



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT

Nr. 153971

(51) Int. Cl.⁴ C 09 D 5/00, D 21 H 1/28

(21) Patensøknad nr. 760311

(22) Inngitt 30.01.76

(24) Løpedag 30.01.76

(41) Alment tilgjengelig fra 03.08.76

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 17.03.86

(30) Prioritet begjært 31.01.75, Storbritannia, nr. 4234/75.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **VANDIG STØPEBELEGNINGSBLANDING FOR
PAPIR ELLER KARTONG.**

(71)(73) Søker/Patenthaver **STAR PAPER LIMITED,**
Feniscowles, Blackburn,
Lancashire,
England.

(72) Oppfinner **RENE CHARLES BLAKEY, Wrea Green, Lancashire,**
ROBERT GORDON RIDDELL, Hoghton, Lancashire,
JOHN WHITTAKER, Darwen, Lancashire,
JOHN ALAN WILSON, Chadderton, Lancashire,
England.

(74) Fullmektig **Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll,**
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner **Norsk (NO) patent nr.139931 (D21H 1/28),**
BRD (DE) utl.skrift nr. 2406795 (D21H 1/28),
Svensk (SE) patent nr. 303925 (D21h 3/36),
376448 (D21h 1/28),
USA (US) patent nr. 3575707 (117-64),
3600215 (117-64).
H. Warson:"The Application of Synthetic Resin
Emulsions", Ernest Benn Limited, London 1972,
side 761-770 og 790-795.

Denne oppfinnelse angår en støpebelegningsblanding egnet for fremstilling av støpebelegg på papir eller kartong. Uttrykket "støpebelagt" er kjent innen papirindustrien og er karakterisert som et belegg som har uvanlig speilende refleksjon og glatthet, med andre ord en speillignende finish.

Som kjent inneholder mineralblandinger for støpebelegning en overveiende andel, minst 60 vekt-% på tørr basis, pigment og en mindre andel, mindre enn 40 vekt-% på tørr basis, av et organisk bindemiddel. Det har vært to generelle metoder til støping med slike blandinger. Den første er beskrevet i US-patent nr. 1 719 166, og i følge denne blir en papirbane belagt med en mineralblanding, og mens dette belegg fremdeles er vått og formbart, plasseres det i kontakt med en oppvarmet kromplettert sylinder og fjernes etter tørring. P.g.a. blandingens natur og den store vannmengde må støpesylindere ha temperatur under 100°C , f.eks. $80-90^{\circ}\text{C}$, og prosessen er nødvendigvis langsom, idet underlaget vanligvis belegges med en hastighet under 30 m/minutt, selv når det anvendes en stor og derfor kostbar støpesylinder, eksempelvis med diameter på 3,7 m.

I følge den andre metoden, som er beskrevet i US-patent nr. 2 919 205, ble prosessens produktivitet vesentlig forbedret ved gelering av den vandige støpeblanding etter at den var påført banen, men før den ble brakt i kontakt med støpesylindere. Gelering ga mange fordeler. Tykkelsen av det tørre belegg var således den samme som den opprinnelige våt-tykkelse, vann rant hurtigere av fra belegget fordi pigmentet ble holdt på plass i beleggmassen, og belegget var mer kohesivt sammenhengende og mindre klebende, slik at det hadde mindre tilbøyelighet til å klebe til støpesylindere. Forskjellige geleringsmåter er blitt foreslått, men den som vi har funnet mest tilfredsstillende, har innbefattet

153971

oppvarming av belegget med sikte på å aktivere en reaksjon, som i US-patent nr. 3 356 517. En typisk metode omfatter således påføring av det vandige belegg, tilstrekkelig oppvarming til å bevirke gelering og deretter pressing mot en støpesylinder ved høy temperatur, eksempelvis 120°C, hvor trykket vanligvis ble utøvet av en ettergivende valse. Den oppvarming som er nødvendig for å bevirke gelering er relativt liten, og skjønt den kan resultere i noen tørring, er produktet fremdeles vått når det støpes. Til tross for dette kan produktet på tilfredsstillende måte behandles ved eksempelvis en hastighet som er tre ganger så stor som for den første metode med en mindre støpesylinder.

Metoden omfattende gelering av belegget har imidlertid visse ulemper. For det første er bindemidlet i alminnelighet basert på kasein eller annet proteinbasert klebemiddel av høy kvalitet, og slike kan være av variabel kvalitet og ikke alltid lett tilgjengelig. For det annet er det ikke mulig å tørre det belagte underlag i større utstrekning før støpingen. Grunnen til dette er at tørring av det gelerte belegg resulterer i uoppløselighet, slik at selv når man fukter belegget før støpingen, vil resultatene ikke bli gode. Da man ikke kan tørre belegget i betydelig grad før støpingen, og da det er kommersielt ønskelig å bruke høye støpetemperaturer, utvikles et høyt damptrykk i banen under dennes passasje gjennom støpeåpningen, og hvis fiberbanen har liten porøsitet eller svak indre bindingsstyrke, så vil banen bli blåst fra hverandre idet den forlater støpeåpningen. På lignende måte vil eventuelle lokale tette områder i banen, som ikke er uvanlige selv i kvalitets-papir og -papp, resultere i lokal trykkstigning, hvilket kan resultere i dannelsen av blærer. En annen vanskelighet er tendensen til uensartet gelering med den følge at noen mineralaggregater ikke geleres ensartet eller geleres altfor meget eller altfor tidlig, slik at de ikke bindes godt inn i belegningssjiktet og har en tendens til å bli blåst eller skjøvet ut under støpingen, slik at det blir "groper" i overflaten.

