

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2014

Michal Horský

Universita Pardubice
Fakulta Chemicko-technologická

Koloranty pro barvení dřeva a papíru

Michal Horský

Bakalářská práce
2014

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Michal Horský**
Osobní číslo: **C11582**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Koloranty pro barvení dřeva a papíru**
Zadávací katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracování patentové a literární rešerše v oblasti barvení dřeva a papíru.
2. Vyhledání zejména struktury používaných barviv a pigmentů.
3. Vyhledání jak tradičních, tak i nových technologií barvení dřeva a papíru a to jak pomocí barviv, tak i pigmentů.
4. Výsledky zpracujte formou závěrečné zprávy.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Všechna dostupná chemická literatura.

Vedoucí bakalářské práce:

prof. Ing. Radim Hrdina, CSc.

Ústav organické chemie a technologie

Datum zadání bakalářské práce:

24. února 2012

Termín odevzdání bakalářské práce:

22. června 2012


prof. Ing. Petr Lošťák, DrSc.
děkan

L.S.


prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 24. února 2012

PROHLAŠUJI:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 17. 7. 2014

Michal Horský

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval na prvním místě panu prof. Ing. Radimu Hrdinovi CSc., vedoucímu mé bakalářské práce, za odborné vedení a cenné rady a připomínky, které mi pomohly zpracovat tuto bakalářskou práci. Dále děkuji pracovníkům oddělení netextilních barviv firmy Synthesia a.s. a společnosti samotné za pomoc při získávání materiálů a konzultaci problematiky.

ANOTACE:

Tato bakalářská práce podává přehled o kolorantech pro barvení dřeva a papíru. Cílem práce je seznámit čtenáře s koloranty, jejich dělením a příčinami jejich barevnosti. Dále jsou zmíněny technologické třídy kolorantů, které je pro barvení dřeva a papíru možné použít, jejich stručná historie a vlastnosti. Práce rovněž zahrnuje i popis nejběžnějších aplikačních technologií používaných pro barvení dřeva a papíru. Práce je zaměřena zejména na koloranty produkované v České republice společností Synthesia a.s.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Barvení dřeva, moření dřeva, barvení papíru, koloranty, barviva, mořidla

TITLE:

Colorants for dyeing of wood and paper

ANNOTATION:

This bachelor thesis gives an overview of the colorants for dyeing of wood and paper. The aim is to acquaint the reader with colorants, their division and causes of their color. Furthermore are mentioned technological classes of colorants, which can be used for the wood dyeing and the paper dyeing, their brief history and characteristics. The work also includes a description of the most common application technologies used for dyeing of wood and paper. The work is mainly focused on colorants produced in the Czech Republic by Synthesia company.

KEYWORD:

wood dyeing, staining of wood, paper dyeing, colorants, dyes, stains

OBSAH

ÚVOD.....	10
1.0 CHARAKTERISTIKA A ROZDĚLENÍ KOLORANTŮ.....	11
1.1 Charakteristika kolorantů.....	11
1.2 Příčina barevnosti kolorantů a látek.....	11
1.3 Názvosloví barviv	13
1.4 Klasifikace barviv a opticky zjasňujících prostředků	14
2.0 DŘEVO.....	15
2.1 Chemické složení dřeva	15
2.1.1 Celulosa.....	15
2.1.2 Hemicelulosity.....	16
2.1.3 Lignin	16
2.1.4 Doprovodné složky dřeva	16
3.0 BARVENÍ DŘEVA.....	17
3.1 Historie moření a barvení dřeva.....	17
3.2 Vlastnosti mořidel.....	18
3.3 Klasifikace mořidel	18
3.3.1 Chemická mořidla	18
3.3.1.1 Podvojná mořidla	18
3.3.1.2 Podvojná jednolázněná mořidla.....	18
3.3.2 Mořidla na bázi organických barviv.....	19
3.3.2.1 Mořidla vodová.....	19
3.3.2.2 Mořidla na tvrdá dřeva.....	19
3.3.2.3 Mořidla probarvovací.....	19
3.3.2.4 Mořidla lihová.....	19
3.3.2.5 Mořidla olejová (terpentýnová)	20
3.3.2.6 Mořidla organická (rozpuštědlová) - lazurovací laky.....	20
3.3.2.7 Mořidla bělicí.....	20
3.3.2.8 Mořidla antik - rustikal	20
3.3.3 Mořidla substrátová.....	21
3.3.3.1 Mořidla pigmentová.....	21
3.3.3.2 Mořidla odolná proti povětrnosti	21

3.4 Koloranty pro barvení dřeva	22
3.4.1 Barviva rozpustná ve vodě	22
3.4.1.1 Kovokomplexní kyselá barviva 1:1 a 1:2	22
3.4.1.2 Mořidla TONOXYL	23
3.4.1.3 Kyselá barviva.....	23
3.4.1.4 Reaktivní barviva	23
3.4.1.5 Bazická (Kationová) barviva	24
3.4.2 Barviva rozpustná v lihu.....	24
3.4.3 Barviva rozpustná v organických rozpouštědlech.....	24
3.4.4 Barviva rozpustná v tucích a olejích	25
3.4.5 Pigmenty.....	25
3.5 Příprava materiálu před barvením	25
3.5.1 Volba dřeva	25
3.5.2 Odstranění nadbytečné pryskyřice	26
3.5.3 Tmelení	26
3.5.4 Odstranění prostouplého lepidla.....	26
3.5.5 Bělení	26
3.5.6 Vlhčení	26
3.5.7 Broušení a odstranění brusného prachu.....	27
3.6 Příprava roztoků a disperzí mořidel	27
3.7 Techniky nanášení mořidel	27
3.7.1 Nanášení houbou a štětcem	27
3.7.2 Nanášení stříkáním	28
3.7.3 Nanášení máčením	28
3.7.4 Nanášení válcováním	28
3.7.5 Nanášení v bubnu	28
3.7.6 Probarvování do hloubky	29
3.8 Závěrečné zpracování mořeného a lakovaného dřeva	29
3.9 Moderní trendy v barvení dřeva.....	30
4.0 PAPÍR	33
4.1 Princip výroby papíru	34
4.2 Suroviny pro výroby papíru	35
4.2.1 Vlákny	35
4.2.2 Plnidla.....	36
4.2.3 Klíždla	37

4.2.4 Barviva, pigmenty a Opticky zjasňující prostředky	37
4.2.5 Papírenské pomocné přípravky	37
4.3 Příprava papíroviny	38
4.4 Tvorba papíru na papírenském stroji.....	39
4.5 Úprava papíru.....	41
4.6 Zušlechťování papíru	41
5.0 BARVENÍ PAPÍRU	42
5.1 Koloranty pro barvení papíru	42
5.1.1 Přímá barviva	42
5.1.2 Pigmentové preparace	43
5.1.3 Kyselá barviva.....	44
5.1.4 Reaktivní barviva	44
5.1.5 Zásaditá barviva	44
5.1.6 Sírná barviva.....	45
5.1.7 Opticky zjasňující prostředky.....	45
5.2 Způsoby barvení papíru.....	46
5.2.1 Barvení papíru ve hmotě	46
5.2.2 Barvení ponorem	46
5.2.3 Barvení povrchové	46
5.2.4 Barvení natíráním	47
5.3 Moderní trendy v barvení papíru	47
6.0 ZÁVĚR	50
7.0 POUŽITÁ LITERATURA	51
8.0 PŘÍLOHY	55
Příloha č. 1 <i>Sortiment kovokomplexních barviv Ostaton a Ostaton W tekutý</i>	56
Příloha č. 2 <i>Sortiment mořidel Tonoxyl</i>	58
Příloha č. 3 <i>Sortiment pigmentových preparací Versanyl</i>	59
Příloha č. 4 <i>Ilustrace kovokomplexních barviv Ostaton a Ostaton W tekutý</i>	61
Příloha č. 5 <i>Ilustrace mořidel Tonoxyl</i>	64
Příloha č. 6 <i>Ilustrace pigmentových preparací Versanyl</i>	65
Příloha č. 7 <i>Sortiment přímých barviv Rybacel</i>	67
Příloha č. 8 <i>Sortiment pigmentových preparací Spoloxyl</i>	69
Příloha č. 9 <i>Sortiment opticky zjasňujících prostředků Rylux pro papír</i>	70
Příloha č. 10 <i>Ilustrace barviv Rybacel a preparací Spoloxyl</i>	71

ÚVOD

Používání barviv člověkem sahá až do pravěku. Již pravěký člověk používal barviva například na jeskynních malbách pro zachycení výjevů z jeho běžného života, zdobení užitkových předmětů, ale třeba také z potřeby pomalovávat své tělo různými válečnými či rozpoznávacími kresbami. V nejstarších dobách se používaly pouze materiály snadno dostupné v přírodě, nejběžnější byly minerální barvy, přírodní okry a hlinky či grafit.¹ V pozdější době byla objevena celá řada dalších přírodních barviv získávaných z rostlin, kořenů či dřeva stromů (tzv. barevné drogy) a z živočišných materiálů. Z velké škály používaných barviv je možné zmínit například extrakty z kořenů mořeny barvířské (alizarin), z rostlin rodu indigofera (indigo) nebo antický purpur (6,6'-dibromindigo) získávaný ze středomořských šneků. Nová epocha ve vývoji přišla s rozvojem syntetických barviv a pigmentů, který počíná náhodným objevem W. H. Perkina z roku 1856, kdy při výzkumu syntézy chininu objevil mauvein. Potom v poměrně rychlém sledu následovala celá řada dalších objevů a tento rozvoj pokračuje v podstatě až dodnes.^{2 s.9-13}

V dnešní době je chemie barviv a pigmentů dobře popsána v řadě publikací. Materiálů pojednávajících o využití kolorantů pro barvení dřeva a papíru však v naší literatuře mnoho nenalezneme. Účelem této práce je seznámit čtenáře s technologickými třídami kolorantů, které je možné použít pro barvení dřeva a papíru, jejich základními vlastnostmi a nejběžnějšími technologickými metodami aplikace používanými v průmyslové praxi.

1.0 CHARAKTERISTIKA A ROZDĚLENÍ KOLORANTŮ

1.1 Charakteristika kolorantů

Koloranty – jsou obecně nazývány barevné látky zahrnující jak barviva, tak pigmenty. V odborné literatuře, zejména starší, se můžeme často setkat s tím, že pojmem barviva bývají označeny i pigmenty.^{3 s.2}

Barviva - na substrátu jsou přítomna v monomolekulární formě (příp. ve formě jednoduchých asociátů). Při barvení se aplikují z kapalného prostředí, ve kterém jsou zcela nebo částečně rozpustná – nedochází k rozptylu světla.^{3 s.2}

Pigmenty – na substrátu jsou přítomny ve formě částic, jsou nerozpustné jak ve vodě, tak i v organických rozpouštědlech – dochází k rozptylu světla.^{3 s.2}

Koloranty (barvivy) nazýváme takové látky, jež jsou samy silně zabarveny a mají schopnost se rozmanitým způsobem vázat na jiné látky. Musí mít takovou strukturu, jež umožňuje absorpci světla ve viditelné části spektra a zároveň umožňuje mechanickou nebo chemickou vazbu s vybarvovaným substrátem.^{2 s.16}

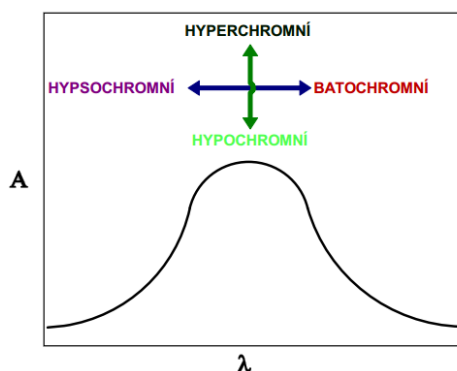
1.2 Příčina barevnosti kolorantů a látek

Absorbuje-li předmět světlo ve viditelné oblasti, jeví se nám jako barevný. Dopadá-li bílé (denní) světlo na nějaký předmět, mohou v podstatě nastat 2 mezní situace: světlo bude zcela odraženo a předmět se pak jeví jako bílý (totální reflexe), anebo bude světlo zcela pohlcováno a předmět se pak jeví jako černý (totální absorpce). Černou, bílou a šedou nazýváme barvami achromatickými. Pohlcuje-li však světlo pouze určitý rozsah vlnových délek, vnímá pak lidské oko odraženou část světla jako komplementární (doplňkovou) barvu určité vlnové délky.

Při posunu barvy směrem k větším vlnovým délkám (od žluté k fialové), dochází k prohlubování barvy neboli tzv. *batochromnímu posunu* (červený posun), při posunu opačným směrem hovoříme o tzv. *hypsochromním posunu* (modrý posun). Zvyšování intenzity absorpčního nazýváme *hyperchromiím efektem*, pokles intenzity absorpčního pásu se pak nazývá *hypochromním efektem*.

Tab. 1 Oblast absorbovaného světla a komplementární barva pro dané vlnové délky⁴

Absorbovaná vlnová délka [nm]	Absorbovaná barva	Doplňková barva
400 - 435	fialová	zelenožlutá
435 - 480	modrá	žlutá
480 - 490	zelenomodrá	oranžová
490 - 500	modrozelená	červená
500 - 560	zelená	purpurová
560 - 580	zelenožlutá	fialová
580 - 595	žlutá	modrá
595 - 605	oranžová	zelenomodrá
605 - 730	červená	modrozelená
730 - 760	purpurová	zelená



Obrázek 1 Zobrazení barevného posunu v závislosti na absorbanci a vlnové délce²

Zbarvení látky je závislé na její struktuře. Vztahem mezi zbarvením a strukturou se zabývala celá řada teorií, z nichž pro svou názornost je za nejvýznamnější považována **auxochromová teorie barevnosti** zavedená O.Wittem roku 1876. Podle této teorie jsou nositeli barevnosti skupiny obsahující dvojně vazby, tzv. *chromofory* (např. $-\text{NO}_2$, $-\text{N}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{N}-$, $=\text{C}=\text{O}$), které zavedením do bezbarvé sloučeniny vytváří barevnou látku nazývanou *chromogen*. Barevnost takovéto látky je však slabá a teprve až zavedením dalších skupin, tzv. *auxochromů* (zejména $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{RNH}$, $-\text{CH}_3\text{CONH}$) se látka stává barvivem. Mezi chromofory a auxochromy existuje vzájemný vztah, proto se často hovoří o *auxochromovém systému*. Obdobný jev se uplatňuje i ve vztahu struktury a fluorescence u opticky zjasňujících prostředků (OZP).

Wittova teorie však nedokáže zcela objasnit všechny jevy barevnosti, to se podařilo až použitím **elektronové, mezomerní a kvantově mechanické teorie**. Barva předmětu je výsledkem selektivní absorpce fotonů (kvant energie) určité velikosti, v důsledku čehož dochází k excitaci valenčních elektronů na vyšší energetickou hladinu. Dle této teorie jsou chromofory nenasycené skupiny atomů obsahující elektrony π , které nejsou zapojeny do kovalentních vazeb (oproti σ elektronům), stačí jim menší množství energie k excitaci a tak absorbují světlo ve viditelné oblasti. Auxochromy naproti tomu obsahují volný elektronový pár a v případě planární molekuly vstupují do interakce s π -elektrony konjugovaného systému a vytváří s chromofory mezomerní systém. Barva molekuly závisí na tom, jak snadno a jak často mohou volně vázané elektrony přecházet z nižších energetických hladin na hladiny vyšší. Pronikavý vliv na barvu sloučeniny má zavedení iontu do molekuly.^{2 s.16-20}

Barevnost sloučenin přechodných kovů je také způsobena absorpcí záření v systému molekulových orbitalů, v tomto případě však jde o excitaci d a f valenčních elektronů komplexů iontů přechodných kovů s ligandy (voda, amoniak, apod.) v oktaedrické nebo tetraedrické konfiguraci s účastí hybridních atomových orbitalů.⁵

1.3 Názvosloví kolorantů

V dnešní době jsou koloranty pojmenovány buď podle obchodního názvu nebo podle Colour Indexu (C.I.).

Obchodní název se obvykle skládá ze tří částí. První z nich je obchodní značka, jež udává výrobce a třídu barviva, druhá je barva a třetí část se skládá z řady písmen a číslic, jež mají více přiblížit odstín či další vlastnosti barviva. Mezi nejčastější písmena patří R (reddish - červenavé), B (bluish - modravé) a G (greenish - zelenavé) odstíny. Existují případy, kdy dva různí výrobci použijí odlišné značení (např. Červeně 4B a Violet 2R pro jedno barvivo), pro skutečné porovnání odstínů je pak vhodné použít vzorníky barviv. Příklad obchodního názvu: Ostaton Yellow 3R-F.

Colour Index (C.I.) je odvozen od třídy aplikace barviva, barvy či odstínu a pořadového čísla např. C.I. Reactive Blue 49, C.I. Acid Red 315, C.I. Pigment Yellow 155. Pokud byla chemická struktura barviva výrobcem již zveřejněna, používá se označení 5 až 6 číslicemi, např. C.I. Vat Green 1 = C.I. 59825.^{6 s.6}

1.4 Klasifikace barviv a opticky zjasňujících prostředků

Vzhledem k velkému počtu barviv, která dnes známe, je potřeba je nějakým způsobem rozčlenit a zařadit. Používáme dva systémy klasifikace - technický a chemický. Dělení dle způsobu aplikace (technické) usnadňuje výběr barviv k použití pro různé účely, nezabývá se však jejich složením. Chemická klasifikace barviv vychází z podobnosti chemické struktury, přítomnosti charakteristických chemických skupin nebo výjimečně způsobu přípravy (sírná barviva). Ani chemická klasifikace není přísně vědecká, protože vychází z různorodých principů. Rozdělení barviv uvádí následující tabulka.^{7 s.80-81} Výčet v tabulce není vyčerpávající, protože jak vznikají nové typy barviv tak vznikají i nové třídy.^{8 kap.1, s.4}

Tab.2 Klasifikace barviv a OZP ^{2 s.33-34,7 s.80-81,8 kap.1, s-5-6}

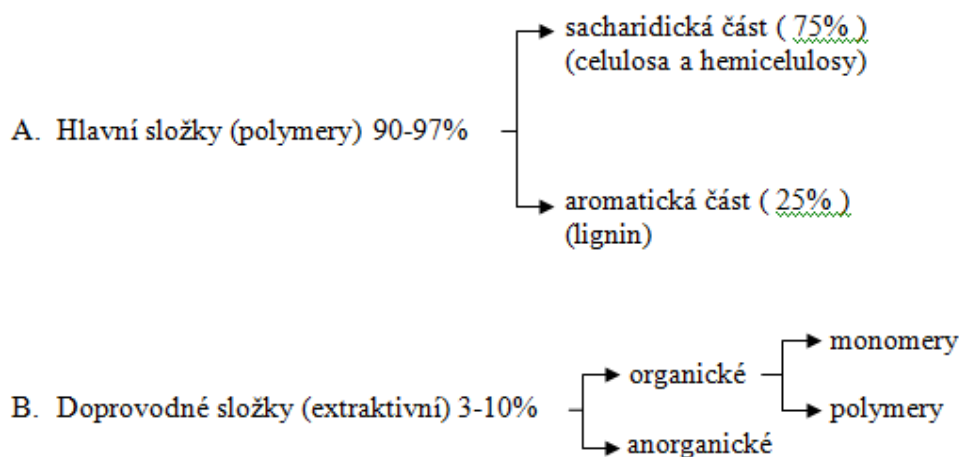
Dělení barviv dle způsobu použití	Dělení barviv dle chemické konstituce	Dělení OZP dle chemické konstituce
Přímá	Nitro	Stilbenové
Sírná	Nitroso	Kumarinové
Kypová	Azová	1,3-difenylypyrazolové
Indigosoly	Azomethinová	Naftalendikarboxylové
Kyselá	Antrachinonová	Dikarboxylové heterocyklické
Kovokomplexní	Ftalocyaninová	Deriváty kys. skořicové
Bazická	Diaryl a triarylmethinová	Ostatní
Disperzní	Polymethinová	
Reaktivní	Difenyl a Trifenylnmethanová	
Nerzypustná azová	Polyenová	
Mořidlová	Polycyklická	
Mořidlová na bavlnu	Chinoniminová	
Mořidlová na vlnu	Indigoidní	
Barviva na kožešiny	Sírná	
Barviva rozpustná v tucích	Azinová	
Barviva rozpustná v alkoholu	Oxazinová	
Laserová barviva	Thiazinová	
Potravinářská	Hydroxyketonová	
Barviva absorbující v IČ oblasti		
Opticky zjasňující prostředky		

