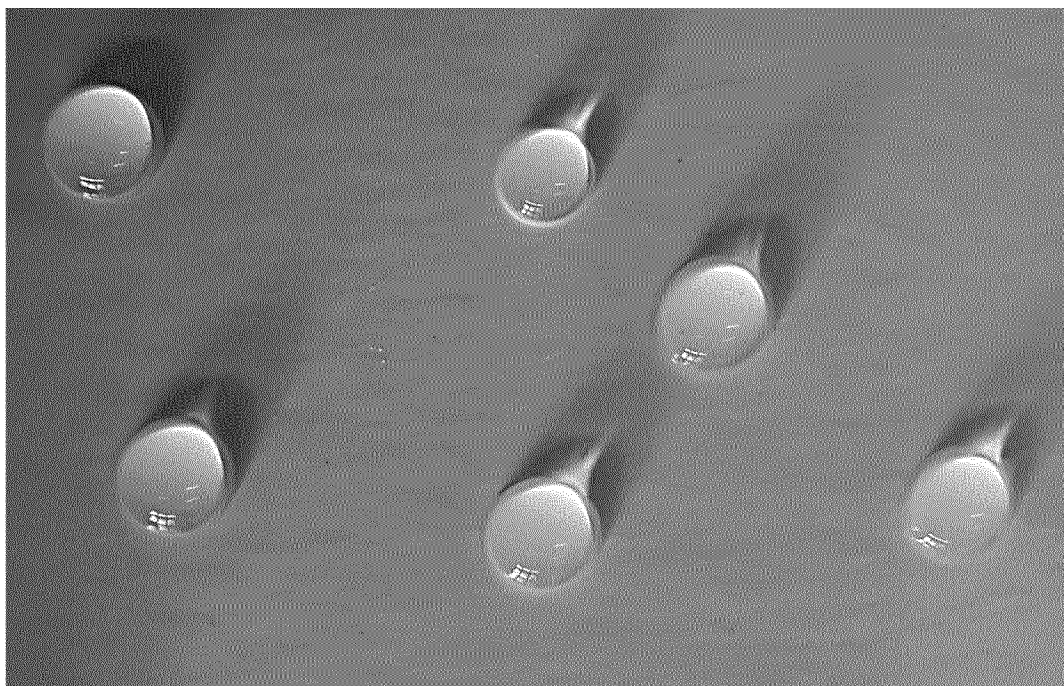
Фиг. 6



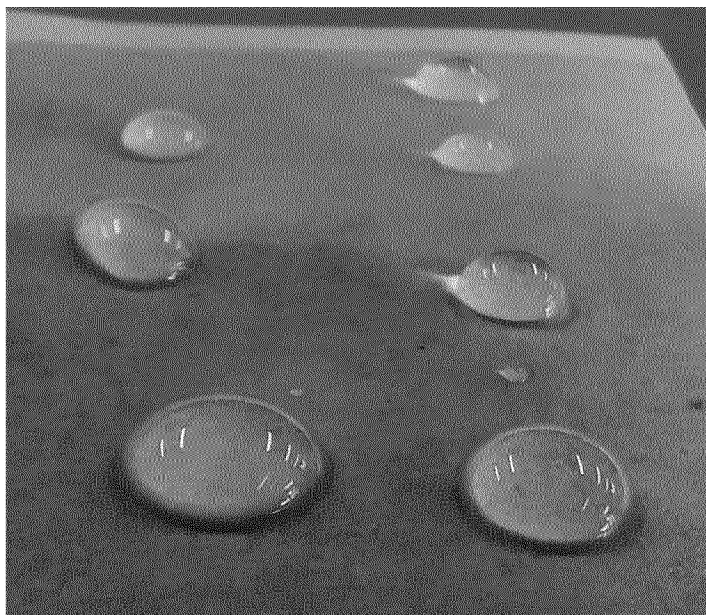
Фиг. 7



Фиг. 8



Фиг. 9



Фиг. 10