Videre vil behovet for å lage en blanding som er i stand til å gelere, medføre restriksjoner vedrørende de materialer som kan anvendes i blandingen. Eksempelvis må de fleste gelerbare systemer som nå er i bruk, være sure, hvilket betyr at man ikke kan bruke alkaliske pigmenter, som f.eks. kalsiumkarbonat og

satin-hvitt, og det kan også være vanskelig å oppnå stabile dispersjoner av leirer under sure betingelser, idet lokal utfnocking kan finne sted, og dette vil gi groper i det støpte belegg.

Oppfinnelsen tar sikte på å unngå ulempene med systemer av gелeringstypen under bibeholdelse av muligheten for å oppnå et voluminøst porøst belegg og de fordeler som følger med dette. Spesielt tar oppfinnelsen sikte på å komme frem til et slikt system hvor bindemidlet for pigmentet er dannet av syntetiske polymerer istedenfor å være basert på kasein eller andre naturlig forekommende polymerer. Videre tar oppfinnelsen sikte på fremstilling av pigmenterte støpebelegg som er sammensatt av slike materialer at de kan påføres og støpes lett og hurtig til en meget høy finish uten vesentlige restriksjoner med hensyn til systemets pH eller pH for de bestanddeler som inngår i dette.

Det er allerede blitt foreslått å bruke syntetiske polymer-bindemidler i pigmenterte støpebelegg, men slike prosesser har generelt ikke tilveiebrakt en slik porøs voluminøs struktur som i det ovenfor beskrevne gelerte system. Eksempelvis er det i US-patent nr. 3 832 216 beskrevet en fremgangsmåte hvor en blanding av latekser omfattende mer enn 50% av en alkali-uoppløselig eller ikke-svellbar lateks og mindre enn 50% av en alkali-svellbar eller oppløselig lateks anvendes ved en sur pH. En rekke forskjellige polymerer foreslås som alkali-svellbare og alkali-ikke-svellbare latekser. I eksemplene er hovedbindemidlet en myk lateks, med det resultat at den erholdte struktur likevel ikke er så voluminøs som ønsket, og fremgangsmåten lider av den begrensning at den må utføres ved en sur pH, med det resultat at valget av belegningsingredienser er begrenset.

Oppfinnelsen angår en vandig støpebelegningsblanding egnet for fremstilling av et støpebelegg på papir eller kartong, inneholdende, pr. 100 vektdeler fast materiale, 60 - 95 vektdeler pigment og 5 - 40 vektdeler bindemiddel, hvorved fra 40 til 100% av bindemidlets tørrvekt utgjøres av en polymer med Tg-verdi fra 0 til 45°C og som foreligger i form av en lateks med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse mindre enn 0,5 µm, mens opptil 60% av tørrvekten av bindemidlet utgjøres av et supplerende bindemiddel som består av latekser med Tg under 0°C og latekser med Tg over 45°C, karakterisert ved at polymeren har en Tg-Tf på fra 5 til 25°C, og at bindemidlet utelukkende består av én eller flere syntetiske polymerer som ikke sveller eller oppløses i alkali.

Et støpebelegg kan fremstilles på et underlag ved at man påfører en slik blanding på underlaget, tørrer det belagte underlag slik at minst halvparten av vannet i blandingen fjernes, tilfører vann på beleggets overflate og støper belegget.

Tg er glasstemperaturen for den tørre polymer, målt ved en av de innarbeidede metoder så som differensialtermisk analyse, dilatometri eller måling av variasjoner i en styrkeegenskap med temperaturen. Tg er en fundamental egenskap ved polymere materialer.

Tf er filmdanningsstemperaturen for den polymerlateks som inkorporeres i støpebelegningsblanding. Den bestemmes ved at man måler den temperatur ved hvilken et lag av lateksen på et ikke-gjennomtrengelig underlag endres fra et pulveraktig materiale til en kontinuerlig film under standardiserte betingelser. For hydrofobe polymerer er Tg og Tf temmelig like, men molekylvekt og partikkelstørrelse kan påvirke Tf-verdien. For hydrofile polymerer vil imidlertid Tf-verdien være lavere enn Tg-verdien, da vann mykner polymeren. Tf påvirkes av bl.a. polymerens kjemiske konstitusjon, dens molekylvekt og dens partikkelstørrelse. Tf kan også påvirkes av faktorer som påvirker vannfjerningshastigheten, så som mengden og typen av eventuelle beskyttelseskolloider eller overflateaktive stoffer eller polare grupper i lateksen. Tf er fortrinnsvis hovedsakelig upåvirket av forandringer i pH, men hvis den påvirkes, så bør Tf måles ved eller nær den pH ved hvilken belegningsblanding skal anvendes.

Tf-verdier under 0°C kan registreres, men i praksis registreres ikke Tf-verdier under 0°C , og for oppfinnelsens formål anses polymeren å ha den spesifiserte Tg - Tf-forskjell hvis Tf er 0°C eller lavere, forutsatt at Tg er over 5°C .

De polymerer som anvendes i henhold til oppfinnelsen, er et snevert utvalg fra en gruppe som hensiktsmessig kan kalles "hydroplastiske polymerer", idet de er polymerer som kan plastiseres med vann. Det skal imidlertid understrekes at bare det snevre område av polymerer som faller innenfor den gitte definisjon, ligger innenfor oppfinnelsens ramme, og selv om en polymer kan være plastiserbar med vann, vil den ikke være tilfredsstillende

med mindre den oppfyller de ovenfor angitte definisjoner vedrørende T_g , $T_g - T_f$ og partikkelstørrelsen.