2.0 DŘEVO

Dřevo je prvním materiálem, který člověk začal opracovávat a jehož bohaté užívání je typické pro lidskou civilizaci všech dob a zemí. Jeho význam je nezastupitelný od dob, kdy začalo sloužit jako materiál k výrobě obydlí, nábytku, nástrojů, lodí, povozů, kdy došlo i k prvním pokusům jeho uměleckého ztvárnění.⁹

2.1 Chemické složení dřeva

Dřevo je složitý přírodní komplex heterogenních makromolekulárních látek s buněčnou strukturou. Mezi hlavní složky dřeva patří celulóza, hemicelulóza a lignin, mezi doprovodné složky sacharidy, tuky, fenoly a anorganické látky.^{10 s.24} Základní klasifikaci látek tvořících dřevo lze vyjádřit zhruba takto:



Elementární analýzou bylo zjištěno, že různé druhy dřeva obsahují v průměru 49,5 % C, 6,3 % H, 44,2 % O a 0,2-1,5 % N. Bez ohledu na druh dřeviny či část kmene kolísají tyto hodnoty (s výjimkou N) pouze nepatrně.^{11 s.40,46}

2.1.1 Celulóza

Patří mezi přírodní polysacharidy a tvoří kostru dřevních buněk. Její obsah ve dřevě je v průměru $43 \pm 2\%$, někdy však až 50%. Je tvořena spojováním jednotek β -D-glukopyranózy do lineárních řetězců vazbou 1→4. Průměrný polymerační stupeň celulózy je u našich dřevin asi 1000^{11s.42}, Bučko, Šutý a Košík uvádějí průměrný polymerační stupeň 4000-5500 zjištěný viskozimetricky^{10 s.24}. Celulózové řetězce ve dřevě vytvářejí krystalickou strukturu a vykazují poměrně velkou chemickou odolnost. Případné reakce celulózy probíhají většinou v její amorfni části.^{11 s.42}

2.1.2 Hemicelulózy

Jedná se o polysacharidy, obvykle jen málo rozvětvené s krátkými bočními články. Hemicelulózy jsou většinou amorfni a v porovnání s celulózu mají o mnoho kratší řetězce, průměrný polymerační stupeň se zde pohybuje v rozmezí 150-250. Doprovází celulózu v jednotlivých vrstvách buněčné stěny, převážně se však nachází ve vnitřní části buněčné stěny a jsou chápány jako inkrustující látky. Obvykle vykazují heterogenní chemickou stavbu využívající několika základních stavebních jednotek, zejména následující aldózy: D-glukózu, D-xylózu, D-manózu, D-galaktózu, L-arabinózu a některé uronové kyseliny. Dřevo v průměru obsahuje 20-35% hemicelulóz, jejich obsah bývá vyšší v listnatých dřevinách.^{11 s.42}

2.1.3 Lignin

Jde o makromolekulární látku aromatické povahy, která je po chemické stránce tvořena z fenylpropanových jednotek různě substituovaných na jádře i na bočním řetězci. Základní fenylpropanové jednotky jsou spojené do trojrozměrné molekuly éterickými vazbami i vazbami C-C. Množství ligninu ve dřevě kolísá od 15 do 35 % dřevního komplexu (více ho obsahují jehličnaté dřeviny) a je uložen v zejména v mezibuněčné hmotě a ve střední lamelle. Lignin obaluje (inkrustuje) polysacharidy a je s nimi alespoň částečně spojen chemickou vazbou, čímž dodává dřevu pevnost. Dále vykazuje citlivost k téměř jakémukoliv chemickému i fyzikálnímu působení, má také vysokou schopnost absorbovat světlo, je amorfni a termoplastický.^{11 s.42-43}

2.1.4 Doprovodné složky dřeva

Jsou látky rozmanité chemické povahy, zastoupené ve dřevě ve velkém počtu ale jen v malém množství. Na rozdíl od hlavních složek se dají ze dřeva oddělit pomocí extrakce v různých rozpouštědlech. Dělíme je na složky anorganické (zhruba 0,5 %, u tropických dřev až 5%) a organické kam patří sacharidy, terpeny, fenoly, acyklické kyseliny, alkoholy, bílkoviny. Mezi doprovodné fenolické látky (polyhydroxyfenoly) řadíme též **třísloviny**.^{10 s.29-30} Jedná se o pestrou skupinu látek klasifikovanou na základě hydrolyzních reakcí.^{11 s.169} Jejich obsah ve dřevě se pohybuje v rozmezí 6-11%. Lehce se oxidují a jsou z hlediska barvářské chemie zajímavé pro možnost chemické reakce s roztoky kovových solí za tvorby intenzivně zbarvených sloučenin.^{12 s.6} Toho se zejména dříve využívalo při moření dřeva.

3.0 BARVENÍ A MOŘENÍ DŘEVA

Barvení dřeva patří k nejdůležitějším úpravám jeho povrchu. Účelem je dodat dřevině žádané zbarvení, potlačit případné defekty, zvýšit jednotnost jádrového a bělového dřeva, zdůraznit žádané rysy, napodobení drahých dřev pomocí levných, restaurování,^{14 s.1} či ochrana před nežádoucími vnějšími vlivy^{13 s.14}, přitom však nezastřít přirozenou kresbu dřeva.^{12 s.1, 14 s.2,16, 17 s.18}

Barevných efektů se zpočátku dosahovalo pomocí tzv. „mořidel“ chemickými reakcemi látek obsažených ve dřevě, zejména tríslovin, s roztoky kovových solí a tomuto ději se říkalo „moření dřeva“. Dnes se barví hlavně syntetickými barvivy a pigmenty, které se ve dřevě zachycují pouze fyzikálně. Správně bychom tedy měli hovořit o barvení, či probarvování dřeva, *termíny moření a mořidla jsou však vžitá a běžně se používají i pro označení barviv a barvení dřeva*. Část dřevin se také zpracovává v přírodní barvě a pouze malá část je zpracována úpravou krycími nátěrovými hmotami.^{12 s.1}

3.1 Historie moření a barvení dřeva

Z literatury máme podrobněji podchycen vývoj od 17. století, avšak existují i starší záznamy. Již staří Egypťané měli poměrně důmyslné zpracování dřeva, soudě dle archeologických nálezů. Nejdříve se barviva získávala extrakcí z přírodních materiálů, buď dřeva či jiných rostlin nebo se používaly přírodní pigmenty. Ve většině referencí se objevují extrakty dřev nebo kůry stromů. K získávání barviv (mořidel) byla extrahována různá dřeva. Jejich vyvážkou s kamencem či kovovými solemi se docílovalo různých odstínů. Běžně se používalo brazilské dřevo pro červeně, kampešové dřevo pro čern. Odvar kůry dubu ve vodě s kamencem dával jemně žlutou barvu, přidávkem Cu nebo Fe se u anglického dubu docílovalo černí.

Z dalších extraktů užívaných k moření dřeva, můžeme uvést např. indigo (extrakt z rostlin Indigofera), kurkumu (prášek z kořene Curcuma longa), červené zeli, které s kovovými solemi dává barvy od brilantní zeleně, modře až violeti), v Německu se údajně používala jako mořidlo i silná káva. Van Dyckova hněd (C.I. Natural Brown 8), extrakt lignitu (kys. huminová) je jedním z mála přírodních extraktů jež se doposud využívá.

Dlouhou dobu se rovněž využívaly kyseliny. V r. 1856 byla doporučována kompozice z HNO₃ a extraktu z korku. Kyseliny byly také často používány v extraktech, například indiga.

V polovině 19. století začal vývoj syntetických barviv a pigmentů, který pokračuje až do současnosti. V receptáři z roku 1913 ještě převažují přírodní mořidla oproti syntetickým, publikace z r. 1941 již uvádí, že mořidla na dřevo jsou dobře standardizována a jedná se v podstatě o roztoky syntetických organických barviv.^{14 s.2-8}

3.2 Vlastnosti mořidel

Pro dosažení úspěšného vybarvení je třeba, aby mořidla splňovala řadu vlastností, zejména aby měly vysokou barviví schopnost, stálost na světle, schopnost dobré penetrace, aby rovnoměrně natahovaly a zvýrazňovaly strukturu, pevně zakotvily ve vláknech, byly odolné vůči alkáliím, kyselinám, formaldehydu a peroxidu vodíku a šly přelakovat běžnými bezbarvými laky.^{12 s.7-9}

3.3 Klasifikace mořidel

V literatuře je možné nalézt celou řadu hledisek uplatňovaných při klasifikaci mořidel. Někteří autoři dělí mořidla dle použitých rozpouštědel, další zase vycházejí především z chemického složení a fyzikálních vlastností samotných barviv. Obě tyto skupiny dále dělí na podskupiny. Mimo jiné existují i rozčlenění bez udání třídícího systému.^{12 s.9-10} Jak je z předchozího textu patrné, není klasifikace mořidel jednotná a v dalším textu bude užito dělení dle Hartmana, Lukavského a Svobody.^{16 s.157-166}

3.3.1 Chemická mořidla

3.3.1.1 Podvojná mořidla

Zbarvení vzniká chemickou reakcí mezi tříslovinami obsaženými ve dřevě, předmořidlem (pro zvýšení intenzity a equality vybarvení se dřevo nejdříve „předmořuje“ roztoky tříslovin) a roztoky kovových solí a amoniaku (zamořidla). Jedná se o pracný a zdlouhavý a odborně náročný proces, dnes se prakticky nepoužívá.^{16 s.158}

3.3.1.2 Podvojná jednolázněvá mořidla

Vhodná volba chemikálií může zpomalit proces mezi předmořidlem a zamořidlem. Vzniklé barevné shluky jsou velmi jemně dispergovány, což umožňuje přípravu podvojného jednolázněvého mořidla. Ani tento postup se v praxi téměř nevyužívá.^{16 s.158}

3.3.2 Mořidla na bázi organických barviv

3.3.2.1 Mořidla vodová

Skládají se ze směsi barviv, aditiv zlepšujících penetraci do dřeva a vody. Barvicí pochod spočívá v podstatě v máčení vláken dřeva v roztoku barviva a ve fyzikální adsorpci barviva na vlákna.^{12 s.13} Voda však hydratuje celulózu vlákna, která se stávají objemnější. Dřevo také roste různou rychlostí, rychleji na jaře (tvoří se řídké buněčné stěny), v létě pomalu (husté buněčné stěny) a v zimě neroste. Navlhčené dřevo pak bobtná (nejvíce v nejhustších místech) a po usušení se nevrátí díky napětí ve dřevě přesně do původního stavu. Dochází k nežádoucímu zdrsnění povrchu, tzv. zvedání vláken. Proto je třeba před použitím vodových mořidel zpracovat dřevo vlhčením (viz. 3.6.6), což zvyšuje výrobní náklady.^{14 s.10-11} Přesto patří tato mořidla k nejběžněji používaným. Jejich předností je nízká cena, jednoduchá příprava, široká možnost použití, vyhovující světlostálost a možnost přelakování všemi běžně dostupnými laky. Nevýhodou je také dlouhá sušící doba (12-14h při 20°C).^{16 s.159-161}

3.3.2.2 Mořidla na tvrdá dřeva

Jsou obdobná vodovým mořidlům, obsahují však jiné aditiva i barviva. Tvrdé dřevo totiž přijímá barvicí roztok mnohem pomaleji a obtížněji.^{16 s.161}

3.3.2.3 Mořidla probarvovací

Vodová mořidla, upravená do podoby past s pestřejší barevnou paletou.^{16 s.161}

3.3.2.4 Mořidla lihová

Lihová mořidla jsou v podstatě roztoky lihorozpustných barviv v 96 % etanolu. Velmi rychle zasychají, kvůli rychlému odparu rozpouštědla což je na jednu stranu výhodou, ale při moření větších ploch to přináší komplikace. Vynikají vysokou barvicí schopností a vysokou brilancí, avšak někdy nemají dostatečné světlostálosti a může u nich dojít ke krvácení, zvláště do nitrocelulóзовých laků. I zde dochází ke zvedání vláken dřeva, ne však v takové míře jako u vodních mořidel. Doporučují se zejména pro nanášení máčením, moření drobných předmětů a retuše.¹²

3.3.2.5 Mořidla olejová (terpentýnová)

Hlavní složku tvoří barviva rozpustná v terpentýnovém oleji, nebo v tuku. Do dřeva vnikají málo, pomalu zasychají a mají nižší světlostalosti. Na druhou stranu však dobře egalizují a jsou odolné proti vodě.^{12 s.14} Protože barví póry dubu, užívají se zejména pro rustikální úpravy dubového nábytku^{16 s.164} nebo při úpravě stavebního dřeva.^{17 s.27}

3.3.2.6 Mořidla organická (rozpouštědlová) - lazurovací laky

Tyto mořidla jsou složeny z různých pojiv (nitrocelulózový lak, polyuretanový lak, lihový lak, jejich kombinace apod.), směsi organických rozpouštědel, aditiv pro lepší penetraci a samotného barviva. Použitím těchto mořidel se podstatně zkracuje doba potřebná pro sušení na zhruba 15-30 min (3-5min při teplotách do 50°C), nezvedají vlákna dřeva a tak je není nutné před lakováním brousit, což umožňuje zkrácení a zrychlení celého procesu moření. Díky tomu panoval jednu dobu názor, že zaujmou výhradní postavení mezi mořidly. Dnes se však díky ekologickým aspektům i ceně rozpouštědel opět věnuje zvýšená pozornost vodou ředitelným rozpouštědlům. Nevýhodou těchto mořidel také je, že pro dokončení nelze použít všechny typy laků, zejména polyesterové.^{16 s.164-165}

3.3.2.7 Mořidla bělicí

Používají se k barevné úpravě dřeva, ale také k úpravě barevně nesterodných dřív. Nejznámějším užívaným prostředkem je peroxid vodíku, někdy se bělí i pomocí chlornanu či siřičitanu sodného. Pro bělení dubu se užívá roztok kyseliny šťavelové.^{16 s.162} Tato mořidla odbourávají lignin ve dřevě kyslíkem tak, že později již není schopen žloutnout a dále kyslík oxidačně štěpí ve dřevě přítomná barviva.^{12 s.17} Někdy však dochází pouze k povrchovému bělení, což je nedostatečné a tak se uplatňuje i tzv. lazurování, při němž se dřevo zesvětluje přidávkem mikronizovaného transparentního bílého pigmentu. Dnes existují i přípravky, kde je pigment smísen s aditivou a nitrocelulózovým lakem, což umožňuje zrychlení procesu a možnost přelakování jakýmkoliv běžným lakem.^{16 s.163}

3.3.2.8 Mořidla antik – rustikal

Jedná se o speciálně upravená mořidla k dosažení tzv. antik, tedy dvojbarevného tónu nebo rustikálního efektu, kterého se dříve dosahovalo užitím alkálií. Většinou se jedná o speciální rozpouštědlová mořidla.^{16 s.164}

3.3.3 Mořidla substrátová

3.3.3.1 Mořidla pigmentová

U aplikací s vysokými nároky na světlostálost je možné použít mikronizované anorganické pigmenty.^{16 s.166-167} Anorganické pigmenty, např. oxidy železa mají neomezenou světlostálost a k narušení vzhledu dochází prakticky pouze fyzikální ztrátou pigmentu. Organické pigmenty jsou ve větší či menší míře vystavovány fotochemickému rozpadu s následnou ztrátou barevnosti (blednutí) a pro pigmentová mořidla se užívají jen málo.^{14 s.22} Pigmenty jsou dispergovány buď ve vodě, nebo v organickém rozpouštědle. Takové disperze nesedimentují a chovají se jako roztoky. Bohužel však dochází k jistému zastření kresby dřeva a tak se používají hlavně pro dřeva s méně výraznou kresbou, polotransparentní vybarvení či maskování menších vad.^{12 s.20-21}

3.3.3.2 Mořidla odolná proti povětrnosti

Jedná se o speciální typy mořidel formulovaných nejčastěji na bázi vodorozpustných alkydových pryskyřic a speciálních mikronizovaných pigmentů či vybraných barviv. Další důležitou složkou jsou i speciální konzervační a fungicidní přípravky. Snadno pronikají do pórů dřeva a zajišťují i jeho impregnaci. Po zaschnutí se pojídlo stává nerozpustné ve vodě, zpevňuje stěny buněk a snižuje botnavost dřeva. Závěrečné přelakování se dělá pomocí fermeže či syntetických laků.^{12 s.21} Pro povrchovou ochranu dřeva se dnes využívají i vodou ředitelné akrylátové disperze, jejichž formulace zaručuje trvalou elasticitu nátěrového filmu, propustnost pro vodní páry avšak omezenou propustnost pro vodu. Tato mořidla se používají zejména pro ochranu stavebně truhlářských výrobků určených pro venkovní použití.
16 s.166

3.4 Koloranty pro barvení dřeva

Proces barvení dřeva je fyzikální proces, při kterém dochází k máčení vláken dřeva roztokem barviva a k adsorpci barviva na vlákno. Pokud roztok barviva proniká do dřeva, děj můžeme označit jako barvení dřevěné substance, naproti tomu pigmenty, i sebejemněji umleté, díky nerozpustným částicím nemohou penetrovat do dřeva a zůstávají na povrchu. Obecně je u barviv i pigmentů kladen požadavek na zachování rysů dřeva a stálosti, odolnosti proti běžným domácím chemikáliím a přelakování. Vhodně volené anorganické pigmenty mají nejvyšší stálost za nejširšího rozsahu podmínek. Organické pigmenty vynikají výbornou vnitřní trvanlivostí a některé mají delší životnost ve venkovních podmínkách. Také poskytují čistší odstíny a větší barevnou škálu. Barviva nemají v porovnání s pigmenty dobré stálosti pro venkovní použití. Při vnitřním použití jsou nejstálejší vodorozpustná barviva, barviva rozpustná v organických rozpouštědlech nejméně a lihorozpustná zhruba uprostřed.^{14 s.16}

* Uvedené výčty barviv vhodných pro dřevo budou zobrazovat zejména značky firmy Synthesia a.s., která byla tak ochotná a tyto informace poskytla.

3.4.1 Barviva rozpustná ve vodě

Vodorozpustná barviva tvoří nejrozšířenější skupinu pro barvení dřeva. Při použití vody jako rozpouštědla je možno použít celou řadu technologických barvářských tříd.^{17 s.21} Hilditch uvádí, že pro vodová mořidla lze použít téměř všechny aniontová, kationtová i přímá barviva, aniontová však převažují.^{14 s.17} Přímá barviva mají sice afinitu k celulózovým vláknům, ale nepříliš dobré stálosti při použití na dřevě.^{12 s.138,14 s.18}

3.4.1.1 Kovokomplexní kyselá barviva 1:1 a 1:2

Tato barviva tvoří barevný komplex s kovem, který je součástí samotného barviva. Rozeznáváme komplexy typu 1:1 (1 mol kovu – Cr, připadá na 1 mol barviva) a komplexy 1:2 (1 mol kovu Cr nebo Co na 2 moly barviva).^{2 s.150} Synthesia a.s. nabízí několik tříd kovokomplexních barviv, Chromolan (1:1), Ostalan, Ostalan S, Rylan (1:2). Chromolany se vyznačují všeobecně dobrými stálostmi. Ostalanová barviva nemají v molekule sulfoskupiny a rozpustnost je zde docilována např. pomocí sulfamidových či methylsulfonových skupin, při barvení dřeva se využívá jejich dobrá egalizace a velmi dobrá stálost na světle. Ostalany S mají jednu sulfoskupinu v molekule, díky čemuž mají dobrou rozpustnost i za studena a Rylany mají dvě sulfoskupiny, díky kterým mají některé

značky rozpustnost až 100 g/l.^{17 s.23-24,18 s.4-6} Tato barviva jsou však primárně určena pro použití na textil, proto byly vytvořeny speciální palety kovokomplexních barviv přímo pro barvení dřeva - Ostaton a Ostaton W tekuté. Ostatony jsou vybraná kovokomplexní prášková barviva, která se vyrábějí se jako základní typy, tzn., že neobsahují žádné ředidlo (různé anorganické soli) a Ostaton W tekuté jsou vybraná kovokomplexní a kyselá barviva, odsolená membránovou separací a dodávané jako roztok v 1-methoxy-2-propanolu (MP) nebo 1-ethoxy-2-propanolu (EP). Při aplikaci Ostatonů W tekutých ve vodném prostředí je třeba přidat zhruba 20% MP nebo EP. Obě tyto třídy se používají pro interiérové moření dřeva v různých rozpouštědlových systémech. Jejich předností je velmi dobrá světlostalost a dobrá odolnost vůči přelakování.^{19 s.7-14} Z celého výčtu kovokomplexních tříd se dnes pro barvení používají v podstatě pouze Ostatony a Ostatony W tekuté.