De polymerer som kan anvendes, kan - litt unøyaktig - beskrives som harde polymerer som plastiseres godt av vann. Ved den foretrukne anvendelsesmåte for polymerene ser det ut til at hårdheten av bindemiddelpartiklene resulterer i dannelse av en voluminøs struktur etter den første tørring, men den filmdannende temperatur og partikkelstørrelsen resulterer i at polymerpartiklene binder pigmentpartiklene til tross for polymerpartiklenes hårdhet. Etter fornyet fuktning av overflaten blir bindemiddelpartiklene på overflaten fuktet ved kontakt med vann, slik at pigmentpartiklene ved formningen praktisk talt øyeblikkelig, f.eks. i løpet av ca. 1/50 sekund, ordner seg langs formens overflate og i intim kontakt med denne. Belegget kleber til formens overflate inntil beleggets overflate tørker og bindemidlet hardner tilstrekkelig til å slippe overflaten på tilfredsstillende måte. Det adskilte produkt er da en kopi av formoverflatens speil-finish og har en finish typisk for støpebelagte produkter.

Hvis T_g er altfor høy, over 45°C , vil partiklenes evne til å binde belegget skikkelig og å tillate belegget å formes bli redusert, men hvis hårdheten er altfor lav, T_g under 0°C , vil partiklene være så myke at den ønskede voluminøse struktur ikke oppnås, slik at vannets fordampningshastighet gjennom det belagte underlag blir heller lav og man må gå langsommere fram for å sikre tilstrekkelig tørring og også for å sikre tilstrekkelig fuktning. Uten tilstrekkelig tørring kan vann bli innesluttet mellom den belagte overflate og støpesylindren og danne damplommer som kan redusere glansen i områdene ved lommene. Hvis beleggets porøsitet er så liten at fuktningen av overflatesjiktene blir utilstrekkelig, så vil det endelige støpeprodukt bli dårligere, fordi overflatesjiktene ikke vil være tilstrekkelig plastisert til at pigmentpartiklene legger seg best mulig langs formoverflaten.

For å vise hvordan beleggets absorpsjonsevne påvirkes av T_g , ble pigmenterte blandinger inneholdende bindemiddel av den konvensjonelle gelerbare kasein-type og også inneholdende forskjellige syntetiske polymerer med forskjellige T_g -verdier, anvendt ved støpebelegning. Absorpsjonsverdiene for det kaseinholdige produkt er i alminnelighet fra 0,1 til 0,2 enheter, mens verdien for en syntetisk polymer med T_g 32°C (eksempelvis en spesiell homopolymer

153971

av polyvinylacetat) er 0,15 enhet, verdien for en syntetisk polymer med T_g 5°C (eksempelvis en spesiell kopolymer av 80 enheter polyvinylacetat og 20 enheter butylakrylat) er 0,27 enhet, og verdien for en polymer med T_g 20°C (eksempelvis en kopolymer av 60 enheter polyvinylacetat og 40 enheter butylakrylat) er 0,6 enhet. Den anvendte prøvemethode omfatter påføring av en bestemt tykkelse av fargestoff på den støpte overflate, idet fargestoffet ble gitt en bestemt tid til å trenge inn før den fargestoffbelagte overflate ble brakt i kontakt med et glatt belagt papir under et bestemt trykk, og måling av den mengde vått fargestoff som ble overført til dette sistnevnte papir, ved tettheten av den overførte film av fargestoff. Alle betingelser ved prøvemethoden er standardisert, og metoden finner utstrakt anvendelse for bestemmelse av belagt papiers absorpsjonsevne, og jo høyere den erholdte tetthetsverdi er, desto lavere er absorpsjonsevnen.

Av dette vil det sees at en T_g -verdi på -20°C er altfor lav, mens verdier på $+5$ og $+32^{\circ}\text{C}$ er tilfredsstillende. Foretrukne T_g -verdier er under 35°C , de mest foretrukne verdier er mellom 5 og 35°C .

T_f er ofte fortrinnsvis fra 5 til 20°C , men i ethvert tilfelle er $T_g - T_f$ fortrinnsvis $10-20^{\circ}\text{C}$. Ved verdier for $T_g - T_f$ mellom 12 og 20°C kan fremgangsmåten i følge oppfinnelsen utføres ved de beste betingelser med hensyn til hastighet, dvs. at den mengde vann som opptas ved den fornyede fuktning, er den foretrukne mengde. Hvis forskjellen er større enn 20°C , så vil imidlertid den fornyede fuktning mykne belegget for sterkt, og opptaket og gjennomtrengningen av vannet økes, hvilket gjør det nødvendig å gjøre prosessen langsommere, slik at det blir mer tid til å fjerne overskudd av vann fra den sterkt hydrofile polymer. Hvis $T_g - T_f$ er lavere, f.eks. hvis T_g er 12°C , T_f er 5°C og $T_g - T_f$ er 7°C , reduseres plastiseringsvirkningen av den fornyede fuktning, og for å oppnå den ønskede formbarhet er det ønskelig å ha et høyere fuktighetsinnhold før den fornyede fuktning. Bruken av en mykere kopolymer har bare en liten kompenserende virkning på formbarheten, og selv om slike latekser kan anvendes, er de mindre egnet til å gi maksimal hastighet p.g.a. det økte tørre-behov som støpesylindringen må tilfredsstille, og også nødvendigheten av å redusere sylindertemperaturen p.g.a. nedsatt porøsitet i belegget.

Iallfall de fleste i handelen tilgjengelige polymerlatekser tilfredsstiller ikke den ovenfor angitte snevre definisjon, og de kan således ikke anvendes som hovedbestanddelen i bindemidlet i henhold til oppfinnelsen. Det foreligger imidlertid i handelen noen egnede bindemiddellatekser, og det er i hvert fall lett - når den nødvendige partikkelstørrelse, T_g og T_f først er fastlagt - å syntetisere en lateks som har disse egenskaper, ganske enkelt ved passende valg av de kjente variable ved lateksdannelse, f.eks. partikkelstørrelse, molekylvekt og reaksjonsbestanddeler, alt på i og for seg kjent måte.