3.3.1.2 Mořidla TONOXYL

Tato čpavková mořidla představují zvláštní skupinu, kterou rovněž řadíme mezi vodorozpustná barviva, protože jsou vyráběna na bázi kyselých barviv a huminátu sodného. Huminát sodný, tzv. ořechové mořidlo, se získává extrakcí z hnědého uhlí a jedná se o sodnou sůl kyseliny huminové. Jednotlivé značky lze vzájemně kombinovat, případně pro nuancování odstínů použít kyselá či kovokomplexní barviva. Tonoxyly jsou známé již dlouhou dobu, stále se však používají díky nízké ceně, dobrému mořicímu efektu, vysoké světlostalosti a odolnosti vůči vodě. Jejich charakteristický efekt se projeví až po úpravě lakem.^{17 s.21-22}

3.4.1.3 Kyselá barviva

Obsahují ve svém skeletu jednu nebo více sulfoskupin a obvykle se vyrábějí ve formě sodných solí.^{17 s.22-23} Vyznačují se všeobecně dobrou rozpustností ve vodě, průměrnou světlostalostí, lze je snadno aplikovat na všechny druhy dřeva a poskytují bezprostředně konečný, brilantní odstín a reprodukovatelné výsledky. Neváží se na dřevo a tak po aplikaci mají nízkou stálost ve vodě.^{14 s.17} V sortimentu firmy Synthesia a.s. je můžeme nalézt pod označením Egacid a Rybacid. K moření dřeva se dnes téměř nepoužívají. Výjimkou je tlakového moření, kde jsou díky malé molekule schopná proniknout do dřeva.

3.4.1.4 Reaktivní barviva

Obsahují řadu brilantních odstínů, které je možné využít zejména pro barvení ozdobných a dekorativních předmětů, v nábytkářském průmyslu nemají velký význam. Několik vybraných značek lze využít pro imitaci rustikálních vybarvení. Mají střední

až dobrou světlostálost a snášejí i přídavek lihu pro lepší penetraci.^{17 s.26} V sortimentu firmy Synthesia se jedná o třídy barviv Ostazin H a Ostazin V.

3.3.1.5 Bazická (Kationtová) barviva

Jedná se o soli různého složení s kyselinou chlorovodíkovou nebo chloridem zinečnatým, kde barevnou složku tvoří kationt.¹⁰ Často nemají souhrnný obchodní název a jsou uváděna pod rozličnými triviálními názvy (např. Rhodamin B, Auramin O, Methylene Blau 2B aj.^{17 s.26}). Mají největší afinitu ke dřevu ve srovnání s ostatními třídami, bohužel mají velmi nízkou světlostálost. Také mají tendenci absorbovat se ve dřevu nerovnoměrně, což vede k nerovnoměrnému vybarvení.^{14 s.17} Poskytují mimořádně brilantní odstíny, které jsou jinými třídami nedosažitelné. Nesmí kombinovat s aniontovými barvivy, kvůli riziku vzájemného vysrážení. Většina kationových barviv je dobře rozpustná v ethanolu. Pro barvení se používají málo a zejména pro moření dekorativních předmětů, kde není nízká světlostálost překážkou. V ČR se tato barviva nevyrobějí.^{17 s.26}

3.4.2 Barviva rozpustná v lihu

Spousta alkoholových mořidel jsou v podstatě jednoduché roztoky bazických barviv v etanolu, kde mají dobrou rozpustnost, ale i zde nízkou světlostálost.^{14 s.19} Pro dosažení lepších stálostí je možné použít 1:1 a 1:2 kovokomplexní barviva. Tato barviva však obsahují v lihu nerozpustné anorganické soli ($\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{NaCl}$), a proto je třeba lihové roztoky barviv před použitím přefiltrovat. Vzhledem k jejich omezené rozpustnosti v lihu doporučuje koncentrace v rozmezí 10 -20g/l. Ze současného sortimentu firmy Synthesia jsou pro lihová mořidla nejvhodnější Ostatony W tekuté, které mají neomezenou mísitelnost s alkoholy a rovněž prášková barviva Ostaton. Ty však obsahují malé množství solí (do 5%) ze syntézy a před použitím je nutné je přefiltrovat.^{19 s.7-14}

3.4.3 Barviva rozpustná v organických rozpouštědlech

Pouze omezený počet barviv má vyhovující rozpustnost pro použití v organických rozpouštědlech. Těmto požadavkům opět do jisté míry vyhovují 1:1 a 1:2 kovokomplexní barviva.^{17 s.26} Prášková barviva je před použitím nutno přefiltrovat pro odstranění nerozpustných anorganických solí. Pro moření zejména v prostředí alkoholů, ketonů, esterů a glykol etherů nabízí v dnešní době společnost Synthesia užití palet Ostaton a Ostaton W tekuté, klasická kovokomplexní barviva se již v této oblasti nenabízí.^{19 s.7-14}

3.4.4 Barviva rozpustná v tucích a olejích

Jedná se o barviva, jež mají nepolární charakter a jsou nerozpustná ve vodě.^{12 s.140} V nábytkářském průmyslu nejsou běžně používána. Uplatnění nacházejí hlavně při úpravách stavebního dřeva, kde se často používají různé oleje nebo ochranné prostředky rozpustné v oleji.^{17 s.27} Společnost Synthesia pro tyto účely nabízí paletu solventních barviv Ostaplast.

3.4.5 Pigmenty

Pigmenty jsou nerozpustné koloranty jak anorganické, tak organické. Anorganické pigmenty jsou vysoce stálé, ale mají nízkou barvicí schopnost, úzkou paletu a málo brilantní odstíny. Proto se stále více uplatňují pigmenty organické. Klasické práškové pigmenty vyžadují náročné zpracování – dispergaci částic. V nábytkářském průmyslu obvykle nemají dispergační zařízení, a proto se používají především upravené formy pigmentů, tzv. pigmentové preparace. Pro transparentní vybarvení se doporučuje 2-10% koncentrace preparace, vyšší navážky způsobují již krytí kresby dřeva. To je žádoucí pouze u méně kvalitních materiálů nebo retušování vad. Při delším skladování dochází k částečné sedimentaci pigmentu a tak je nutné před použitím preparace důkladně promíchat. Materiály obarvené pigmentovými preparacemi je možné překrývat libovolně volenými laky bez nebezpečí krvácení do laku. Uplatňují se zejména tam, kde je potřeba vysokých stálostí, speciálních pastelových odstínů nebo polotransparentních vybarvení.^{17 s.27-28} Společnost Synthesia nabízí pro moření dřeva paletu pigmentových preparací Versanyl.

Sortiment aktuálně nabízených kolorantů pro barvení dřeva firmy Synthesia včetně jejich struktury zobrazují přílohy č.1-3. Ilustrace jednotlivých tříd pak zobrazují přílohy č.4-6.

3.5 Příprava materiálu před barvením

Pro dosažení úspěšného vybarvení je materiál potřeba nejdříve vhodně upravit, což se obvykle skládá z následujících operací ^{17 s.18}:

3.5.1 Volba dřeva

Při výběru dřeva se v dnešní době omezujeme v podstatě na kompletaci pokud možno stejnorodých dřev a dých, tak aby mezi nimi byly co nejmenší rozdíly v základní barvě a kresbě. Dále si vybíráme suché, dobře vyzrálé dřevo bez suků. Výsledný odstín je ovlivněn

přirodním zbarvením dřeva, jeho strukturou a savostí.^{12 s.36}

3.5.2 Odstranění nadbytečné pryskyřice

Nadbytečnou pryskyřici, která odpuzuje vodu je třeba ze dřeva odstranit (zejména u jehličnanů). Používá se buď zmýdelňovacích roztoků (nejčastěji jsou to 5 % roztok uhličitanu sodného nebo draselného ve vroucí vodě, 3 % roztok jádrového mýdla ve vroucí vodě nebo 5-10 % roztok čpavku). Další možností je vymytí pryskyřic organickými rozpouštědly. Používá se aceton, etanol nebo nitroředidlo, jež se nanáší na místa nejvíce prostoupená pryskyřicí.^{17 s.19}

3.5.3 Tmelení

Před mořením je třeba zatmelit poškozená místa. Vhodný tmel je objemově stálý během sušení, pružný jako použité dřevo, odolný, rychleschnoucí a stálý vůči organickým rozpouštědlům. Používají se tmely připravené z pojidel na bázi esterů celulózy, PVAC, klihu, PVC a pryskyřic. Jako plnidla se uplatňují dřevitá moučka, plavená křída, sádra či kaolín.^{17 s.19}

3.5.4 Odstranění prostouplého lepidla

Během procesu dýchování je nežádoucí, pokud dochází k prostupování lepidel, která nepřijímají barvicí roztoky. Dodatečně lze totiž odstranit jen klihy živočišného původu. Lepidla na bázi močovinových, melaminových a fenolických pryskyřic nelze odstranit vůbec, protože jsou vytvrzená. Pokud se prostupování lepidla nedaří zamezit, barví se lepidlo na požadovaný odstín ještě před aplikací mořidla.^{17 s.19}

3.5.5 Bělení a odstranění nežádoucích skvrn

Nejběžnější bělicí činidla jsou 5-10 % peroxid vodíku, 10 % kyselina šťavelová nebo sloučeniny chloru. Dřevo s vyšším obsahem tuku nebo znečištěné olejem je možné vyčistit benzinem nebo kaší z benzínu a křídou.^{17 s.19-20}

3.5.6 Vlhčení

Vlhčením se docílí otevření pórů a zvednutí vláken, která se následně vysuší a obrousí. Kdyby došlo ke zvednutí vláken až při moření (zejména při použití vodných mořidel), nelze je už dodatečně obrousit, protože bychom si poškodili již namořenou plochu.

Vlhčí se vodou s přísadou zpevňujících látek, což je například 4-5 % roztok kožního klišu nebo max. 10 % roztok močovinové pryskyřice. Dřevo se bezprostředně suší při 50-60°C a tuhá zvednutá vlákna se obrousí. Proces se případně i několikrát opakuje, dokud již nedochází k dalšímu zdvihu vláken.^{12 s.40}

3.5.7 Broušení a odstranění brusného prachu

Hladké plochy jsou důležité nejen pro dobré lakování, ale i pro rovnoměrné natažení mořidla a zkrácení závěrečného leštění. Nakonec je ještě důkladně odstraňován brusný prach, nejčastěji pomocí rotačních kartáčů s odsáváním či vyfukováním stlačeným vzduchem (samotné kartáče neodstraní prach z pórů). Brusný prach saje více mořidla a způsobuje neegální vybarvení, případně zastření kresby dřeva.^{12 s.40-42}

3.6 Příprava roztoků a disperzí mořidel

Moření a barvení dřeva se provádí nanášením barevných látek nebo chemikálií rozpuštěných ve vhodném rozpouštědle, dispergovaných či emulgovaných. Výrobci již dodávají hotové roztoky či pasty, často ale i prášková mořidla, která je nejprve potřeba rozpustit ve vhodném rozpouštědle. V případě vody se doporučuje destilovaná, pokud není k dispozici, je třeba se vyvarovat vodě příliš tvrdé, silně chlorované či železité. Voda říční, potoční či dešťová může obsahovat mikroorganismy, které napadají mořící roztok. V řadě případů se doporučuje rozpustit barvivo v roztoku pojidla, např. nitrolaku.^{12 s.42-44}

3.7 Techniky nanášení mořidel

Mořidla mohou být nanášena různým způsobem. Při výběru bereme v úvahu zejména druh použitého mořidla, velikost, tvar a množství upravovaných předmětů, ale i technické vybavení provozovny.^{16 s.168,17 s.20}

3.7.1 Nanášení houbou a štětcem

Jedná se o nejrozšířenější způsob nanášení mořidel.^{17 s.20} Roztok se nanáší ve směru vláken, pak se příčně a křížem roztírá, nechá několik minut působit a přebytek se nakonec odstraní vysušenou houbou nebo štětcem.^{12 s. 48-50,17 s.20}

3.7.2 Nanášení stříkáním

Nepříliš využívaný způsob, výhodnější pro větší počet barvených tvarově jednoduchých dílců. U malých a tvarově složitých předmětů vznikají vyšší ztráty prostřikem. Provádí se pomocí stříkací pistole, která by měla mít trysku do 1,8 mm a tlak do 350 kPa.¹⁶ s.¹⁶⁹ Teoreticky lze použít prakticky všechny druhy mořidel, mořidla by však měla mít vyšší barvicí a smáčecí schopnost.^{12 s.51}

3.7.3 Nanášení máčením

Metoda spočívá v ponoření výrobku do vany s mořidlem, následném vyjmutí a umístění na odkapávací žlab, odkud se přebytečné mořidlo vrací zpět do lázně. Přebytky mořidel se ihned po nanesení odstraňují, např. otřením houbou. Máčení je vhodné hlavně pro tvarově jednoduché výrobky a hromadné výroby menších dílů. U této metody je velmi důležité, aby byly máčené předměty zbaveny nečistot, kvůli možnému znehodnocení obsahu lázně. Pracuje se zejména s vodovými mořidly, která mají poměrně dobrou životnost. Lihová a rozpouštědlová mořidla se neosvědčila, zejména kvůli rychlému odparu rozpouštědel, což způsobuje jejich zahuštění a barevné zvýraznění. Jednou za čas je nutné lázeň kompletně vyměnit, kvůli nestejněměrnému vytahování jednotlivých složek mořidel, ale i proto, že dohází k uvolňování určitých látek dřeva do lázně jako jsou např. lignin, cukry, různé kyseliny apod.^{12 s.55,16 s.169-170} Teplota lázně je udržována zhruba na 40°C a doba ponoru je kolem 30 s.^{16 s.170,17 s.20}

3.7.4 Nanášení válcováním

V posledních letech se tento postup osvědčil jako nejvhodnější pro sériovou výrobu díky možnosti zařadit stroje do kontinuálních linek s navazujícím vysoušecím tunelem. K nanášení se používá válců buď z hladké, nebo z pěnové pryže. Válce z pěnové pryže lépe nabírají mořidlo a umí se přizpůsobit případným nerovnostem. Válce z tvrdé pryže nejsou úplně vhodné, špatně přenášejí vodová mořidla, která se pro tento účel musí upravovat speciálními aditivami. O něco lepší výsledek dávají mořidla organická, u nichž stačí tenký nános.^{16 s.170}

3.7.5 Nanášení v bubnu

Výhodné pro hromadnou úpravu drobného zboží jako např. hračky, knoflíky, cívky apod. Do nanášecích bubnů skloněných pod úhlem cca 45° se vloží předem odzkoušené

množství výrobků a za stálého otáčení se dávkuje odměřené množství mořidla, které se nechá v bubnu otáčet od několika minut po několik hodin. Následně se výrobky vysypou na síto a nechají dosušit, či je možno sušit horkým vzduchem přímo v bubnu. Bubny bývají vybaveny přepážkami pro lepší odvalování během procesu a otevřené, aby mohly unikat rozpouštědla.^{16 s.80}

3.7.6 Probarvování do hloubky

Jedná se vlastně o tlakovou impregnaci dřeva. Dřevo uzavřené ve válcích se ponoří do roztoku mořidla a následně se vytvoří ve válci vakuum. Tím dojde k otevření a vyprazdňování pórů dřeva jejich odzdušněním a vzniku prostoru pro pronikání mořidla do mezibuněčných prostor. Poté naopak vytvoříme ve válci přetlak, díky čemuž začne mořidlo pronikat mezi dřevní buňky a barví jejich stěny.^{12 s.59-60}

3.8 Závěrečné zpracování mořeného a lakovaného dřeva

Po dokončení moření se barvené díly přemísťují do vysoušecího prostoru a ukládají do vhodných regálů. Vysoušení probíhá při teplotě 20-22°C v průměru 12 hodin pro dosažení potřebné vlhkosti mořených dílů kolem 8-10%, při použití mechanických linek se potřebný čas zkracuje. Přesahuje-li vlhkost materiálu 12%, dochází téměř vždy k defektům při lakování, zejména o šednutí pórů či celé plochy, snížení přilnavosti a podobně. Usušené dílce se ještě lehce přebroušují jemným brusným papírem a následně důkladně kartáčují. Po moření zůstává povrch dřeva stále otevřen a je třeba ho chránit lakováním.^{17 s.29-30}

Nanesený lak je poté potřeba vytvrdit. Vytvrzování dělíme na *konvekční*, tj. vytvrzování teplem a *radiační*, které využívá elektromagnetického záření různých vlnových délek. Vytvrzené laky se na závěr ještě brousí, čímž se odstraňují povrchové vady či různé nerovnosti, případně ještě leští pomocí speciálních past do vysokého lesku.^{16 s.84-104}

3.9 Moderní trendy v barvení dřeva

V této kapitole je zmíněno několik vybraných studií nebo patentů zabývajících se barvením dřeva publikovaných v posledních letech. Současné publikace se více než barvivům samotným věnují spíše novým metodám nebo zefektivnění procesu barvení za využití rozličných prostředků i barviv.

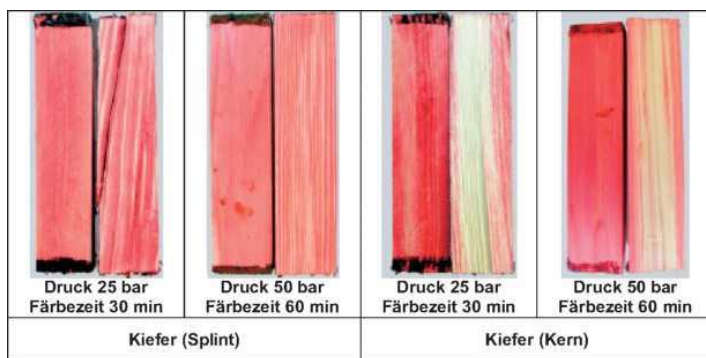
Například studie²⁰ analyzuje barvení za pomoci ultrazvuku. Výsledky ukazují zvýšené zachycení barviva za použití ultrazvuku. Pokusně byla barvena topolová dýha a při nastavení optimálních podmínek (frekvence ultrazvuku 30 kHz, energie ultrazvuku 210 W, čas barvení 57 minut, teplota 72°C a koncentrace barviva 0,52 %) se příjem barviva zvýšil o 11,2 %.

Studie²¹ zase sleduje barvicí vlastnosti acetylovaného dřeva při použití červených disperzních barviv. Při studii byly použity prášek jedle a třísky topolu a osm různých disperzních barviv. Výsledky ukazují, že u acetylovaného prášku jedle došlo k vytažení 96-99 % barviva na vlákna a u acetylovaných třísek topolu 58-78 %. Modifikovaný jedlový prášek navíc vykazoval výbornou stálobarevnost při praní, po dvou hodinách v 80°C vodě se odstranilo pouze 0,4-1,8 % barviva.