De foretrukne polymerer til bruk i henhold til oppfinnelsen er emulsjonspolymerer av vinylestere av en karboksylsyre, særlig vinylacetat, -propionat og -kaproat og kopolymerer og terpolymerer av disse og 2-etylheksylakrylat, butylakrylat, "Versatic"-syre (handelsnavn for visse syntetiske fettsyrer), vinylklorid og lignende. Mengden av komonomer med vinylestere er i alminnelighet mindre enn 40% av polymervekten for oppnåelse av de spesifiserte egenskaper. Andre egnede polymerer er f.eks. kopolymerer av akrylsyre- og metakrylsyre-estere og også kopolymerer av disse estere og styren eller butadien. Det vil forstås at skjønt det her sies at eksempelvis polyvinylacetat-homopolymer foretrekkes til bruk i henhold til oppfinnelsen, så er det bare de polyvinylacetatpolymerer som har de angitte verdier for T_g , $T_g - T_f$ og partikkelstørrelse som kan anvendes.

Polymeren skal ikke inneholde så mange karboksylsyre- eller andre grupper at den er oppløselig eller meget godt svellbar i alkali, da slike polymerer ikke vil ha noen målbar T_f , ikke vil oppfylle de ovenfor angitte definisjoner, og vil være altfor sterkt hydrofile og vil ødelegge beleggets porøsitet. Mange polyvinylacetat- og andre polymerer inneholder faktisk små mengder karboksylsyre-grupper som gir emulsjonsstabilitet og forbedrer bindemidlets effektivitet, og hvis mengden er stor, f.eks. over 4% eller mer, vanligvis over 7%, vil dette gjøre polymerene alkali-løselige eller meget svellbare. De polymerer som anvendes i følge oppfinnelsen, inneholder vanligvis mindre enn 1% av disse grupper, og iallfall er mengden fortrinnsvis utilstrekkelig til at polymerene kan betegnes som alkali-svellbare.

Da polymerene innenfor vide grenser ikke er pH-ømfintlige, kan blandingen sammensettes og støpes under sure eller alkaliske

153971

betingelser uten noen følger for egenskapene. Eksempelvis kan blandingen ha en pH på 5-10. Man foretrekker i alminnelighet en pH over 7, fortrinnsvis 7-9, da dette medfører den beste forlikelighet med alle vanlige pigmenter og andre bestanddeler i belegget.

Skjønt den angitte polymer, eller en blanding av slike syntetiske polymerer, kan brukes som det eneste bindemiddel, er det ofte fordelaktig å tilsette andre polymerer som kan tjene som supplerende bindemidler. Disse andre polymerer kan foreligge i en mengde opp til 60%, slik at den angitte polymer utgjør 40-100% av hele bindemiddelmengden. Fortrinnsvis utgjør den minst 50% og vanligvis minst 60 eller 70% av hele bindemiddelmengden. Det foretrukne supplerende bindemiddel er en myk hydroplastisk polymer med en Tg-verdi normalt under 0°C. Det antas at den gunstige virkning av slike blandinger for det første er at det mykere materiale virker som et effektivt bindemiddel, men er ikke til stede i tilstrekkelige mengder til å ødelegge den tidligere omtalte porøse struktur. For det annet er de ved det trinn som omfatter fornyet fuktning, fremdeles et effektivt bindemiddel og sørger for tilstrekkelig styrke i belegget ved dette trinn, dvs. at de hindrer den opprivning av belegget som kan finne sted ved fornyet fuktning av de meget hydroplastiske bindemidler.

Da disse supplerende bindemidler er noe hydrofile, vil de for det tredje ikke vesentlig hindre den fornyede fuktning av den hydroplastiske hovedbestanddel, men samtidig oppviser de noen av de ønskelige egenskaper, idet de myknes av vann og således letter formningen, og de øker hårdheten ettersom vannet fjernes. Butadien-metylmetakrylat og noen styren-akrylsyre-kopolymerer er blitt funnet å være egende ko-bindemidler. Hvis imidlertid bare en liten andel av det supplerende bindemiddel, f.eks. mindre enn 20% av hele bindemiddelmengden, er påkrevet for opprettholdelse av beleggets styrke, så kan nær sagt hvilken som helst lateks anvendes, så som de meget anvendte styren-butadien-latekser.

Videre er det mulig å regulere beleggets egenskaper ved anvendelse av harde latekser med Tg-verdier over 45°C, f.eks. polystyren-latekser. Disse hårdere polymerer hjelper bare til å opprettholde den porøse struktur og bidrar ikke til binding av pigmentene.

Slike supplerende bindemidler skal ikke være alkali-ømfintlige. Således vil de normalt inneholde mindre enn

4% karboksylgrupper eller andre sure grupper som kan gjøre dem alkali-ømfintlige.

Spesielt foretrukne bindemiddelblandinger er blandinger av polyvinylacetat-homopolymer med de angitte verdier for Tg, Tg - Tf og partikkelstørrelse og, som mykere polymer, en butadien-metylmetakrylat-kopolymer eller en styren-akrylsyre-kopolymer.

I henhold til oppfinnelsen er mengden av pigment selv-sagt slik at bindemiddelpartiklene ikke danner en film. Noen partikler av lateksen kan agglomerere i noen grad, men fremdeles forbli i partikkelform. P.g.a. polymerens hårdhet vil partiklene ikke lett deformeres under tørringen, i motsetning til de fleste av de mer vanlig anvendte syntetiske polymerlatekser som brukes som bindemidler i mineralbelegg for papir. Dette er vist skjematisk på tegningens fig. 1a og 1b. Disse figurer viser et snitt gjennom en del av et belegg fremstilt i følge oppfinnelsen. Hvert snitt viser fire lag av pigment i bare to dimensjoner, men det vil forstås at det virkelige belegg i alminnelighet vil inneholde i størrelsesorden ett hundre lag av pigment.

Fig. 1a viser en polyvinylacetat-homopolymer med partikler 1 på 0,15 μm , hvilket tilsvarer tykkelsen av partikler 2 av høykvalitetsleire (kaolin), som er det pigment som oftest anvendes i mineralbelegg. Bindevirkningen av lateksen er i det vesentlige at den punktsveiser pigmentpartiklene sammen. Fig. 1b viser virkningen av en syntetisk polymerlateks som har en mer vanlig Tg-verdi, dvs. at den er langt mykere. Partiklenes mykhet gjør at de flyter og danner en film 3 mellom pigmentpartiklene. Disse partiklers mobilitet gjør dem mer effektive som bindemidler, men samtidig er det også klart at denne effektivitet skaper et tett lag av belegg som mangler den gjennomtrengelighet som hardere polymerer har, f.eks. polyvinylacetat som illustrert på fig. 1a. Ved å bruke en hard polymer oppnår man således en mer voluminøs og porøs struktur og således også de fordeler som kan oppnås med et gelert belegg som diskutert ovenfor, uten ulempene, så som manglende evne til tørring før støping og restriksjoner med hensyn til blandingens bestanddeler.

Den binding ved punktkontakt som er vist på fig. 1a, legger også restriksjoner på partikkelstørrelsen av polymerlateksene som kan anvendes i følge oppfinnelsen. En fordobling av partikkelstørrelsen medfører at volumet av en partikkel økes

153971

åtte ganger, og for en gitt vekt-tilsetning av bindemiddel vil således antall partikler reduseres til en åttedel. Man finner således at bruken av en hard polymer med en T_g på ca. $+30^{\circ}\text{C}$ i en mengde på 15 vektdeler polymer til 100 vektdeler pigment vil gi tilstrekkelig belegg-styrke når partiklenes gjennomsnittsdiameter er mindre enn $0,25\text{ }\mu\text{m}$, men styrken kan være mindre tilfredsstillende når den gjennomsnittlige partikkeldiameter er ca. $0,35\text{ }\mu\text{m}$. Større partiklers manglende bindekraft kan kompenseres ved at mengden av bindemiddel økes, skjønt dette er en uøkonomisk løsning, og også ved tilsetning av supplerende bindemidler, som beskrevet nedenfor, men hvis altfor meget supplerende bindemiddel anvendes, vil beleggets hydroplastisitet avta. Den foretrukne partikkelstørrelse for det hydroplastiske hovedbindemiddel er derfor en gjennomsnittlig diameter under $0,3\text{ }\mu\text{m}$ når polymerens T_g -verdi er ved den øvre grense på 45°C , og under $0,5\text{ }\mu\text{m}$ når T_g -verdien nærmer seg den nedre foretrukne grense på 0°C , mens de foretrukne maksimale partikkelstørrelser ved midlere T_g -verdier lett lar seg bestemme, eksempelvis ved interpolering.

Tørrvekten av den definerte polymer, pr. 100 deler pigment på tørr basis, er fortrinnsvis minst 5 deler, men vanligvis under 20 deler. Foretrukne mengder er 8-16 vektdeler, basert på tørrvekten, av den spesifiserte polymer pr. 100 vektdeler pigment.

Andelen av pigment i forhold til bindemiddel er i allminnelighet innenfor konvensjonelle områder, f.eks. 60-95 deler pigment pr. 100 deler blanding på tørr basis, idet resten er bindemiddel, og fortrinnsvis anvendes 80-95 deler pigment. Blandingen påføres som en vandig blanding og inneholder vanligvis 50-120 deler vann pr. 100 deler bindemiddel og pigment på vektbasis. Små mengder antiskum-midler, viskositetsmodifiserende midler, fargestoffer og andre kjemiske hjelpestoffer kan tilsettes belegningsblandingen etter ønske. Belegningsblandingen kan inneholde hvilke som helst av de kommersielt tilgjengelige pigmenter som anvendes i mineralbelegningsblandinger forutsatt at de vanlige forholdsregler, som er kjent for fagfolk på området, med hensyn til dispergering og forlikelighet iakttas. Pigmentene innbefatter leirjordsarter, kalsiumkarbonater, hydratisert aluminiumoksyd, satinhvitt, polymere pigmenter og fargede pigmenter.

Underlaget som belegges med blandingen er

fibrøst, dvs. papir eller papp. Fibrene i underlaget kan være av syntetisk polymert materiale, men inneholder fortrinnsvis cellulosefibre.

Et apparat for utførelse av oppfinnelsen er vist på fig. 2. En kontinuerlig bane av papir eller papp 11 rulles ut og belegges ved hjelp av en passende belegningsinnretning 12. En luft-kniv er vist, men da belegningsblandingens reologiske egenskaper og innholdet av faste stoffer lett kan modifiseres, kan påføringen skje på andre måter, så som ved bruk av slepekniv, glattevals eller utmatningsstang. De eneste kriterier for valg av belegningsinnretning er at den må kunne påføre et jevnt lag av belegningsmateriale med den ønskede tørr-vekt, eksempelvis mellom 15 og 30 g/m². Den belegg-vekt som anvendes i henhold til oppfinnelsen, retter seg etter kvaliteten av utgangsmaterialet og må være tilstrekkelig til å dekke fibrene fullstendig. I praksis finner man at mellom 20 og 25 g/m² tørt belegg er tilfredsstillende for de fleste utgangsmaterialer. Fra belegningsinnretningen føres banen til en tørkeseksjon 13. P.g.a. beleggets høye porøsitet er tørrehastigheten ikke særlig utslagsgivende, hvilket i sin tur tillater anvendelse av de fleste tørremetoder. Hvis infrarød oppvarmning anvendes, bør dette ikke skje ved altfor høy temperatur, og oppvarmningen bør pågå i tilstrekkelig lang tid til at den ønskede grad av fordampning oppnås, men fortrinnsvis anvendes en varmeovn eller lignende.