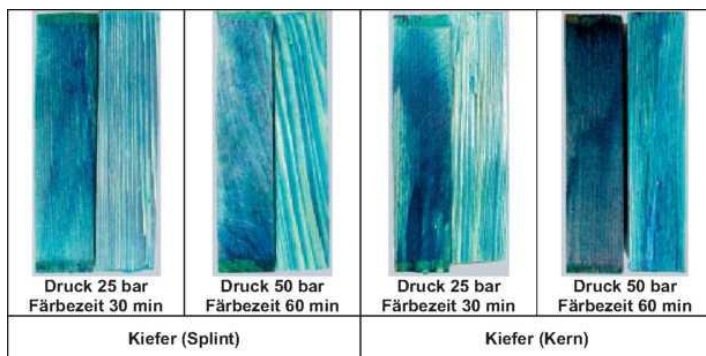
Z dalších inovativních metod je možné uvést využití předúpravy studenou plazmou pro barvení dřevěných dýh. Dýha vysušená na 2-12% obsah vody prochází na dopravním pásu rychlostí 2-20 m/min plazmatickým zpracováním mezi čtyřmi páry elektrodoých válců s povlakem z korundové keramiky, který zajišťuje stálou vzdálenost dýh od elektrod v rozmezí 0,5-1,5 mm. Elektrody pracují s příkonem 1-6kW pro generování plazmy. Pracovním plynem mezi prvním a druhým párem válců je vzduch, mezi třetím a čtvrtým amoniak. Dýha je následně máčena v roztoku přímého barviva při teplotě 80-90°C, promyta a vysušena. Tato metoda je jednoduchá, poskytuje rychlé vybarvení, vysoký stupeň zbarvení a dobré světlostálosti.²²

Novou metodou je hloubkové barvení dřeva pomocí stlačeného oxidu uhličitého. V této studii byly barveny vzorky různých dřev pomocí Disperse Orange 13, CO₂ PES Marine a solventními barvivy Sudan Blue 670 a Neozapon Red 355. Barvení probíhalo ve vysokotlakém autoklávu při třech různých režimech a to: barvivy rozpuštěnými v superkritickém CO₂, roztoky barviv v ethanolu nebo hexanu s CO₂, roztoky barviv v etanolu nebo hexanu se superkritickým CO₂. Byly hodnoceny vliv tlaku a času barvení na penetraci barviva. Při použití barviv rozpuštěných v superkritickém CO₂ docházelo pouze k povrchovému obarvení a barviva zde mají i při vysokém tlaku nízkou rozpustnost (pouze 5-40 mg/kg CO₂ při 200 bar). Při použití roztoků barviv s CO₂ bylo dosaženo

až dvěstěásobné rozpustnosti barviv oproti prvnímu případu, navíc přítomnost CO₂ v roztocích významně snížila jejich viskozitu a umožnila tak hlubší penetraci do materiálu. To vedlo k lepším výsledkům barvení, které se však v jednotlivých případech značně liší. Závisí nejen na druhu dřeviny, ale i na tom, zdali bylo použito jádrové nebo bělové dřevo a také tlaku a době barvení. (viz. Obr. 2 a 3). Ethanolové roztoky také na rozdíl od hexanu zvětšují objem dřeva. Rozpouštědla ulpělá v materiálu je pak třeba odstranit sušením. Při použití roztoků s nadkritickým CO₂ byla díky vysokému obsahu oxidu o něco nižší koncentrace barviva a tím i o něco horší zbarvení. Na druhou stranu neulpívá tolik rozpouštědel ve dřevě jako v předchozím případě. Z provedených pokusů lze vyvodit závěry, že pro hloubkové zbarvení je třeba nosné médium s nízkou viskozitou, které snadno proniká do hlubších vrstev a nechá se snadno odstranit, dobře rozpustná barviva v daném médiu a dřevo vhodné pro tuto aplikaci. Tyto faktory zatím limitují širší využití dané technologie.²³



Obrázek 2 Vliv tlaku a času barvení na hloubku průniku ethanolových roztoků u borovice v bělovém (vlevo) a jádrovém (vpravo) dřevu.²³



Obrázek 3 Vliv tlaku a času barvení na hloubku průniku hexanových roztoků u borovice v bělovém (vlevo) a jádrovém (vpravo) dřevu.²³

Environmentálně šetrným barvením kulturních dřevin se zabývá studie²⁴. Mezi nejdůležitější rychle rostoucí dřeviny v Číně patří Paulownia a topol. Pro jejich barvení běžně užívají kyselých barviv, která mají však absorpci pouze kolem 30% a nevyužitý podíl

způsobuje problém zbarvení odpadních vod. V této studii byly použity 3 různá bifunkční reaktivní barviva M-typu, která mají schopnost tvořit s celulóзовými vlákny chemickou vazbu. Výsledky ukazují absorpci na vlákne v rozmezí 50,3 - 68,6 % v závislosti na typu barviva a užitém dřevu, což je výrazně více v porovnání s běžně užívanými kyselými barvivy. Tato barviva jsou proto doporučována k ekologicky šetrnému barvení.

V některých případech se vybarvení docílí ne použitím kolorantů, ale chemikálií. Využívá se jejich schopnosti reagovat s tříslovinami ve dřevě nebo ligninem za vzniku barevných sloučenin. Obsahu tříslovin (taninu) ve dřevě k dosažení vybarvení ponořením do vodného roztoku přechodných kovových iontů (zejména sloučenin Fe) popisuje patentová přihláška.²⁵ Dýha zahřátá na 30°C byla ponořena do horkého roztoku pramenité vody obsahující uhličitan železnatý po 30 minut, následně omyta a vysušena. Výsledkem je lesklé, černavě hnědé vybarvení.

Velmi zajímavou metodou je užití oxidačních enzymů pro dosažení vybarvení. Tato metoda je použitelná pro veškeré druhy dřev, ale i dalších dřevěných materiálů jako jsou dýhy, překližky, dřevotřískové desky, nebělený papír nebo lepenka. Zásadní podmínkou pro možné využití je obsah ligninu v materiálu. V nejvýhodnějším provedení vynálezu nastává barevná změna zcela bez použití potenciálně toxických chemických látek, pouze pufovaným vodným roztokem enzymu a je tak ekologicky velmi šetrná. V dalším provedení tohoto vynálezu je k pufovanému roztoku enzymu přidáno malé množství katalyticky aktivních, nízkomolekulárních látek ("mediátorů"), čímž lze proces zbarvení zrychlit nebo i získat další odstíny. Ve třetím provedení vynálezu, se k pufovaným roztokům enzymů přidávají tzv. barevné prekurzory (zejména nízkomolekulární fenolické látky či aromatické aminy), které reagují s meziprodukty vzniklými oxidací ligninu a vytváří tak nové chromofory. Ve všech případech dochází k vybarvení, jež zachovává původní kresbu dřeva a je odolné vůči dalšímu zpracování.²⁶

4.0 PAPÍR

Papír je jedním z nejvíce používaných materiálů, se kterým se setkáváme každý den. Ročně se na světě vyrobí zhruba 350 miliónů tun papíru.²⁷

Název papír je odvozen ze slova „Papyrus“, což je jeho nejznámější předchůdce používaný jako záznamové médium, pocházející z Egypta, který se vyráběl ze stonků šáchoru. Dalšími významnými předchůdci pro záznam informací byly také tapa nebo pergamen. Tapa se vyráběla zplstěním vláken z lýka stromů (fikovníku, chlebovníku nebo morušovníku), pergamen se získával ze zvířecích kůží zbavených srsti a následným máčením ve vápenném mléce a natíráním pastou z křídly.^{28 s.66}

První zdokumentovaná výroba papíru pochází z Číny, datuje se do roku 105 n.l. a je připisována císařskému úředníkovi Ts'ai Lunovi, který použil kousky konopí, hadříků a kůry moruše na rozmělněných na vláknitou suspenzi ve vodě. Tuto suspenzi následně nabral na síto z hrubé tkaniny a odvodněním, lisováním a sušením z ní získal papír. Archeologické nálezy však dokazují, že se papír v Číně vyráběl již o dvě století dříve.^{29,30} Až kolem šestého století se začala výroba papíru rozšiřovat z Číny po Asii a do Evropy pronikla až ve 12. století.²⁹

V dnešní době pojmem papír rozumíme vrstvu vláken převážně rostlinného původu, které se vodou naplaví na síto, navzájem zplstí a prováží mezi sebou a nakonec se odvodní a usuší. Takto připravené papírové materiály dělíme podle plošné hmotnosti do tří skupin.^{28 s.6}

Papír – v užším slova smyslu představuje materiál o poměrně malé tloušťce zplstěných vláken s plošnou hmotností do 150 g/m².

Kartón – je tužší papírový materiál, jež má jednu i více vrstev a plošnou hmotnost v rozmezí 150 – 250 g/m².

Lepenka – silnější materiál, který vzniká spojováním většího počtu vrstev a má plošnou hmotnost od 250 g/m² do 4000 g/m².

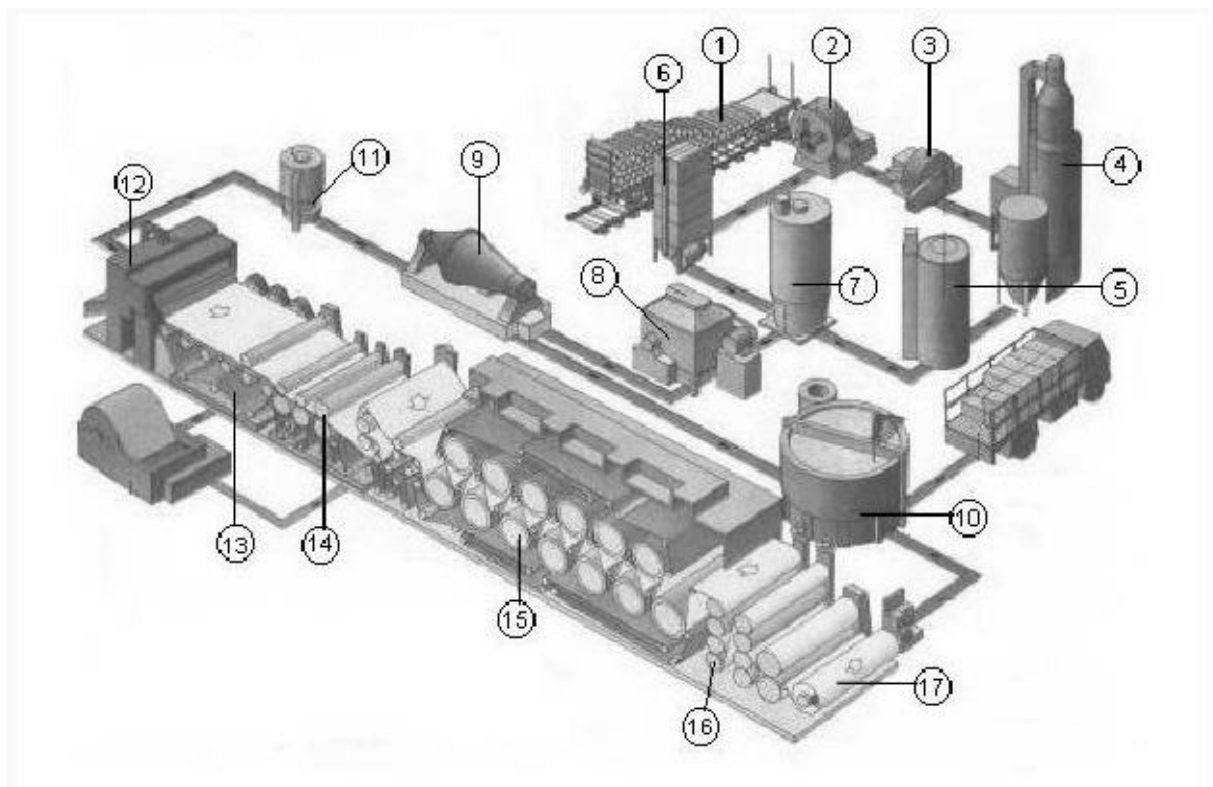
Evropská norma dělí papírové materiály pouze do dvou skupin a to na papír jako jednovrstvé materiály s plošnou hmotností do 225 g/m² a lepenky jako vícevrstvé materiály s plošnou hmotností nad 225 g/m².^{31 s.9}

4.1 Princip výroby papíru

Základní princip výroby papíru zůstal od svého vynalezení prakticky beze změn. Vytvořili se zařízení, byly zavedeny nové vstupní suroviny a vzrostla produktivita práce. Celou technologii papírenské výroby je možné rozdělit na tyto hlavní operace:^{10 s.185}

- 1) *Příprava papíroviny* – skládající se z rozvláknování, mletí, třídění, barvení, klížení a plnění vláknin
- 2) *Tvorba papírového listu* – která spočívá ve formování papírového archu, jeho odvodnění na síti a v lisové části a sušení v papírenském stroji
- 3) *Úprava papíru* – hlazení, ořezávání a převijení na prodejnou formu
- 4) *Zušlechťování papíru* – např. natíráním, laminováním a dalšími operacemi

Princip výroby papíru je zachycen na obrázku č. 4.



Postup výroby papíru

Polena (1) se zbaví kůry (2) a rozsekají se na štěpky (3). Štěpky se vaří s chemikáliemi (4), vytvořená buničina se vyčistí (5). Vláknina se může připravit i rozbroušením dřeva (6). Z bělímny (7) putuje hmota do rozvláknovače (8) do kuželového mlýna (9). Sem přichází i rozvlákněný sběrový papír (10). V třídíči (11) se odstraní nečistoty a papírovina se vlévá do papírenského stroje (12). Z papíroviny se pomocí sít (13), lisovacích (14) a sušících (15) válců odstraní voda a vyhlazený papír (16) se navíjí do velkých rolí (17).

Obrázek 4 Postup výroby papíru ³²

4.2 Suroviny pro výrobu papíru

Hlavními surovinami pro výrobu papíru jsou dřevěné vlákniny, dále se používají přídavné látky, které upravují vlastnosti papíru, jako jsou plnidla, klíždla, barviva a pomocné prostředky.^{31 s.11}

4.2.1 Vlákny

Vlákny se mechanicky, chemicky nebo kombinovaně získávají z vláknitých surovin neboli *vláknovin*.^{27 s.11} Ty dělíme dle původu do několika skupin, základem jsou rostlinné vláknoviny, protože mohou vytvářet vazebný systém. Sem patří jehličnaté i listnaté dřevo nebo jednoleté rostliny (např. sláma, rákos, konopí, len, bambus, bavlna aj). Další skupiny vláknovin, živočišné (vlna, hedvábí), minerální (azbest, čedič, kovy, keramika, sklo) a syntetické (viskóza, polyamid, polyester aj.) se využívají jako přídavné, které dodávají papíru speciální vlastnosti.^{31 s.11} Nejdůležitějšími vlákninami pro výrobu papíru jsou:

Dřevovina - jedná se o vlákny získané ze dřeva mechanickým způsobem, díky čemuž má vysoký výtěžek (nad 85 %), navíc bez změn v chemickém složení vláken (vyjma hnědé dřevoviny). Vyrábí se broušením polen na brusném kameni nebo rafinací štěpek dřeva např. pomocí tlaku či napaření. Získaná vlákna jsou krátká, ve svazcích s vysokým podílem ligninu. Dřevovina má díky tomu nižší bělost, malou vazebnou schopnost a mechanickou pevnost. Přídavek dřevoviny zlepšuje pórovitost papíru, opacitu i příjem tiskové barvy, proto se využívá při výrobě tiskových a novinových papírů.^{31 s.12} Lignin také do jisté míry chrání vlákna před vlivy vlhkosti, čehož se využívá při výrobě knihařských a paspartéřských lepenek.^{27 s.17}

Mechanické buničiny – proti dřevovině mají větší podíl dlouhých vláken a tudíž vyšší vazebnou schopnost. Dle způsobu výroby je dělíme na několik druhů: termomechanickou vlákninu - TMP, chemomechanickou vlákninu - CMP a chemotermomechanickou vlákninu – CTMP. Každá má své specifické vlastnosti, ale obecně platí, že i při vyšších výtěžcích (nad 80 %) se vlastnostmi se více blíží buničině.^{31 s.12}

Buničina (celulóza) - vyrábí se delignifikací odkorněného dřeva působením chemikálií, tepla a tlaku. Obsah ligninu je tím snížen z původních cca 25-30 % na 1,5-7 % a hemicelulos zůstane v průměru 3-6 % z původního asi 20 % množství. Lignin způsobuje dřevnatění

rostlinných stonků a dřevu dává tuhost, jeho přítomnost v buničině je nežádoucí. Naproti tomu hemicelulosa tvoří při mletí koloidní sliz, který při zaschnutí tmelí fibrilovaná vlákna a zvyšuje pevnost papíru, jejich přítomnost je naopak v buničině žádoucí. Výtěžek buničin bývá jen kolem 45-55 %.^{27 s.15} Dle způsobu výroby rozlišujeme buničinu sulfítovou (kyselý varný postup) a buničinu sulfátovou (alkalický varný postup). Vlastnosti buničin ovlivňují typ dřeva i způsob výroby.^{31 s.13}

Bělená Buničina – tato vláknina se používá zejména k výrobě grafických papírů a získává se jak sulfátovým, tak sulfítovým způsobem.^{17 s.4} Dnešní technologie upouští od bělení chlórem a více využívají k bělení ozón či elementární kyslík. Takové papíry se pak označují jako ECF (Elementar Chlorine Free) a TCF (Total Chlorine Free).^{27 s.16}

Polobuničina – tvoří přechod mezi dřevovinou a buničinou. Získává se částečným odstraněním ligninu chemikáliemi a následnou rafinací. Vyrábí se nejčastěji ze dřev listnatých stromů a jednoletých rostlin, uplatnění nachází zejména při výrobě flutingu (zvlněné vrstvy lepenky).^{31 s.13}

Sběrový papír (sekundární vlákniny) – je významnou druhotnou surovinou, která se jako odpad vrací do výroby a nachází uplatnění zejména při výrobě kartonů a lepenek. Rozlišujeme sběr průmyslový a komunální, dále se ještě třídí do několika podskupin (např. papíry bílé nepopsané a nepotištěné, papíry balící..). Pro kvalitnější druhy papírů je možné tuto vlákninu zušlechtit např. frakcionací, zesvětlováním (deinking) nebo termodispergací. Obsažené vlákniny se značně liší vlastnostmi, ale stále jsou schopné vytvářet dostatečně stabilní mezivláknenný vazebný systém.^{31 s.13}

4.2.2 Plnidla

Jedná se o nevláknité materiály, které vyplňují póry mezi vlákny papíru a vyrovnávají povrchové nerovnosti. Zároveň dodávají papíru některé důležité vlastnosti, jako jsou bělost, opacita, lepší potiskovatelnost^{10 s.178}, snížení plastičnosti nebo výrobních nákladů aj. Na druhou stranu vysoký obsah plnidel nepříznivě ovlivňuje pevnost papíru, proto maximální obsah může být zhruba 30-35%. Většina plnidel nemá afinitu k vláknům a je třeba je na vláknech fixovat retenčními prostředky jako jsou síran hlinitý, škrob, či různé pryskyřice.^{31 s.17-18}

4.2.3 Klíždla

Jedná se o rozličné látky (živice, kationtové přípravky, škrob...), které zvyšují odolnost papíru proti vniknutí vody a rozpíjení tím, že mění hydrofilní charakter vláken papíru na hydrofobní. Klíždla se aplikují buď ve hmotě (klížení v papírovině), nebo povrchově (nános na hotový papír).^{10 s.180-182} Klíží se buď v kyselém prostředí s přidávkou síranu hlinitého na vysrážení klížd (hydrofobní charakter se projeví až při sušení) nebo v neutrálním prostředí za použití reaktivních klížd, které reagují přímo se skupinami celulózy.^{31 s.18}

4.2.4 Barviva, Pigmenty a Opticky zjasňující prostředky

Tato skupina látek je popsána samostatně v kapitole 5.1

4.2.5 Papírenské pomocné přípravky

Jedná se o látky užívané v malých množstvích, které nejsou součástí hlavní technologie, ale ovlivňují pouze určité technologické procesy nebo finální vlastnosti výrobku.^{31 s.19} Jde převážně o povrchově aktivní látky, ionogenní i neionogenní, které se běžně dělí dle technologického a technického hlediska do několika skupin:^{17 s.15-17}

Přípravky pro úpravu provozní vody - provozní voda se pomocí sody upravuje do neutrální reakce a pro snížení tvrdosti. Tvrdost vody by mohla způsobit vysrážení některých barviv či přísad. Odpadní vody je třeba čistit od volných vláken, plnidel a barviv, k čemuž se používají přípravky na bázi hydrofilních polymerů nebo anorganických látek.