Oppvarmningen må pågå inntil minst halvparten og fortrinnsvis minst 3/4 av det tilsatte vann er avdrevet. Det vann som tilføres banen, er vanligvis av størrelsesorden 3-8 vekt-% av det belagte underlag. Det man tar sikte på med tørretrinnet er at det belagte underlag etter tørringen og før formningen skal ha et vanninnhold som ligger nær underlagets likevekts-vanninnhold, dvs. det vanninnhold som er i likevekt med en atmosfære med en relativ fuktighet på 45-55%. Det belagte underlag har etter tørringen fortrinnsvis et vanninnhold på høyst 2%, fortrinnsvis ikke over 1%, over likevekts-vanninnholdet, og aller helst har det et vanninnhold tilsvarende likevektsinnholdet. Den mengde vann som er tilbake i det belagte underlag, påvirkes av beleggets hydroplastisitet, som allerede nevnt.

Etter at underlaget er tørret til denne grad, vil underlagets fuktighet ikke være tilstrekkelig for formningen, slik at beleggets overflate må fuktes før formningen.

Den mengde vann som tilsettes er alltid liten, f.eks. 0,2-2%, fortrinnsvis 0,5-1,5%, vanligvis ca. 1%, basert på vekten av produktet. Det kan tilsettes til beleggets overflate på hvilken som helst bekvem måte, f.eks. ved hjelp av spredere 4 eller ved dannelsen av en vanndam i den dal eller forsenkning som den belagte bane og støpesylindren 7 danner, idet tilførselen av vann reguleres gjennom en perforert mateledning 5. Plasseringen av spredene og dybden av dammen kan reguleres i overensstemmelse med hastigheten. Det er selvsagt i og for seg kjent å bruke en dam av kokende vann i støpeåpningen før formningen, men betingelsene er vanligvis slik at dette gir et meget vått belegg. Hvis det ved den foreliggende fremgangsmåte anvendes en slik dam, må den reguleres slik at bare meget små mengder vann vil tas opp, og fortrinnsvis anvendes spredere eller andre innretninger til påføring av belegget.

Den behandlede bane blir så formet, eksempelvis i en støpevalsespalte, som kan ha en i og for seg kjent utformning og anvendelsesmåte. Således kan banen føres gjennom en klemmeanordning dannet av en ettergivende valse og en høy-polert, normalt kromplettert støpesylinder 7. Trykket er høyt, eksempelvis over 10 kg/cm^2 og vanligvis innen området $35-70 \text{ kg/cm}^2$ og er tilstrekkelig til å forme overflaten uten permanent å redusere tykkelsen og stivheten av underlaget. Samtidig er trykket også tilstrekkelig til å holde belegget i kontakt med støpesylindren mens overflatefuktigheten drives gjennom den porøse beleggstuktur og inn i underlaget. Støpesylindrens diameter og dens temperatur står i forhold til hastigheten, og en sylinder med en diameter på 1,22 m som anvendes ved en arbeidstemperatur på $120-130^\circ\text{C}$, er egnet for hastigheter på 60-75 m/minutt. Sylindertemperaturer på $100-150^\circ\text{C}$ kan passende anvendes. Når belegget er tørret på ny ved intim kontakt med støpesylindren, vil det lett slippe eller løsne og taes av via en valse 8 og rulles opp ved 9. Forskjellige kjente metoder til regulering av vanninnholdet eller bøyningen (curl) kan skytes inn mellom punktene 8 og 9, og dessuten kan banen mates direkte fra 8 til et apparat for oppdeling av banen til plater/ark.

Det er selvsagt nødvendig at bindemidlet under formningen er i intim kontakt med støpesylindren for oppnåelse av en finish tilsvarende sylindrens, men det skal ikke klebe altfor

sterkt. I henhold til den foreliggende oppfinnelse vil imidlertid valget av den angitte hydroplastiske polymer redusere klebetendensen. Videre er denne polymer klebrig etter plastisering med vann på den ovenfor beskrevne måte, slik at den hefter godt til sylindere til å begynne med, men etterhvert som vannet fjernes vil klebrigheten avta. Et av kriteriene som benyttes ved valget av supplerende bindemidler til bruk i henhold til oppfinnelsen er at de bør ha lav klebrighet ved de temperaturer som anvendes. Blandingen i følge oppfinnelsen har derfor iboende gode slipp-egenskaper, men samtidig meget god adhesjon til den krompletterte støpesylinder under formningen når overflatesjiktet er i våt tilstand. I praksis kan man imidlertid noen ganger støte på omstendigheter hvor mindre problemer gjør seg gjeldende p.g.a. dårlig eller utilfredsstillende slipp, f.eks. ujevn påføring av belegget eller anvendelse av støpetemperaturer nær 150°C for oppnåelse av hastighet. Under slike omstendigheter som nevnt, er det blitt funnet at tilsetning av en liten mengde av et slippmiddel til det vann som anvendes for den fornyede fuktning, gir tilfredsstillende kontroll med slipp-problemene.

En lang rekke forskjellige slippmidler kan anvendes for dette formål. De må selvsagt være stabile i kokende vann. Typiske er emulsjoner av polyetylen, forskjellige voksarter, metallstearater og keten-dimer såvel som overflateaktive stoffer basert på fettsyrer og sulfonerte oljer. Mengden må vanligvis være minst 0,02 deler på tørr basis pr. 100 deler vann ved den fornyede fuktning. Hvis mengden er altfor stor, kan det oppstå vanskeligheter ved trykking på den endelige overflate, men man har generelt funnet at det er tilfredsstillende å bruke mengder opp til 0,15 deler pr. 100 deler vann. Eksempelvis og typisk kan det anvendes 0,04 deler av en emulsjon av oksydert polyetylen med lav molekylvekt.

I tillegg til de fordeler at fremgangsmåten er en høyhastighetsprosess, som eksempelvis kan utføres med en hastighet på 30 og vanligvis over 50 m/minutt, under oppnåelse av et meget tilfredsstillende støpebelagt produkt, har fremgangsmåten også den fordel at proseshastigheten er forenlig med bruken av mange pappmaksiner, og det apparat som anvendes ved fremgangsmåten i følge oppfinnelsen, kan således direkte anvendes i forbindelse med papp- eller papirfremstillingsmaskiner, hvorved arbeidskostnadene kan reduseres. Likeledes kan betydelige driftsbesparelser

153971

oppnås ved at underlaget belegges og tørres i en papir- eller pappfremstillingsmaskin, hvorved man kan sløyfe belegningsenheten (2) og tørreseksjonen (3) på fig. 2. Lignende besparelser kan også oppnås ved at underlaget belegges i en belegningsinnretning med høy hastighet som da kan betjene flere støpeenheter.

De følgende eksempler vil ytterligere belyse oppfinnelsen.

EKSEMPEL 1

100 vektdeler (på tørr basis) av en engelsk belegningsleire ble under anvendelse av stor skjærkraft blandet med 43 deler vann, 0,2 del tetranatriumpyrofosfat, 0,1 del natriumpolyakrylat og 0,2 del natriumkarbonat, hvorved det ble dannet en ensartet dispersjon av pigmentet.

Oppslemningen av leire ble fortynnet til 60 vekt-% faste stoffer før tilsetning av 0,3 del tributoksyetylfosfat (som en vandig emulsjon) som antiskum-middel, hvorefter det ble tilsett 10 deler (på tørr basis) vinylacetat-homopolymer-lateks med en $T_g = 32^{\circ}\text{C}$ og $T_f = 18^{\circ}\text{C}$ og en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på $0,17\ \mu\text{m}$, samt 5 deler (på tørr basis) av en butadien-metylmetakrylat-kopolymer inneholdende 40% butadien-1,3-enheter og 60% metylmetakrylat-enheter og med en T_g på -11°C . Vinylacetatpolymeren var en spesielt fremstilt polyvinylacetat-homopolymer uten syregrupper, for å vise at lateksens evne til å formes ikke er avhengig av at den reagerer på alkali.

Blandingen ble fortynnet til en viskositet på 360 centipoise målt ved skjærkraftsforhold tilsvarende $30\ \text{sek}^{-1}$ og ved en temperatur på 20°C , på hvilket tidspunkt belegget hadde et faststoffinnhold på 48,1 vekt-% og en pH på 8,4.

Belegget ble anvendt i et apparat som beskrevet ovenfor og vist på fig. 2, og et underlag av papp som veide $195\ \text{g/m}^2$ ble ved hjelp av luft-kniven påført et belegg som på tørr basis veide $22\ \text{g/m}^2$. Den belagte bane ble tørret ved hjelp av infrarøde stråler (gassfyrte apparater) til et vanninnhold på 6 vekt-% av hele produktet. Banen ble så ført gjennom en formeåpning dannet av en gummibelagt valse med 0,75 m diameter og en kromplettert sylinder med 1,22 m diameter. Dalen eller forsenkningen i formeinnretningen inneholdt en dam av kokende vann med en største dybde på 1,5 cm, og som man visste ville gi et vannopptak på ca. 1% ved en driftshastighet på 60 m/minutt. Det anvendte vann inneholdt 0,08 del (tørr basis) av en emulsjon av oksydert polyetylen

pr. 100 deler vann. Den belagte overflate ble presset mot støpesylindere med et trykk på 46 kg/cm^2 , og sylindertemperaturen ble holdt ved 125°C . Banen slapp sylindere på fullt tilfredsstillende måte etter 180° kontakt, og det ble oppnådd et glatt produkt med en glans på 90% målt ved en vinkel på 75° med vertikallplanet. Produktets egenskaper lignet i alle henseende egenskapene hos støpebelagt papp fremstilt på kjent måte av gelerte belegg.

EKSEMPEL 2

Prosessens allsidighet illustreres av følgende: Belegningsmaterialet i eksempel 1 ble fortynnet til 43,0 % faste stoffer, som ga en viskositet på 150 centipoise målt ved en blande-hastighet på 30 sek^{-1} og en temperatur på 20°C . Det ble så påført på et underlag av samme type under anvendelse av en luftkniv-belegningsinnretning som ble anvendt ved en hastighet på 280 m/min, og den belagtebane ble tørret til et vanninnhold på 7 vekt-% ved hjelp av varm luft. Den belagte bane ble så overført til støpemaskinen og belegnings- og tørreseksjonene omgått.

Alle andre betingelser var som i eksempel 1, med unntagelse av at nivået av kokende vann i støpeåpningen ble øket til ca. 2 cm og maskinen drevet ved en hastighet på 70 m/min. Produktet var praktisk talt identisk med det man fikk i eksempel 1 og hadde en glans på 88 % målt ved en vinkel på 75° .

EKSEMPEL 3

Betingelsene i eksempel 1 ble anvendt påny med unntagelse av at det istedenfor 10 deler engelsk leire ble anvendt en ekvivalent vektmenge av en polystyrenlateks med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på $0,5 \mu\text{m}$ i diameter. Dette materiale er ikke filmdannende og virker som et pigment og ble anvendt for å øke volumet av belegget.

Det erholdte produkt hadde en noe øket glans på 92 % ved en vinkel på 75° , mens de øvrige egenskaper var som for produktet i eksempel 1.

EKSEMPEL 4

80 vektdeler (tørr basis) engelsk belegningsleire fremstilt som beskrevet i eksempel 1, ble blandet med 20 deler (tørr basis) av et i handelen tilgjengelig dispergert og stabilisert

153971

16

satinhvitt-pigment.