Přípravky pro výrobu papíru - do této skupiny řadíme např. odpěňovače, protislizové přípravky, přípravky pro praní a čištění papírenských sít. Nejvýznamnější jsou odvodňovací a retenční prostředky, které mají zajistit co největší odvodnění papíroviny již na sítě a zároveň zlepšení zádrže plnidel a dalších aditiv a krátkých vláken. Do této skupiny se řadí i ionogenní fixační prostředky používané pro lepší fixaci barviva na vláknech.

Přípravky ovlivňující kvalitu papíru při aplikaci ve hmotě

Vedle barviv a OZP sem řadíme ještě prostředky zvyšující pevnost papíru za sucha (zejména škroby) i za mokra (přípravky na bázi syntetických kondenzátů a polymerů), které zvyšují vazebnou pevnost mezi vlákny a ostatními aditivy. Do této skupiny patří i klíždla.

Přípravky ovlivňující kvalitu papíru při povrchových úpravách – do této skupiny např. řadíme přípravky ovlivňující pružnost a vlhkost papíru, přípravky na zvýšení nehořlavosti papíru, přípravky na zlepšení antistatických a antikoročních vlastností aj.

4.3 Příprava papíroviny

Papírovina je vodná suspenze jednoho nebo více druhů vláknin upravená mletím, přídavkem plnidel, klíždidel, barviv a pomocných prostředků. Příprava papíroviny zahrnuje následující technologické operace: rozvlákňování, mletí, plnění, klížení, barvení, přídavek pomocných prostředků a třídění papíroviny.^{31 s.13}

Rozvlákňování - je proces, při kterém dochází k rozvolnění odvodněné nebo vysušené vlákniny na vodnou suspenzi menších svazků a shluků vláken pomocí hnětení nebo víření ve vodném prostředí. Provádí se v tzv. rozvlákňovačích s vertikálním nebo horizontálním uspořádáním.^{26 s.13-14} K rozvlákňování dochází působením vody, která smáčí povrch vláken a proniká do kapilár a buněčných stěn, kde rozrušuje mezivláknenné vazby. Účinku vody napomáhá i turbulentní prostředí rozvlákňovače, které způsobuje mechanické interakce vláken. Rozvlákňovaná suspenze obsahuje ještě mnoho shluků vláken, dokonalého rozrušení se dosahuje ve speciálních mlecích zařízeních zvaných dovlákňovače, jež poskytují papírovinu s 80-95% volných vláken.^{33 s.86}

Mletí - je mechanická úprava vláken působením mlecích nožů za přítomnosti vody prováděná za účelem rozvolnění nadmolekulární struktury stěny vláken. Při mletí dochází k bobtnání a zvýšení elasticity vláken, jejich krácení a fibrilaci a zvětšení aktivního vazebného povrchu. Mletí dělíme na *ostré* (převažují krátivé účinky) a *mazlavé* (převažují fibrilární účinky). Toho, který druh mletí bude převažovat lze docílit vhodnou volbou podmínek (rozměry nožů, stupeň a doba mletí, koncentrace, tlak...). Mletí se nejběžněji provádí v diskových nebo kuželových mlýnech^{31 s.14-17}, avšak nejstarším a nejznámějším zařízením pro mletí je tzv. holendr.^{10 s.190}

Plnění - přídavek plnidel do vláknité suspenze za účelem vyplnění mezivláknenných prostor a zrovnoměrnění pórovité struktury, zvýšení bělosti a opacity, zlepšení potiskovatelnosti, snížení výrobních nákladů apod. Plnidla snižují pevnost materiálu a většinou je nutné je na vláknech fixovat.^{31 s.17-18}

Barvení – tento proces je podrobně popsán v kapitole „Způsoby barvení papíru“

Klížení – Jedná se o zvyšování odolnosti vůči vodě a vodným prostředkům přidávkem klížídel. Někdy se kromě klížení ve hmotě užívá i klížení povrchové, kdy jsou klížídla dávkována na povrch papíru v klížícím lisu na papírenském stroji.^{31 s.18}

Přídavek papírenských prostředků – přidávkem těchto prostředků se ovlivňují některé technologické procesy nebo vlastnosti papíru. Jedná se například o retenční prostředky, dispergátory, odpěňovače aj.^{31 s.19}

Třídění papíroviny – před vstupem papíroviny na papírenský stroj z ní jsou ještě odstraněny veškeré nečistoty. Separují se v několika krocích na různých typech síťových nebo vírových třídících pomocí rozdílné hustoty nebo velikosti částic.^{31 s.19}

4.4 Tvorba papíru na papírenském stroji

V této fázi dochází k přeměně velmi zředěné vodné suspenze papíroviny zplstěním, odvodněním a vysušením na papír o dané plošné hmotnosti a kvalitě.^{31. s.20}

Upravená papírovina se nejprve dopravuje do nátokové skříně a odtud dále na samotný papírenský stroj. Nátokové skříně jsou speciální nádrže různých konstrukcí umístěné těsně nad sítím papírenského stroje, které zajišťují rovnoměrné rozložení papíroviny na síto.^{10 s.196}

Papírenský stroj má tzv. mokrou a suchou část. Mokrý část obsahuje síťovou a lisovou část a suchá část je tvořena sušicí sekcí, hladicí stolicí (ne vždy) a navíječem. Při formování papíru je postupně odstraněna velká část vody.^{31 s.20} Například při nátoku 1 % papíroviny a jejím zahuštění na 2 0% na síť, na 40 % lisováním a na 95 % sušením můžeme oddělené množství vody na 1 kg papíru znázornit takto:^{33 s.267}

1 % filtrace	20 % lisování	40 % sušení	95 %
99 kg vody	4 kg vody	1,5 kg vody	0,05 kg vody
1 kg papíru	1 kg papíru	1 kg papíru	1 kg papíru

Nejvíce vody 95 kg se oddělí odfiltrováním na síť, 2,5 kg lisováním a 1,45 kg sušením.

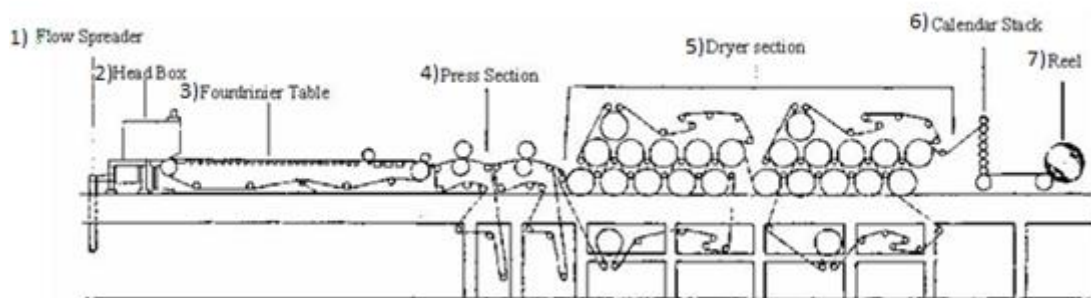
Sítová část papírenského stroje - tuto část tvoří nekonečné odvodňovací síto s odvodňovacími elementy. Mezi odvodňovací elementy řadíme odvodňovací lišty, sací skříně a sací válec. Pomocí regulovaného podtlaku zajišťují odvodnění vlákně vrstvy na obsah sušiny zpravidla mezi 20-24 %, kdy je dosaženo určité tzv. iniciační pevnosti a papírový pás je možné přenést do další části stroje.

Lisová část papírenského stroje - v této části dochází k dalšímu odvodnění působením mechanického tlaku lisovacích válců. Lisy jsou obvykle tvořeny dvěma válci, kde horní válec bývá žulový, granitový nebo stonitový a spodní válec je pogumovaný. Při lisování se významně uplatňují i odvodňovací plstěnce, které jednak podpírají papír při průchodu lisem a zároveň odvádějí vylisovanou vodu. Lisy jsou vyráběny v mnoha různých provedeních a dle jejich konstrukce či počtu lisů se sušina na konci lisové části pohybuje v rozmezí 40-45 %.

Sušicí část papírenského stroje – v této části dochází k odstranění zbylé části vody odpařením pomocí přenosu tepla a vlhkosti. Uplatňují se zde tři způsoby sušení a to kontaktní (kondukční) sušení, kdy je papír ve styku s vyhřívaným povrchem válců, konvekční sušení proudem horkého suchého vzduchu a sušení infračerveným zářením, které se uplatňuje zejména pro rychlé upevnění nátěrů na povrchu papíru. Obvykle se používá kombinace sušení parou vyhřívanými válci spojené s prouděním horkého vzduchu. V sušicí části bývá někdy umístěn i klížicí lis užívaný pro povrchové klížení, barvení nebo natírání. Konečný obsah sušiny na výstupu sušicí části bývá 92-96 %. Sušení je energeticky nejnáročnější a nejnákladnější částí formování papíru.^{31 s.20-22}

Papírenské stroje jsou vždy přizpůsobeny výrobě určitého druhu nebo několika podobným druhům papíru. Podle způsobu tvorby papírového listu rozlišujeme formování na:^{10 s.197}

- a) plochém síti
- b) válcovém síti
- c) kombinované na několika podélných nebo válcových sítích
- d) mezi dvěma síti



1) Rozdělovač – rovnoměrně rozděluje papírovinu po celé nátokové skříni 2) nátoková skříň – zařízení pro rovnoměrné nanesení papíroviny na síto 3) síťová část tvořená nekonečným perforovaným pásem 4) lisovací část 5) Sušící část 6) kalandrovací stolice pro uhlazení struktury papíru 7) navíjecí válec pro hotový papír

Obrázek 6 Schéma papírenského stroje s podélným sítem³⁴

4.5 Úprava papíru

Jedná se o procesy, při kterých vyrobený papír získává podobu v které je ho možné použít pro daný účel. Řadíme sem řezání, třídění, balení a hlazení papíru.^{10 s.210} Hlazením (kalandrováním, satinováním) se upravuje drsný, pórovitý a nerovný povrch papíru průchodem mezi hladicími válci. Působením tlaku, tepla, vlhkosti a tření dochází ke zvýšení hladkosti, úpravě lesku, změně počtu a velikosti pórů a snížení a vyrovnání tloušťky papíru.^{31 s.24}

4.6 Zušlechťování papíru

Provádí se pro zlepšení požadovaných vlastností papíru nebo pro získání kvalitativně odlišného povrchu. K těmto operacím řadíme například natírání, lakování, procesy nanášení, impregnace, vrstvení aj.^{31 s.24,29-31}

5.0 BARVENÍ PAPÍRU

Barvení vlákniny dodává papíru požadovanou barvu. Kromě barvení se někdy barviva využívají i pro tónování, kdy se malým přídatkem modré, fialové nebo červené barvy potlačuje žlutavý odstín papíru.^{10 s.194} Pro zvýšení bělosti se však dnes spíše využívají opticky zjasňující prostředky.^{17 s.12}

Bavení papíru může být v zásadě popsáno dvěma kroky: pronikání molekuly barviva do kapilárních prostor celulózy a následnou adsorpcí na povrchu vlákna. Uchycení na vlákne je způsobeno účinky náboje (iontové vazby), tvorbou nerozpustných sraženin a mezimolekulárními silami.^{6 s.459}

5.1 Koloranty pro barvení papíru

Papír byl vždy barven barvivy vyvinutými pro ostatní průmyslová odvětví, zejména textilními. Až na přelomu 60. a 70. let minulého století začalo několik výrobců vyvíjet barviva určená přímo pro papír, protože ty stávající přestávaly vyhovovat vzrůstajícím požadavkům. Hlavními důvody byly zvyšující se rychlost papírenských strojů a stále přísnější předpisy týkající se čistoty odpadních vod. Také byly vyžadovány kapalné formulace, umožňující jednoduchou bezprašnou manipulaci a možnost využití v kontinuálních procesech. Od těch dob byla vyvinuta řada barviv umožňující jednodušší a ekonomičtější barvicí proces.^{6 s.459,472} Společnost Synthesia v dnešní době nabízí pro barvení papíru paletu speciálních barviv Rybacel a pigmentové preparace Spoloxyl. Pro barvení papíru je možné však využít celou řadu technologických tříd. Výběr vhodného barviva pro danou vlákninu je však často obtížný a proto je nutné znát vlastnosti a charakter jednotlivých tříd barviv.^{17 s.5}

* Následující výčet barviv bude přednostně zaměřen na třídy produkované a dodávané firmou Synthesia a.s.

5.1.1 Přímá barviva

Přímá barviva se vyznačují dobrou afinitou k celulózovým vláknům. Velmi dobré světlostálosti se však dosáhne jen na bělené celulóze. Nebělená celulóza vzhledem k obsahu necelulózových na světle nestátých podílů mění sama časem svůj odstín a tím také negativně ovlivňuje výslednou stálost. Tato barviva se používají hlavně pro barvení ve hmotě, někdy také pro ponorný způsob barvení, hlavně když je žádána dobrá světlostálost.^{35 s.7-8} V porovnání s kyselými či reaktivními barvivy se nedosahuje tak brilantních odstínů,

na druhou stranu však není třeba používat kationaktivní fixační prostředky. Při jejich aplikaci může docházet k zakalení odstínu. Vzhledem ke svým vlastnostem se používají pro barvení klížených i neklížených papírů.^{17 s.8} Společnost Synthesia nabízí přímá barviva pro papír pod označením Rybacel. Tato barviva tvoří speciální a nejpoužívanější třídu pro barvení papíru. Jsou dodávána pod označením:

rybacelová D-barviva, tj, barviva přímého charakteru

rybacelová E-barviva, tj, vysoce substantivní kapalně formy

Rybacelová E-barviva mají vynikající afinitu k celulóзовým vláknům, tudíž dochází k téměř stoprocentnímu využití a minimálnímu zatížení odpadních vod. Jsou proto nejvhodnější pro barvení bělených materiálů, avšak hodí se i pro ostatní druhy vláken. Rybacelová D-barviva jsou vhodná zejména pro barvení bělených i nebělených celulóзовých materiálů.^{17 s.5-7}

V dnešní době je upřednostňováno využití přímých barviv před ostatními třídami i pro barvení vláken prostoupených inkrustačními látkami a to buď z cenových důvodů (jsou levnější než kyselá barviva), případně vyšším stálostem na světle v porovnání s bazickými barvivy. Jsou také dostupné technologie, které kombinují barvení ve hmotě s povrchovým natíráním pro dosažení požadovaného odstínu.³⁶

5.1.2 Pigmentové preparace

Jedná se o velmi jemně dispergované organické pigmenty, v případě černě saze, nerozpustné ve vodě ani běžných organických rozpouštědlech, které se dodávají ve formě vodných tekoucích past. Mají sklon sedimentovat a tak je třeba před použitím je důkladně rozmíchat. Poskytují všeobecně dobré stálosti, zejména stálost na světle a v páře a vysokou brilanci odstínu. Díky stálosti v páře jsou vhodná např. i pro textilní dutinky, dále se dobře uplatňují při tisku cenin, psacích a kreslicích papírů, kartotékových papírů, kartonů, fotopapírů a fotokartonů.^{17 s.7-8} Preparace se na vláknech zachycují pouze mechanicky a proto je třeba důkladné klížení, rovněž se osvědčil přídavek fixačního prostředku.^{35 s.10} Společnost Synthesia nabízí pro barvení papíru preparace Spoloxyl dodávané ve formě 20 % vodných disperzí.

5.1.4 Kyselá barviva

Afinita kyselých barviv k celulosovým vláknům je nepatrná, přesto se při barvení papíru nechají použít. Zejména pokud papírovina obsahuje nestejnorodé vlákniny, které mají různou barvitelnost a jiné skupiny by zde tvořili neegální zabarvení. Kyselá barviva se převádí na nerozpustnou sraženinu buď zlakováním kovovou solí (nejčastěji síranem hlinitým), kationaktivním přípravkem, případně kombinací se zásaditým barvivem. Na vláknech se pak zachycují mechanicky a klížením, tím lépe, čím je hustší spleť papíroviny. Kationaktivní ustalující prostředek současně zabraňuje migraci barviv a snižuje zbarvení odpadních vod.^{35 s.8-9} Používají se zejména pro barvení dřevoviny, nebělené celulózy nebo starého papíru.^{17 s.9-10} Společnost Synthesia nabízí kyselá barviva pod označením Egacid a Rybacid. Pro barvení se dnes využívají jen okrajově při požadavcích na specifický brilantní odstín. Byly nahrazeny přímými barvivy z důvodů nižších stálostí na světle, zabarvování odpadních vod a poměrně vysoké ceny.

5.1.4 Reaktivní barviva

Z reaktivních barviv jsou vybírány značky kyselého charakteru, které doplňují paletu značek pro papírenský průmysl o brilantní odstíny. Tato barviva je potřeba fixovat kationaktivním prostředkem, který se dávkuje před barvivem. Barviva jsou vhodná zejména pro nebělené buničiny, sběrový papír, případně i bělené buničiny. Povrchovým barvením se s nimi barví krepový papír. Dnes se využívají pouze okrajově při barvení krepového papíru.^{17 s.10-11} Společnost Synthesia nabízí reaktivní barviva pod označením Ostazin H a Ostazin V.

5.1.5 Zásaditá (bazická, kationtová) barviva

Kationtová barviva mají dobrou afinitu k vlákninám s inkruštačními látkami, tedy dřevovině, nebělené celulóze, slámovině, jutě apod. Používají se především pro barvení levných papírů, dřevoviny, nebělené celulózy a starého papíru. U materiálů bez inkruštačních komponent je nutno fixovat anionaktivním fixačním prostředkem. Jejich předností je nízká cena, čistota odstínu a vydatnost, nevýhodou nízká stálost na světle. Někdy aplikují dohromady s kyselými barvivy (až při barvení, roztoky se připravují odděleně), kde se vzájemně vysráží ve formě jemného laku, který se dobře zachytí v papírovině.^{35 s.9-10} V ČR se kationtová barviva nevyrábějí.^{17 s.12} Z používaných značek pro barvení papíru je možné zmínit např. Basic Red 1, Basic Blue 3, Basic Green 4 nebo Basic Brown 1.^{6 s.470-471}

5.1.6 Sirná barviva

Sirná barviva jsou ve vodě nerozpustná a do vodného roztoku se převádí pomocí sulfidu sodného. Na vlákně se po oxidaci toto barvivo stává opět nerozpustným a poskytuje tak vybarvení stálá jak ve vodě i páře. Sirná barviva jsou díky tomu vhodné pro barvení papíru na textilní dutinky a kalandrovací válce. Poskytují většinou kalná vybarvení. Nejsou vhodná pro povrchové barvení a barvení průtahem. V ČR se sirná barviva nevyrábějí.^{17 s.12} Pro barvení papíru se využívají málo, hlavním zástupcem je Sulphur Black 1.^{6 s.471}

5.1.7 Opticky zjasňující prostředky (OZP)

OZP jsou bezbarvé, případně slabě zbarvené látky, které se používají pro zvýšení stupně běli papíru.^{17 s.12} Mají schopnost absorbovat neviditelné UV záření o vlnových délkách 300 - 400 nm a následně emitovat pro oko patrné záření větších délek v rozmezí 400 - 500 nm. Zjasňující efekt je výrazný pouze na světle bohatém na UV paprsky (např. denní), zatímco při umělém osvětlení je zanedbatelný. Z toho důvodu se někdy kombinuje optické jasnění s modřením.^{35 s.10} OZP se aplikují se třemi způsoby a to buď zjasňováním ve hmotě, dále při povrchovém zjasňování v klížícím lisu, anebo při zjasňování v nátěrech, kde je OZP součástí nátěrové hmoty.^{17 s.12} Používají se v podstatě jen pro bělenou celulózu, nebělenou celulózu nebo dřevovinu nelze prakticky vůbec zjasňovat. Směsné materiály lze bělit jen v případě, že je obsah bělené celulózy alespoň 70 %.^{36 s.72} Společnost Synthesia dodává OZP pod označením Rylux.

Sortiment aktuálně nabízených kolorantů pro barvení papíru firmy Synthesia včetně jejich struktury zobrazují přílohy č.7-9. Ilustrace vybraných tříd pak zobrazuje přílohy č.10.

5.2 Způsoby barvení papíru

Nejprve si připravíme roztoky barviv rozpuštěním ve zhruba dvacetinásobném množství vřelé měkké vody. Bazická barviva před rozpouštěním obvykle pouze natěstíme dvojnásobným množstvím kyseliny octové. Kapalně formy stačí pouze naředit.^{17 s.13}

5.2.1 Barvení papíru ve hmotě

Dříve také označováno jako „barvení v látce“^{35 s.21} je nejdůležitější způsob barvení papíru. Vychladlé roztoky práškových i kapalných barviv se dávkuje dostatečně naředěné, aby se zabránilo lokálnímu zbarvení a tím i melírovanému vybarvení. Barví se buď v holandru nebo nověji v některé z mísících nádrží těsně před nátokem na papírenské síto. Odstín vybarvení je ovlivněn samotným zbarvením vláknin a také použitých plnidel. Stupeň mletí zde má vliv na sytost vybarvení. Při stejném dávkování barviva poskytuje vyšší stupeň mletí (mazlavé mletí) sytější vybarvení papíroviny než při nižším stupni mletí (ostré mletí). Po barvení následuje klížení. Klíží se buď kysele při pH kolem 4 za použití zejména syntetických klíždidel společně s 1-4% síranu hlinitého nebo neutrálně při pH 6-8 za použití syntetických klíždidel a kationaktivního prostředku, který velmi dobře fixuje barviva na celulózovém vlákně.^{17 s.14} Barvení ve hmotě nehodí pro barvení do sytých odstínů, protože negativně ovlivňuje odpadní vody. Pro syté odstíny je vhodnější barvení povrchové.^{31 s.18}

5.2.2 Barvení ponorem

Ponorným způsobem se barví jemné papíry, např. krepový a hedvábný. Při barvení se papír protahuje roztokem barviva o teplotě 50-70°C a koncentraci zhruba 5-10 g/l. K barvení se nejčastěji používají barviva přímá, reaktivní a kyselá, případně i kationtová (při mimořádných požadavcích na odstín). Ponorným barvením docílíme sytých a živých vybarvení obtížně dosažitelných při barvení ve hmotě.^{17 s.14-15} Pro bílé papíry a pastelové odstíny se osvědčil přídavek OZP, které výrazně zlepšují běl a odstín papíru. Při výběru barviv je však třeba dbát na to, abychom nepřekročili mez rozpustnosti barviv.^{35 s.21}

5.2.3 Barvení povrchové

Při povrchovém barvení se nanáší roztok barviva jednostranným stykem s povrchem papíru. Používá se buď rozstřikovací zařízení, nebo gumové a plstěné nanášecí válce, kartáče nebo hladicí stolice. Roztoky barviv jsou vodné, vodolihové či lihové roztoky v závislosti na druhu barviv, strojním zařízením a požadovaném efektu. Pracuje se s 1-2 % roztoky

anionaktivních barviv a asi 0,5% roztoky barviv kationaktivních, které se v některých případech zahušťují např. škrobem, kaseinem, vodním sklem nebo pryskyřicemi. Do povrchového barvení se řadí i místní povrchové potiskování roztoky barviv, tzv. gumotisk. Zde se pracuje s lihovými a vodolihovými roztoky o koncentraci 5-15 % barviva, v některých případech ještě s 10-15 % přídavkem glycerinu. Výhodou této metody je menší spotřeba barviv v porovnání s barvením ve hmotě. Používá se především pro barvení lepenek a kartonů. Moderním způsobem je aplikace roztoku v klížícím lisu. Tento způsob je stále používanější pro dobarvování povrchu lepenek na hnědý odstín. Ze sběrového papíru můžeme v kombinaci s barvením ve hmotě vytvořit egálně vybarvený obalový karton.^{17 s.15}

5.2.4 Barvení natíráním

Na papír je nanášena nátěrová hmota obsahující plnivo (např. kaolin, uhličitan vápenatý, síran barnatý, titanová běloba...), dále pojidlo (např. karboxymethylcelulóza, želatina, kasein...), změkčovadlo a barvivo. Nejběžněji se používají pigmentové preparace, pro zjasňování běli se osvědčilo použití OZP, přidávaných v kapalně formě do nátěrové hmoty. Poté se papír suší a kalandruje. Tímto způsobem se barví tzv. pestré papíry.^{17 s.15}

Natírání se však velmi běžně uplatňuje i pro úpravu povrchů tiskových papírů, kdy se nánosem jedné či více vrstev pigmentové nátěrové směsi zlepší potiskovatelnost vytvořením kvalitativně odlišného povrchu.

Natírací zařízení jsou různého druhu (kartáčová, válcová, nožová, stěračová) a mohou být buď umístěny separátně, nebo přímo v papírenském stroji. Natírané papíry se suší obvykle pomocí horkého vzduchu a IČ zářičů a hladí nebo kalandrují.^{31 s.27-28}

5.3 Moderní trendy v barvení papíru

Stejně jako v jiných oblastech i v barvení papíru probíhá neustálý vývoj ve snaze nalézt co nejefektivnější technologie pro barvení papíru za použití kolorantů speciálně vhodných pro tyto účely. Tato kapitola zmiňuje několik vybraných zajímavých studií či patentů publikovaných v posledních letech.

Velmi zajímavou z hlediska potenciálu budoucího využití se jeví studie³⁸ zabývající se úpravou odstínu mechanických buničín. Vlákny s vysokým výtěžkem (HYP – high yield pulp, mechanické buničiny), které v mnoha případech nahrazují dřevovinu nebo sulfátovou buničinu, nacházejí totiž v papírenském průmyslu čím dál větší uplatnění. Jejich nevýhodou je však nažloutlý odstín způsobený přítomností ligninu ve dřevě, který omezuje použití

pro vysokojakostní papíry. Tento nažloutlý odstín může být redukován nebo dokonce eliminován malým přídatkem barviv. Ve studii bylo pracováno s bazickou violetí od BASF a již přídatek 4 ppm z množství buničiny výrazně zvyšuje bělost. Barvení dávalo dobré výsledky v rozsahu pH 5,5-7,5 a příznivý vliv na odstín měl také přídatek Ca^{2+} iontů do 100 ppm. Výsledky studie ukazují, že malým přídatkem barviva lze dosáhnout bělosti podobné s bělenou sulfátovou buničinou. V publikaci ³⁹ tito autoři uvádějí, že účinnost barviv roste v pořadí: aniontová přímá barviva < bazická barviva < pigmenty. Uhličitan vápenatý jako plnivo sice zlepšuje bělost, ale absorbuje barviva a snižuje jejich účinek. Výsledek barvení lze ještě upravit kombinací s OZP.

Možností dosažení ekologického a efektivního vybarvení za použití reaktivních barviv se zabývá studie ⁴⁰. Pro barvení byly použity reaktivní barviva Kayacelon v kombinaci s polyelektrolytem, polykondenzátem hexamethyldiaminu a guanidinu, jako retenčním činidlem. Barvivo bylo téměř kompletně saturováno na vláknech celulózy, což má příznivý vliv na podsíťové vody.

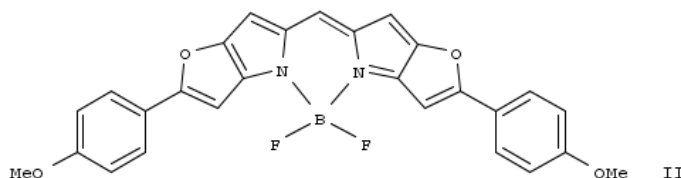
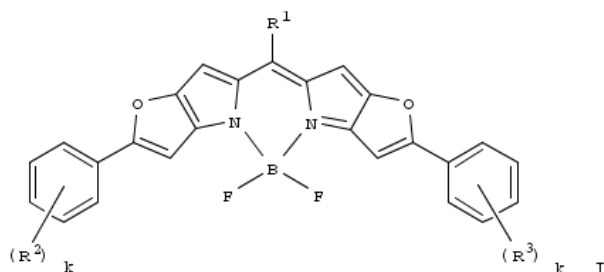
Kromě specializovaných technologií barvení je věnována pozornost vylepšené formulaci stávajících barviv s lepšími aplikačními vlastnostmi. Například Blus ⁴¹ připravil roztoky vybraných přímých barviv (D.Y.86, D.R.254, D.B.199). Jedná se o vodné roztoky ethylen glykolu, diethylen glykol monoethyl etheru, dipropylen glykol monoethyl etheru, 2-ethoxyethanolu a N-methylpyrrolidonu s přídatkem ethanolaminu, diethanolaminu nebo triethanolaminu. Tyto roztoky poskytují o něco vyšší barevnou sílu v porovnání s práškovými formami barviv.

V patentu ⁴² je popsán způsob přípravy kapalných přímých barviv poskytujících hnědé odstíny používané pro barvení obalových materiálů. V porovnání s běžně užívanými přímými kapalnými barvivy se tato formulace vyznačuje podstatně nižším obsahem močoviny a vodorozpustných aminů, díky čemuž dochází k menšímu znečištění odpadních vod a také podstatně vyšší stabilitou, což umožňuje dlouhé skladování běžně nedostupné pro kapalná barviva. Formulace obsahuje 5-25% hmot. přímých barviv, kde 50-99% hmot. z tohoto množství tvoří jedno nebo více barviv získaných redukcí či tepelnou úpravou Direct Yellow 11 (redukcí nebo tepelným zpracováním vznikají nová barviva, např. D.O.15, která posouvají odstín do červena) a dále 1-50% hmot. modrého, černého a/nebo červeného anionického přímého barviva. Používaná barviva jsou upravena procesem nanofiltrace. Kromě barviva formulace dále obsahuje do 0,9% hmot. cyklického nebo alicyklického vodorozpustného aminu (s primární, sekundární nebo terciární aminoskupinou a alespoň jednou další funkční skupinou, buď amino, hydroxy nebo etherovou), do 0,9% močoviny a vodu. Formulace také

obsahuje alespoň jeden konzervační (biocidní) prostředek v množství 100-500 ppm pro ochranu proti mikroorganismům. Tato formulace poskytuje dobré výsledky barvení, zejména při barvení ve hmotě.

V neposlední řadě probíhá i vývoj nových barviv pro papír. Například patent ⁴³ popisuje přípravu nových trisazo barviv hnědých odstínů pro papír, které poskytují dobré světlostálosti. Barviva se připravují diazotací p-aminobenzoové kyseliny, následnou kopulací s m-toluidinem, diazotací vzniklého produktu a kopulací s 8-amino-2-naftalensulfonovou kyselinou, další diazotací a druhou kopulací s resorcinolem.

Nová fluorescenční barviva pro papír nebo polyamidové materiály uvádí patent ⁴⁴. Jedná se o vodné preparace složené z fluorescenčního barviva (I), vody a případně dispergátoru. R¹ představuje H, CN, CF₃, Br, Cl, I, případně substituovaný alkyl nebo aryl. R² a R³ představují H, C1-C5 alkyl, C1-C5 alkoxy, případně substituovaný aryl nebo fenyl, p-C1-C5-alkoxyfenyl, di(C1-C5-alkyl)amino skupinu nebo SO₃M skupinu. M je kation, nejčastěji H, alkalický kov, kov alkalických zemin, amoniový ion buď samotný nebo až tetrasubstituovaný C1-C5 alkoxyem a/nebo C1-C5 hydroxyalkylem nebo amoniový ion na bázi aminu odvozeného z dusíkatého 5-6 členného heterocyklu. Pokud není přítomen dispergátor, R¹ je vodík a alespoň jeden substituent R² nebo R³ není vodík. Barvivo (II) poskytuje při barvení borové a březové buničiny tyrkysově zelenou barvu obarveného papíru.



6.0 ZÁVĚR

Pro barvení dřeva a papíru je možné použít celou řadu technologických tříd. Dlouhou dobu se využívaly koloranty určené zejména pro textilní použití a v některých případech se stále uplatňují. Technický rozvoj v dřevozpracujícím i papírenském průmyslu s sebou přinesl nové a zvyšující se požadavky a s tím přišel i rozvoj nových značek přímo určených pro barvení dřeva a papíru.

V případě barvení dřeva se z tuzemského sortimentu firmy Synthesia v dnešní době uplatňují v podstatě pouze speciálně vybraná a upravená kovokomplexní barviva Ostaton a Ostaton W tekuté, zejména díky dobré odolnosti vůči přelakování, vysokými stálostem na světle a možnosti užití jak ve vodných tak rozpouštědlových systémech. Dále se využívají vodné pigmentové preparace Versanyl, které vynikají nejvyššími světlostálostmi, odolností vůči všem užívaným lakům a také širokou paletou pastelových odstínů. Pro svou nízkou cenu a dobré užité vlastnosti se rovněž stále uplatňují mořidla Tonoxyl založená na bázi huminátu sodného a kovokomplexních či kyselých barviv.

Vývoj v oblasti barvení dřeva se v poslední době zaměřuje zejména na využití specifických prostředků, jako např. využití ultrazvuku při barvení, předúpravu dřeva pomocí acetylce nebo plazmy pro dosažení stálých vybarvení s maximálním výtěžkem barviv. Rovněž je zde snaha po nalezení ekologicky šetrných přístupů. Nejzajímavější novinkou v oblasti barvení dřeva mi přijde využití oxidačních enzymů pro barvení dřeva a lignin obsahujících materiálů, které by se mohlo dočkat širšího uplatnění.

Pro barvení papíru se ze jmenovaných tříd využívají zejména speciální přímá barviva pro papír Rybacel, řadu značek i v kapalné formě. Díky dobré afinitě k celulózovým vláknům, dobrým stálostem na světle a možnosti kombinace barvení ve hmotě s povrchovým natíráním se dnes využívají pro všechny druhy vláknin a z velké části vytlačili dříve hojně využívaná bazická a kyselá barviva. Pigmentové vodné preparace Spoloxyl nacházejí uplatnění při barvení bělených buničin a při povrchovém natírání. Vyznačují se zejména vysokými stálostmi na světle, ale i dobrými ostatními stálostmi. Pro barvení papíru se využívají i opticky zjasňující prostředky Rylux, zejména pro dosažení vyšší běli tiskových papírů.

Pro barvení papíru bylo v posledních letech představeno několik nových formulací zejména kapalných přímých barviv, ale i úplně nová barviva. Rovněž zde probíhá snaha nalézt environmentálně šetrná barviva, která se maximálně zachytí v papírovině a nebudou znečišťovat odpadní vody. Velmi zajímavou je metoda užití barviv pro zesvětlení mechanických buničin, které v papírenském průmyslu nacházejí čím dál větší uplatnění.

7.0 POUŽITÁ LITERATURA

- 1) KUBÍNKOVA, Zuzana. *Dějiny maleb*. [online]. 2004 [cit.04.06..2014]. Dostupné z: http://jentak.sandbox.cz/doku.php/clanky/dejiny_barev
- 2) ZAHRADNÍK, Miloš. *Barviva používaná v technické praxi*. Praha: SNTL, 1986, 352s.
- 3) VIK, Michal; VIKOVÁ, Martina. *Základy koloristiky*. [online]. 2009 [cit.05.06.2014]. Dostupné z: http://www.ft.tul.cz/depart/ktc/sylaby/Zaklady_Koloristiky/11ZKO-kolorant.pdf
- 4) CANOV, Michael. *Teorie barevnosti*. [online]. 2010 [cit. 05.06.2014]. Dostupné z: <http://canov.jergym.cz/>
- 5) SLAVÍK, Martin. *Struktura a vlastnosti látek*. [online]. 2013 [cit. 06.06.2014]. Dostupné z: <http://www.kch.tul.cz/node/213/9598366>
- 6) HUNGER, Klaus. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Application*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, 648p. ISBN 3-527-30426-6
- 7) KOGAN, J.M. *Chemie barviv*, Praha: SNTL, 1960, 744s.
- 8) HRDINA, Radim. *Organická barviva*. [online]. 2013 [cit. 12.06.2014]. Dostupné z: <http://www.upce.cz/fcht/uocht/spektrum.html>
- 9) DŘEVO CENTRUM, *Chemické složení dřeva*, [online]. 2007 [cit. 13.06.2014]. Dostupné z: <http://drevo.celyden.cz/>
- 10) BUČKO, Ján; ŠUTÝ, Ladislav; KOŠÍK, Martin. *Chemické spracovanie dreva*. Bratislava: ALFA, 1988, 312s.
- 11) BLAŽEJ, Anton; ŠUTÝ, Ladislav; KOŠÍK, Martin; KRKOŠKA, Pavol; GOLIAS, Emil. *Chémia dreva*. Bratislava: ALFA, 1975, 224s.
- 12) ŠTÁTNÝ DREVÁRSKÝ VÝSKUMNÝ ÚSTAV V BRATISLAVĚ a SPOLEK PRO CHEMICKOU A HUTNÍ VÝROBU V ÚSTÍ N. LABEM. *Technicko-ekonomická studie o stavu mořidel*, 1972, 197s.
- 13) ŠEFCŮ, Ondřej; VINAŘ, Jan; PACÁKOVÁ, Marie. *Metodika ochrany dřeva*. Praha: Státní ústav památkové péče, 2000, 72s. ISBN 80-86234-14-2
- 14) HILDITCH, E.A. *Barvení dřeva*. Review of Progress in Coloration, 1983, 33s.
- 15) LUKAVSKÝ, Ladislav; BOUŠKA, Stanislav; FIALA, Václav. *Nátěrové hmoty – 1. Díl*. Praha: MERKUR, 1993, 254s. ISBN 80-7032-301-9
- 16) HARTMAN, Emil; LUKAVSKÝ, Ladislav; SVOBODA, Bohumil. *Povrchové úpravy nátěrovými hmotami v nábytkářském průmyslu*. Praha: SNTL, 1988, 256s.

- 17) OSTACOLOR a.s. *Barvení papíru, dřeva a ostatních netextilních materiálů*. 1996, 36s.
- 18) SYNTHESIA a.s. *Barvení dřeva – technické informace*. 2004,9s.
- 19) SYNTHESIA a.s. *Wood Dyeing*. 2014, 20s.
- 20) SUN, Delin; SUN, Debin; YU, Xianchun. Ultrasonic-Assisted Dyeing of Poplar Veneer. *Wood and Fiber Science*, 2011, 43.4: 442-448. ISSN: 0735-6161 (Print).
Dostupný z: <http://swst.metapress.com/content/57m46653r3778015/>
- 21) ZHAO, Ying, et al. Dyeing properties of acetylated wood with red disperse dyes. *Advanced Materials Research*, 2011, 335: 1061-1066. Dostupné z: <http://www.scientific.net/amr.335-336.1061>
- 22) ZHOU, Xiaoyan; ZHAN, Rong; TANG, Lijuan; ZHOU, Dingguo; PAN, Mingzhu; MEI, Changtong; CHEN, Minzhi; LAN, Ping; YANG, Xuehui. *Cold plasma pretreatment-based method for dyeing wood veneers*. In: Chemical Abstracts Service. CAPLUS [online databáze]. Faming Zhuanli Shenqing (2012), CN 102350717 A 20120215. [cit. 20.6.2014]. Dostupné z: <https://scifinder.cas.org>
- 23) DRESCHER, Martin; JOKISCH, Andreas; KORTE, Hans; PEEK, Rolf-Dieter; STEINER, Rudolf. *Studies on deep dyeing of wood using compressed carbon dioxide*. In: Chemical Abstracts Service. CAPLUS [online databáze]. Chemie Ingenieur Technik (2005), 77(4), 436-441. [cit. 21.6.2014]. Dostupné z: <https://scifinder.cas.org>
- 24) DENG, Hong; LIU, Yuan. Study on Environmental-Friendly Dyeing Processes of Fast-Growing Plantation Veneers. In: *Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE), 2010 4th International Conference on*. IEEE, 2010. p. 1-4. ISSN: 2151-7614. E-ISBN: 978-1-4244-4713-8. Print ISBN: 978-1-4244-4712-1. Dostupné z: DOI: [10.1109/ICBBE.2010.5516405](https://doi.org/10.1109/ICBBE.2010.5516405)
- 25) SEKIMITSU, Shinya. *Dyeable wood materials using hot spring water* [nepřezkoumaná japonská patentová přihláška]. In: Chemical Abstracts Service. CAPLUS [online databáze]. Jpn. Kokai Tokkyo Koho (2011), JP 2011056676 A 20110324. Dostupné z: <https://scifinder.cas.org>
- 26) KANDELBAUER, Andreas; PAAR, Andreas; WEIGL, Martin; GRABNER, Michael; MIELLER, Ulrich; POECKL, Johannes. *Method for dyeing lignin-based materials using enzymes in combination with mediators as catalysts*. Rakousko. Austrian Pat. Appl. [Pre-Grant] (2009), AT 506635 A1 20091015. Dostupné také z: <https://scifinder.cas.org>

- 27) KRPA PAPER. *Papír v číslech*. [online]. 2005 [cit. 07.07.2014]. Dostupné z: <http://www.krpa-paper.cz/cs/o-papiru>
- 28) KOČMAN, Jiří, Hynek. *Médium Papír*. Brno: VUT, nakladatelství Vutium, 2004, 90s. ISBN 80-214-2626-8
- 29) Robert C. Williams Museum of Papermaking. *The Invention of Paper*. [online]. 2006 [cit. 07.07.2014]. Dostupné z: http://www.ipst.gatech.edu/amp/collection/museum_invention_paper.htm
- 30) Maine Pulp & Paper Association. *History of Papermaking*. [online]. 2013 [cit. 07.07.2014]. Dostupné z: <http://www.pulpandpaper.org/history.shtml>
- 31) GEBRTOVÁ, Jana. *Tiskové papíry a jejich vlastnosti*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2006, 61s. ISBN 80-7194-900-0
- 32) Gymnázium Cheb, *Výroba papíru*. [online]. 2013 [cit. 08.07.2014]. Dostupné z: <http://moodle2.gymcheb.cz/mod/resource/view.php?id=9712>
- 33) BLAŽEJ, Anton; KROKOŠKA, Pavol. *Technológia výroby papiera*. Bratislava: ALFA, 1989, 584s. ISBN 80-05-00119-3
- 34) Gas-Fired Infrared Paper Drying. *Paper machines*. [online]. 2000 [cit. 12.07.2014]. Dostupné z: http://www.gaspaperdryer.org/Learn%20About/paper_manufacture.htm#PaperMachines
- 35) SDRUŽENÍ PRO ODBYT DEHTOVÝCH BARVIV. *Barviva pro papír*. Praha, 1971, 28s. + Ilustrace
- 36) STRUMPF, Klaus Guenter. *Anionic direct dyes are advancing*. In: Chemical Abstracts Service. CAPLUS [online databáze]. Wochenblatt fuer Papierfabrikation (2008), 136(5), 192-195. [cit. 14.07.2014]. Dostupné z: <https://scifinder.cas.org>
- 37) SDRUŽENÍ PRO ODBYT DEHTOVÝCH BARVIV. *Opticky zjasňující prostředky*. Praha: Rapid, 1979, 88s.
- 38) LIU, Hongbin; NI, Yonghao; YANG, Shuhui. Using dyes for improving the optical properties of high yield pulps. *Pulp and Paper Canada*, 2007, 108.10: 25-29. Dostupné z: <http://www.pulpandpapercanada.com/paptac/PDFs/Oct07/paperproperties.pdf>
- 39) LIU, Hongbin; NI, Yonghao; YANG, Shuhui. Applying dyes to HYP-containing paper grades. *Appita Journal: Journal of the Technical Association of the Australian and New Zealand Pulp and Paper Industry*, 2008, 61.2: 128-132,140. ISSN: 1038-6807.

Dostupné z:

<http://search.informit.com.au/documentSummary;dn=994981438964126;res=IELENG>

- 40) BLUS, Kazimierz; CZECHOWSKI, Jacek. *Dyeing of paper with reactive dyes*. In: Chemical Abstracts Service. CAPLUS [online databáze]. *Przeglad Papierniczy* (2009), 65(12), p.749-752. [cit. 14.07.2014]. Dostupné z: <https://scifinder.cas.org>
- 41) BLUS, Kazimierz. *Solutions of anionic direct dyes for paper*. In: Chemical Abstracts Service. CAPLUS [online databáze]. *Przeglad Papierniczy* (2010), 66(8), p.467-470. [cit. 14.07.2014]. Dostupné z: <https://scifinder.cas.org>
- 42) CUNNINGHAM, Allan Francis; HOSSENLOPP, Celine; SCHNEIDER, Heinz; TRABER, Rainer Hans; HERRMANN, Horst; JACQUIER, Michael. *Aqueous direct dye formulations*. PCT Int. Appl. (2010), WO 2010103087 A2 20100916. Dostupné také z: <https://scifinder.cas.org>
- 43) MEIER, Helmut-Martin; HEIDE, Christof; STRUMPF, Klaus-Guenter; HUEBBE, Thomas. *Trisazo dyes for paper dyeing with good lightfastness*. PCT Int. Appl. (2012), WO 2012072635 A1 20120607. Dostupné také z: <https://scifinder.cas.org>
- 44) MEIER, Helmut, Martin. *Fluorescent dyes for dyeing paper or polyamide-containing materials*. PCT Int. Appl. (2012), WO 2012000794 A1 20120105. Dostupné také z: <https://scifinder.cas.org>
- 45) SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS a AMERICAN ASSOCIATION OF THE TEXTILE CHEMISTS AND COLOURISTS. *Colour Index* [online databáze]. [cit. 14.07.2014]. Dostupné z: <http://www.colour-index.com/>
- 46) CHEMICAL ABSTRACT SERVICE a OPTI-WARE. *National Chemical Inventories 2011 Issue 2* [software]. [přístup 18.07.2014]. Dostupné z: <http://www.cas.org/products/other-cas-products/nci-on-cd>

PŘÍLOHY

Příloha č. 1 Sortiment kovokomplexních barviv Ostaton a Ostaton W tekutý

Příloha č. 2 Sortiment mořidel Tonoxyl

Příloha č. 3 Sortiment pigmentových preparací Versanyl

Příloha č. 4 Ilustrace kovokomplexních barviv Ostaton a Ostaton W tekutý

Příloha č. 5 Ilustrace mořidel Tonoxyl

Příloha č. 6 Ilustrace pigmentových preparací Versanyl

Příloha č. 7 Sortiment přímých barviv Rybacel

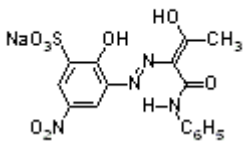
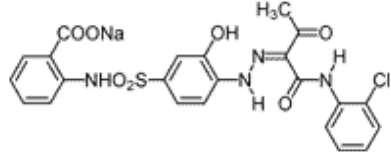
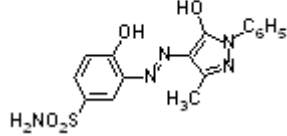
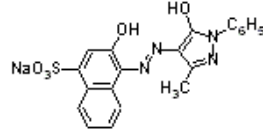
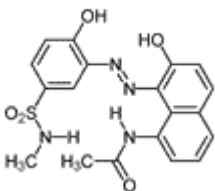
Příloha č. 8 Sortiment pigmentových preparací Spoloxyl

Příloha č. 9 Sortiment opticky zjasňujících prostředků Rylux pro papír

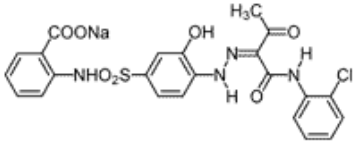
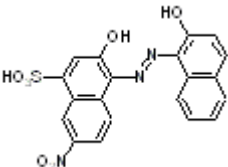
Příloha č. 10 Ilustrace barviv Rybacel a preparací Spoloxyl

Struktury jednotlivých značek a chemické třídy uvedené v přílohách byly v případě dostupnosti převzaty z colour indexu⁴⁵ a jejich chemické názvy z databáze National Chemical Inventories⁴⁶.

Příloha č. 1 Sortiment kovokomplexních barviv Ostaton a Ostaton W tekutý

Obchodní název	C.I./ Constitution number	Struktura	Chemická třída a název
Ostaton žlutý GR-F	Acid Yellow 99 13900	1:1 Chromium complex of 	Monoazo (metallised) sodium hydroxy[2-hydroxy-5-nitro-3- [[2-oxo-1- (phenylcarbamoyl)propyl]azo] benzenesulphonato(3-)]chromate(1-)
Ostaton žlutý 3R-F	Acid Yellow 194 -	-	Monoazo - Azo (1:2Cr complex) -
Ostaton žlutý SG-F	Acid Yellow 220 11714		Azo (1:2 metal complex) tetrasodium bis[2-[[[3-[[1-(2- chloroanilino)carbonyl]-2- oxopropyl]azo]-4-hydroxyphenyl] sulphonyl]amino]benzoato(3-)]cobaltate(4-)-
Ostaton oranžový RL-F	Acid Orange 60 18732	1:2 Chromium complex of 	Monoazo hydrogen bis[3-[(4,5-dihydro-3- methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4- yl)azo]-4-hydroxybenzene-1- sulphonamido(2-)]chromate(1-)
Ostaton červený SG-F	Acid Red 315 -	-	Monoazo -
Ostaton bordo B-F	Acid Violet 90 18762	Sodium salt of the 1:2 chromium complex of 	Monoazo (1:2 metal complex) disodium hydrogen bis[4-[(4,5- dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H- pyrazol-4-yl)azo]-3- hydroxynaphthalene-1-sulphonato(3-)]chromate(3-)
Ostaton modrý SG-F	Acid Blue 317 -	-	-
Ostaton hnědý FS-F	Acid Brown 282 -	-	-
Ostaton hnědý B-F	Acid Brown 355 -	-	-
Ostaton šedý BL-F	Acid Black 60 18165	1:2 Chromium complex of 	Monoazo (1:2 chromium complex) hydrogen bis[N-[7-hydroxy-8-[[2- hydroxy-5- [(methylamino)sulphonyl]phenyl]azo]- 1-naphthyl]acetamidato(2-)]chromate(1-)
Ostaton černý R-F	Acid Black 194 -	-	-

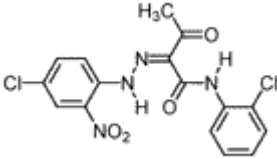
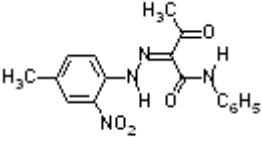
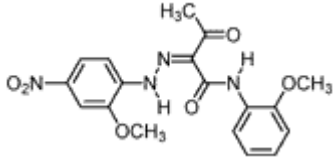
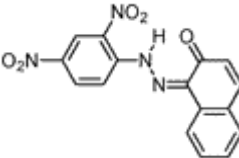
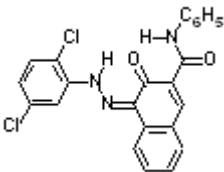
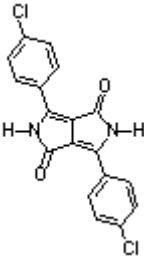
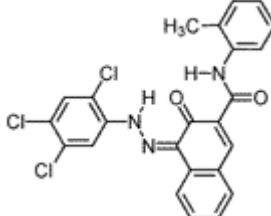
Příloha č. 1 Sortiment kovokomplexních barviv Ostaton a Ostaton W tekutý

Obchodní název	C.I./ Constitution number	Struktura	Chemická třída a název
Ostaton žlutý W (tek.)	Acid Yellow 220 11714		monoazobarvivo tetrasodium bis[2-[[[3-[[1-[(2- chloroanilino)carbonyl]-2- oxopropyl]azo]-4-hydroxyphenyl] sulphonyl]amino]benzoato(3-)]cobaltate(4-)-
Ostaton oranžový W (tek.)	Acid Orange 154 -	-	-
Ostaton červený W (tek.)	Acid Red 407 -	-	-
Ostaton bordó (tek.)	Acid Red 405 -	-	-
Ostaton modrý W (tek.)	Acid Blue 260 -	-	-
Ostaton hnědý 282 W (tek.)	Acid Brown 282 -	-	-
Ostaton hnědý 355 (tek.)	Acid Brown 355 -	-	-
Ostaton černý W (tek.)	Acid Black 52 -		Monoazo Chromium complex chromium, 3-hydroxy-4-[(2-hydroxy- 1-naphthalenyl)azo]-7-nitro-1- naphthalenesulfonic acid complex

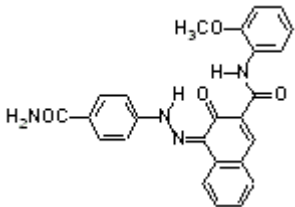
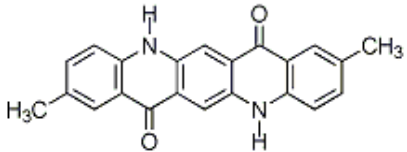
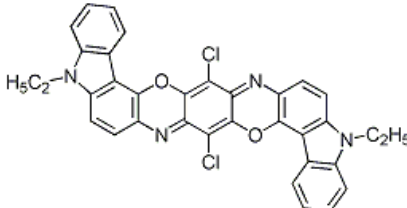
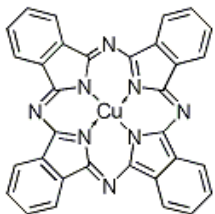
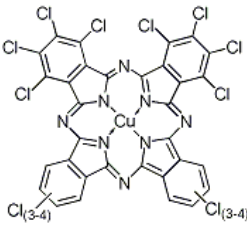
Příloha č. 2 Sortiment mořidel Tonoxyll

Obchodní název	C.I.	Chemické složení	Odstín
Tonoxyll 3	Mixture	Azobarvivo + huminát sodný	Světlý dub
Tonoxyll 3/4	Mixture	Azobarvivo + huminát sodný	Přírodní ořechové dřevo
Tonoxyll 4	Mixture	Azobarvivo + huminát sodný	Dřevo hrušky
Tonoxyll 7	Mixture	Azobarvivo + huminát sodný	Světlá třešeň
Tonoxyll 8/9	Mixture	Azobarvivo + huminát sodný	Tmavé růžové dřevo
Tonoxyll 11	Mixture	Azobarvivo + huminát sodný	Ebenové dřevo

Příloha č. 3 Sortiment pigmentových preparací Versanyl

Obchodní název	C.I./ Constitution number	Struktura	Chemická třída a název
Versanyl Bílý B	Pigment White 6 77891	TiO ₂	Inorganic titanium dioxide
Versanyl žlutý S-10G	Pigment Yellow 3 11710		Monoazo 2-[[4-(4-Chloro-2-nitrophenyl)azo]-N-(2-chlorophenyl)-3-oxobutyl]amide
Versanyl žlutý S-G	Pigment Yellow 1 11680		Monoazo 2-[[4-(4-methyl-2-nitrophenyl)azo]-N-(3-oxo-N-phenylbutyl)]amide
Versanyl žlutý S-2GXD	Pigment Yellow 74 11741		Monoazo 2-[[2-(2-Methoxy-4-nitrophenyl)azo]-N-(2-methoxyphenyl)-3-oxobutyl]amide
Versanyl oranžový N-4R	Pigment Orange 5 12075		Monoazo 1-[[2,4-dinitrophenyl]azo]-2-naphthol
Versanyl červený S-F2R	Pigment Red 2 12310		Monoazo 4-[[2,5-dichlorophenyl]azo]-3-hydroxy-N-phenyl-1-naphthalenecarboxamide
Versanyl červený S-DP3G	Pigment Red 254 56110		Aminoketone/Diketopyrrolopyrroles/D PP 3,6-Bis(4-chlorophenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione
Versanyl červený S-F5RK	Pigment Red 170 12370		Monoazo 4-[[4-(aminocarbonyl)phenyl]azo]-N-(2-ethoxyphenyl)-3-hydroxy-1-naphthalenecarboxamide

Příloha č. 3 Sortiment pigmentových preparací Versanyl

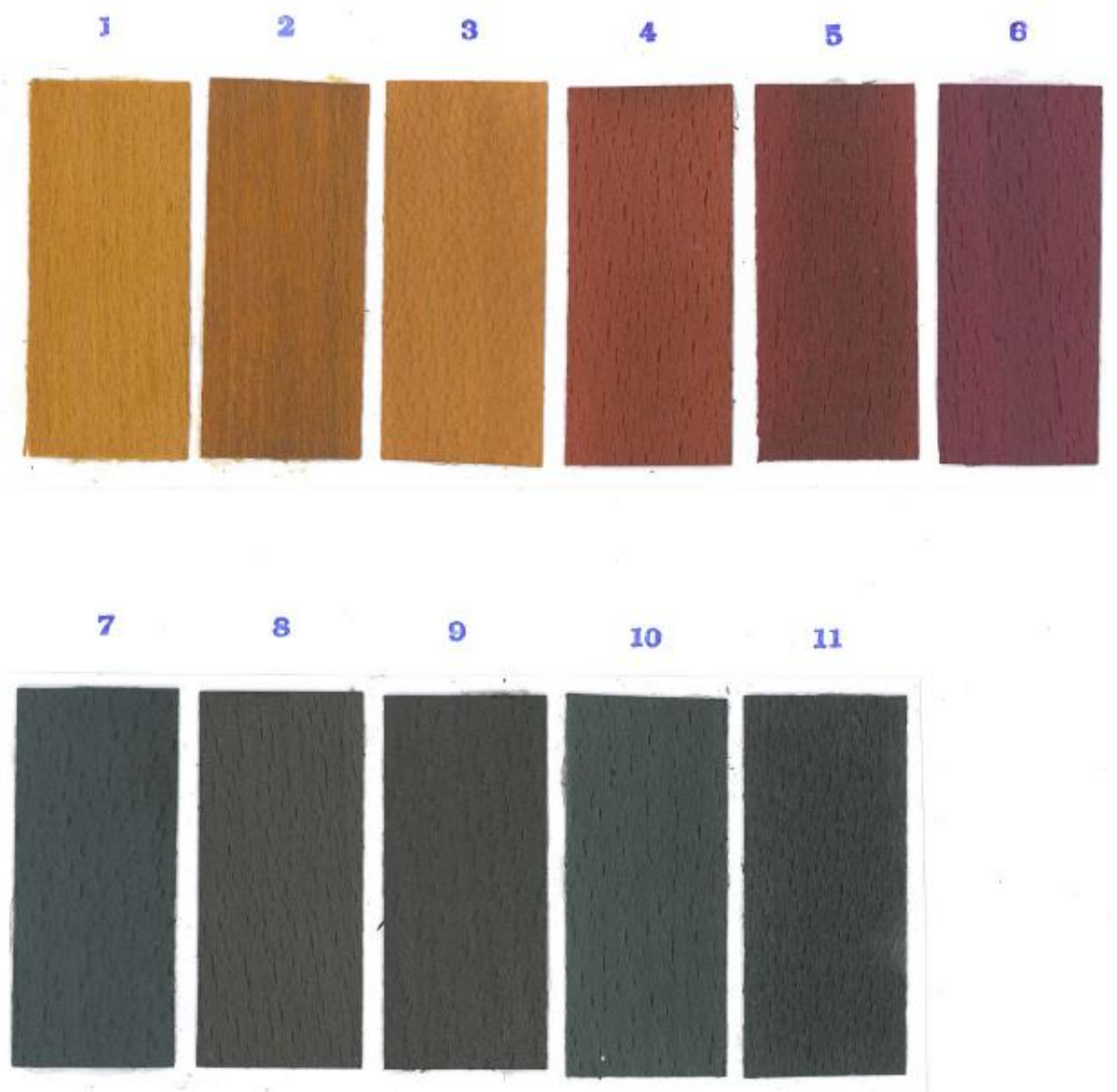
Obchodní název	C.I./ Constitution number	Struktura	Chemická třída a název
Versanyl červený S-B	Pigment Red 266 12474		Monoazo 4-[[4-(aminocarbonyl)phenyl]azo]-3- hydroxy-N-(2- methoxyphenyl)naphthalene-2- carboxamide
Versanyl červený S-3B	Pigment Red 122 73915		Indigoid 5,12-Dihydro-2,9-dimethylquino[2,3- b]acridine-7,14-dione
Versanyl fialový S-B	Pigment Violet 23 51319		Oxazine 9,8,18-Dichloro-5,15-diethyl-5,15- dihydrodiindolo [3,2-b:3',2'- m]triphenodioxazine
Versanyl modrý S-2B	Pigment Blue 15:1 74160	Stabilised alpha form 	Phthalocyanine 29H,31H-phthalocyaninato(2-)- N29,N30,N31,N32 copper
Versanyl zelený S-BG	Pigment Green 7 74260	Polychloro derivative of C.I. 74160 (14-15 chlorine atoms) 	Phthalocyanine polychloro copper phthalocyanine
Versanyl zelený S-GM	Mixture	-	-
Versanyl hnědý S-2G	Mixture	-	-
Versanyl hnědý S-R	Mixture	-	-
Versanyl hnědý S-BD	Mixtrure	-	-
Versanyl černý B	Pigment Black 7 77266	C	Inorganic Carbon black

Příloha č. 4 Ilustrace kovokomplexních barviv Ostaton a Ostaton W tekutý

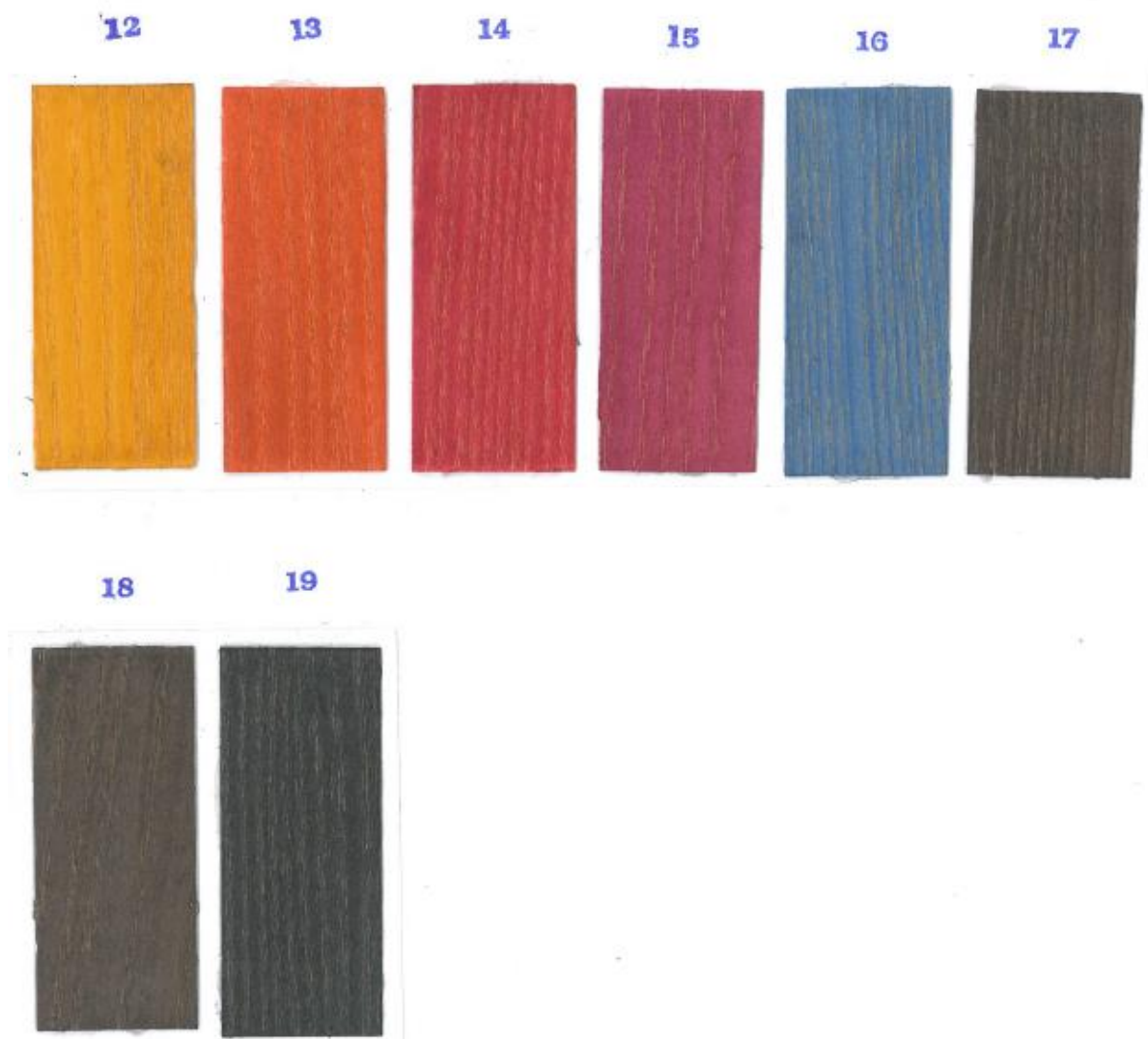
Ostaton		Ostaton W tekutý	
1	Ostaton žlutý GR-F	12	Ostaton žlutý W tekutý
2	Ostaton žlutý 3R-F	13	Ostaton oranžový W tekutý
3	Ostaton žlutý SG-F	14	Ostaton červený W tekutý
4	Ostaton oranžový RL-F	15	Ostaton bordo W tekuté
5	Ostaton červený SG-F	16	Ostaton modrý W tekutý
6	Ostaton bordo B-F	17	Ostaton hnědý W tekutý
7	Ostaton modrý SG-F	18	Ostaton černý W tekutý
8	Ostaton hnědý FS-F	19	Ostaton hnědý 282 W tekutý
9	Ostaton hnědý B-F		
10	Ostaton šedý BL-F		
11	Ostaton černý R-F		

- Ostatony jsou ilustrovány v koncentraci 25 g/l barviva rozpuštěného ve směsi methoxypropanolu a dipropylen glykolu monoethyl etheru na bukové dýze
- Ostatony W tekuté jsou ilustrovány v 3 % vodném roztoku na jsasanové dýze
- Ilustrace jsou zobrazeny bez závěrečného zpracování přelakováním

Příloha č. 4 Ilustrace kovokomplexních barviv Ostaton a Ostaton W tekutý



Příloha č. 4 Ilustrace kovokomplexních barviv Ostaton a Ostaton W tekutý



Příloha č. 5 Ilustrace mořidel Tonoxyl

	Tonoxyl	Koncentrace (g/l)
1	Tonoxyl 3	15
2	Tonoxyl 3/4	45
3	Tonoxyl 4	60
4	Tonoxyl 7	50
5	Tonoxyl 8/9	80
6	Tonoxyl 11	80

- Tonoxyly jsou ilustrovány v uvedené koncentraci na bukové dýze
- Ilustrace jsou zobrazeny bez závěrečného zpracování přelakováním



Příloha č. 6 Ilustrace pigmentových preparací Versanyl

Versanyl

- 1 Versanyl bílý B
- 2 Versanyl žlutý S-10G
- 3 Versanyl žlutý S-G
- 4 Versanyl žlutý S-2GXD
- 5 Versanyl oranžový N-4R
- 6 Versanyl červený N-FGR
- 7 Versanyl červený S-F2R
- 8 Versanyl červený S-F5RK
- 9 Versanyl červený S-B
- 10 Versanyl červený S-3B
- 11 Versanyl fialový S-B
- 12 Versanyl modrý S-2B
- 13 Versanyl zelený S-GM
- 14 Versanyl zelený S-BG
- 15 Versanyl hnědý S-2G
- 16 Versanyl hnědý S-R
- 17 Versanyl hnědý S-BD
- 18 Versanyl černý B

- Versanyly jsou ilustrovány jako 10 % disperze na bukové dýze
- Ilustrace jsou zobrazeny bez závěrečného zpracování přelakováním

Příloha č. 6 Ilustrace pigmentových preparací Versanyl

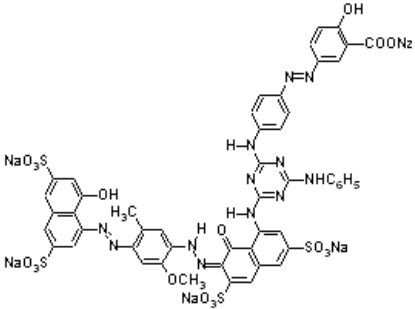


Příloha č. 7 Sortiment přímých barviv Rybacel

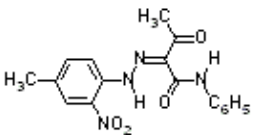
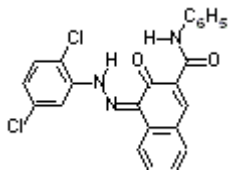
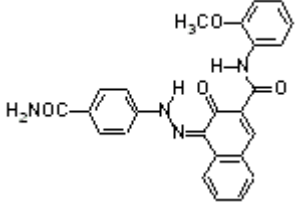
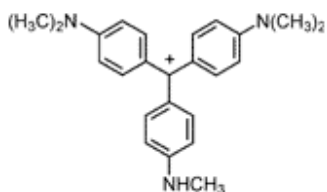
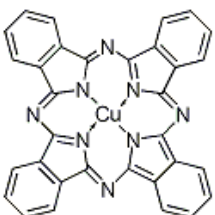
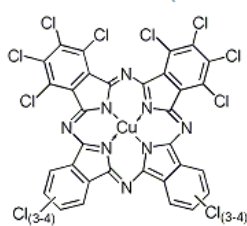
Obchodní název	C.I./ Constitution number	Struktura	Chemická třída a název
Rybacelová žluť D4G 150	Direct Yellow 44 29000		Disazo disodium 5-[[[4-[[[2-methoxy-4-[(3-sulphonatophenyl)azo]phenyl]amino]carbonyl]amino]phenyl]azo]salicylate
Rybacelová žluť D4G-F			
Rybacelová žluť D3R / tek.	Direct Yellow 11 40000	-	Stilbene 2-Methyl-5-nitrobenzenesulfonic acid, alkaline condensation products, lithium salt
Rybacelová žluť DRF tek.	Direct Yellow 133/34		Disazo tetrasodium 3,3'-[carbonylbis[imino(5-methoxy-2-methyl-4,1-phenylene)azo]]bis(naphthalene-1,5-disulphonate)
Rybacelový šarlat D4B 130	Direct Red 23 29160		Disazo disodium 3-[(4-acetamidophenyl)azo]-4-hydroxy-7-[[[5-hydroxy-6-(phenylazo)-7-sulphonato-2-naphthyl]amino]carbonyl]aminonaphthalene-2-sulphonate
Rybacelový šarlat D4B-F			
Rybacelová červeně D3B 200	Direct Red 80 35780		Polyazo 2-Naphthalenesulfonic acid, 7,7'-(carbonyldiimino)bis[4-hydroxy-3-[2-sulfo-4-[(4-sulfophenyl)azo]phenyl]azo]-,hexasodium salt
Rybacelový tyrkys DRF tek.	Direct Blue 199 74190		Phthalocyanine di(tetramethylammonium)(29H,31H-phthalocyanin-N29,N30,N31,N32)disulfonamide disulfonate, cuprate(2-)complex, derivatives
Rybacelová modř DLR 200/ tek.	Direct Blue 71 34140		Trisazo tetrasodium 3-[[[4-[[[4-[(6-amino-1-hydroxy-3-sulphonato-2-naphthyl)azo]-6-sulphonato-1-naphthyl]azo]-1-naphthyl]azo]naphthalene-1,5-disulphonate

* údaje v databázích 45 a 46 se rozcházejí, dle 46 není jasná struktura barviva

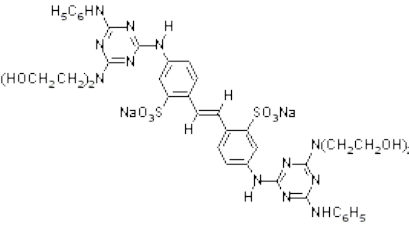
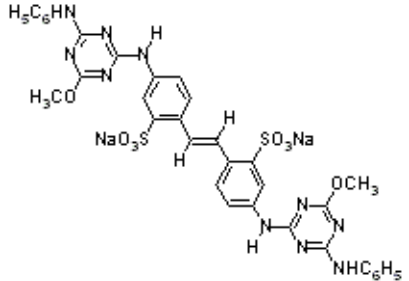
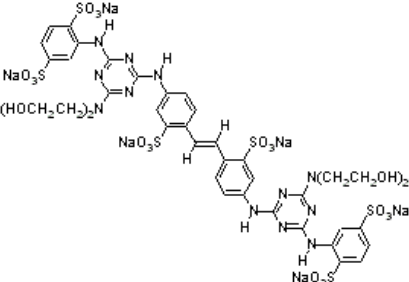
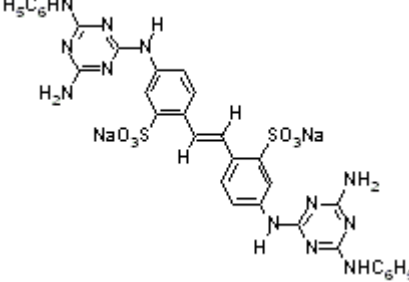
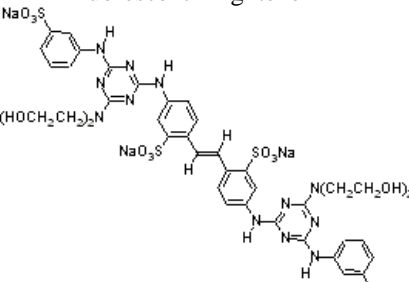
Příloha č. 7 Sortiment přímých barviv Rybacel

Obchodní název	C.I./ Constitution number	Struktura	Chemická třída a název
Rybacelová zeleň DLB	Direct Green 26 34045		<p>Trisazo Benzoic acid, 2-hydroxy-5-[[[4-[[[4-[[8-hydroxy-7-[[4-[(8-hydroxy-3,6-disulfo-1-naphthalenyl)azo]-2-methoxy-5-methylphenyl]azo]-3,6-disulfo-1-naphthalenyl]amino]-6-(phenylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phenyl]azo]-, pentasodium salt</p>
Rybacelová hněd' D2G	Mixture	-	-
Rybacelová hněd' DBTN	Mixture	-	-
Rybacelová čern' DS	Mixture	-	-
Rybacelová žlut' E-3GF tek.	Direct Yellow 132	-	-
Rybacelová oranž E-2RF tek.	Direct Orange 118	-	-
Rybacelová červeň E-2GF	Direct Red 239	-	-

Příloha č. 8 Sortiment pigmentových preparací Spoloxyl

Obchodní název	C.I./ Constitution number	Struktura	Chemická třída a název
Spoloxylová žlut' G	Pigment Yellow 1 11680		Monoazo 2-[(4-methyl-2-nitrophenyl)azo]-3- oxo-N-phenylbutyramide
Spoloxylová červeň GL	Pigment Red 2 12310		Monoazo 4-[(2,5-dichlorophenyl)azo]-3- hydroxy-N-phenyl-naphthalene-2- carboxamide
Spoloxylová červeň 2B	Pigment Red 266 12474		Monoazo 4-[[4-(aminocarbonyl)phenyl]azo]-3- hydroxy-N-(2- methoxyphenyl)naphthalene-2- carboxamide
Spoloxylová violet' T	Pigment Violet 3 42535:2	Phosphotungstomolybdic acid salt of 	Triarylmethane benzenamine, 4-[(4-aminophenyl)(4- imino-2,5-cyclohexadien-1- ylidene)methyl]-, N-Me derivatives, molybdatephosphates
Spoloxylová modř G	Pigment Blue 15 74160	Unstabilised form of 	Phthalocyanine 29H,31H-phthalocyaninato(2-)- N29,N30,N31,N32 copper
Spoloxylová zeleň G	Mixture	-	-
Spoloxylová zeleň B	Pigment Green 7 74260	Polychloro derivative of C.I. 74160 (14-15 chlorine atoms) 	Phthalocyanine polychloro copper phthalocyanine)
Spoloxylová hněď RS	Mixture	-	-
Spoloxylová čern' GNS	Pigment Black 7 77266	C	Inorganic Carbon black

Příloha č. 9 Sortiment opticky zjasňujících prostředků Rylux pro papír

Obchodní název	C.I./ Constitution number	Struktura	Chemická třída a název
Rylux BA/ tekutý	Fluorescent Brightener 28 40622		<p>Stilbene</p> <p>Disodium 4,4'-bis[[4-anilino-6-[bis(2-hydroxyethyl)amino]-s-triazin-2-yl]amino]-2,2'-stilbenedisulfonate</p>
Rylux PRS/ tekutý	Fluorescent Brightener 134 40619	<p>Now known to be identical to CI Fluorescent Brightener 90</p> 	<p>Stilbene</p> <p>Disodium 4,4'-bis[(4-anilino-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl)amino]stilbene-2,2'-disulphonate</p>
Rylux BSU/ tekutý	Fluorescent Brightener 264 406235		<p>Stilbene</p> <p>Hexasodium 2,2'-[vinylenebis[(3-sulphonato-4,1-phenylene)imino][6-[bis(2-hydroxyethyl)amino]-1,3,5-triazine-4,2-diyl]imino]]bis(benzene-1,4-disulphonate)</p>
Rylux BS	Fluorescent Brightener 49 406205		<p>Stilbene</p> <p>Disodium 4,4'-bis[(4-amino-6-anilino-1,3,5-triazin-2-yl)amino]stilbene-2,2'-disulphonate</p>
Rylux BSM	Fluorescent Brightener 251 40650	<p>Now known to be identical to C.I. Fluorescent Brightener 24</p> 	<p>Stilbene</p> <p>Tetrasodium 4,4'-bis[[4-[bis(2-hydroxyethyl)amino]-6-[(3-sulphonatophenyl)amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]stilbene-2,2'-disulphonate</p>

Příloha č. 10 Ilustrace barviv Rybacel a preparací Spoloxyl

Rybacel		Spoloxyl	
1	Rybacelová žluť D4G 150	19	Spoloxyllová žluť G
2	Rybacelová žluť D3R	20	Spoloxyllová červeň GL
3	Rybacelová oranž DS 200	21	Spoloxyllová červeň 2B
4	Rybacelový šarlat D4BN 130	22	Spoloxyllová modř G
5	Rybacelová červeň D3B 200	23	Spoloxyllová zeleň B
6	Rybacelová modř DLR 200	24	Spoloxyllová zeleň G
7	Rybacelová zeleň DLB	25	Spoloxyllová hněď RS
8	Rybacelová hněď D2G	26	Spoloxyllová čern GNS
9	Rybacelová hněď DBT		
10	Rybacelová čern DS		

Rybacel tekutý

11	Rybacelová žluť E-3GF liq.
12	Rybacelová žluť E-3GF 150 liq.
13	Rybacelová žluť D-3R liq.
14	Rybacelová oranž E-2RF liq.
15	Rybacelová červeň E-2GF liq.
16	Rybacelový tyrkys DLG liq.
17	Rybacelový tyrkys DRF liq.
18	Rybacelová modř DLR liq.

- Ilustrace jsou zobrazeny na papíru z bělené buničiny
- Rybacelová barviva jsou ilustrována v 1% vybarvení, kromě Rybacelové černi DS, která je v 5% vybarvení.
- Rybacelová tekutá barviva a Spoloxylly jsou ilustrovány ve 4% vybarvení

Příloha č. 10 Ilustrace barviv Rybacel a preparací Spoloxyl