Til denne pigmentblanding ble det tilsatt 0,5 deler oktylalkohol som antiskum-middel fulgt av 8 deler (tørr basis) vinylacetat-homopolymer-lateks med en $T_g = 32^{\circ}\text{C}$ og $T_f = 18^{\circ}\text{C}$ og en partikkelstørrelse på $0,2\text{ }\mu\text{m}$ og 8 deler (tørr basis) butadien-metylmetakrylat-kopolymer-lateks med en $T_g = 11^{\circ}\text{C}$. Blandingen ble fortynnet til en viskositet på 300 centipoise målt ved en blande-hastighet på 30 sek^{-1} og en temperatur på 20°C . Innholdet av faste stoffer var på tørr basis 43 vekt-% og pH 9,1.

Under anvendelse av det samme utstyr som i eksempel 1 ble et belegg som veide 24 g/m^2 , påført på et papirunderlag som veide 90 g/m^2 , og deretter tørret til et samlet vanninnhold på 5 %. Det ble anvendt en kokende dam, 2 cm dyp, og polyetylen-slipp-midlet ble anvendt i en mengde på 0,03 del polymer (tørr basis) pr. 100 deler vann. Hastigheten var 70 m/min , og støpestylin-derens temperatur ble holdt ved 130°C . Produktet viste gode slipp-egenskaper og hadde en glans på 92 % målt ved en vinkel på 75° .

EKSEMPEL 5

Det i eksempel 4 anvendte satinhvitt ble erstattet med naturlig kalsiumkarbonat som var malt i vann inntil 90 % av partiklene var mindre enn $2\text{ }\mu\text{m}$. Antiskum-midlet var av samme type og mengde som i eksempel 4, men det ble anvendt 12 deler (tørr basis) av polyvinylacetat-lateksen i eksempel 4 sammen med 4 deler (tørr basis) av butadien-metylmetakrylat. Blandingen ble fortynnet til en viskositet på 350 centipoise målt ved en blande-hastighet på 30 sek^{-1} og en temperatur på 20°C . Innholdet av faste stoffer var 49 vekt-% og pH 8,5.

Fremstillingsbetingelsene var som i eksempel 4, og det resulterende produkt hadde en glans på 88 % målt ved en vinkel på 75° .

EKSEMPEL 6

Fremgangsmåten i eksempel 1 ble gjentatt med unntagelse av at det anvendte PVA var PVA solgt under handelsnavnet "National 125-1104". Det er en kopolymer av polyvinylacetat og en polar monomer hvor mengden av sistnevnte er utilstrekkelig til å gi noen merkbar alkalirespons. Det har $T_g = +31^{\circ}\text{C}$, $T_f = +14^{\circ}\text{C}$ og partikkelstørrelse $0,15\text{ }\mu\text{m}$.

Butadien-metylmetakrylat-lateksen selges under handelsnavnet "Butakon ML577/1". De erholdte resultater var hovedsakelig som i eksempel 1.

Fremgangsmåten ifølge eksempel 1 ble gjentatt med unntagelse av at PVA ble erstattet med en lateks av en kopolymer av 80 enheter vinylacetat og 20 enheter butylakrylat med en Tg på $+5^{\circ}\text{C}$ og en Tf under 0°C og en partikkelstørrelse på $0,17\text{ }\mu\text{m}$. Belegget og formningsbetingelsene var de samme som i eksempel 1 med unntagelse av at det belagte underlag ble tørret til et vanninnhold på 9 %, det beregnede vannopptak var 0,5 %, og hastigheten ble nedsatt til 50 m/min. Det ble oppnådd en glans på 89 %.

Lignende resultater som dem man oppnådde i eksempelvis eksempel 1, kan oppnås ved at man gjentar fremgangsmåten i eksempel 1, men anvender - istedenfor den angitte PVA, en polymer som har de samme eller lignende verdier for Tg, Tf og partikkelstørrelse, og som eksempelvis er en kopolymer av vinylacetat med vinylklorid, vinylacetat med 2-etylheksylakrylat og butylakrylat, vinylacetat med "Versatic"-syre og vinylklorid, en vinylpropionat-homopolymer, en metylakrylat-polymer eller kopolymer av metylmetakrylat med styren eller butadien.

P a t e n t k r a v :

1. Vandig støpebelegningsblanding egnet for fremstilling av et støpebelegg på papir eller kartong, inneholdende, pr. 100 vektdeler fast materiale, 60 - 95 vektdeler pigment og 5 - 40 vektdeler bindemiddel, hvorved fra 40 til 100 % av bindemidlets tørrvekt utgjøres av en polymer med Tg-verdi fra 0 til 45°C og som foreligger i form av en lateks med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse mindre enn $0,5\text{ }\mu\text{m}$, mens opp til 60 % av tørrvekten av bindemidlet utgjøres av et supplerende bindemiddel som består av latekser med Tg under 0°C og latekser med Tg over 45°C , k a r a k t e r i s e r t v e d a t polymeren har en Tg-Tf på fra 5 til 25°C , og at bindemidlet utelukkende består av én eller flere syntetiske polymerer som ikke sveller eller oppløses i alkali.

2. Støpebelegningsblanding ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t Tg-Tf er $10 - 20^{\circ}\text{C}$.

Fig. 1a.

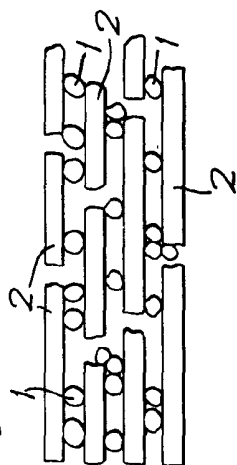


Fig. 1b.

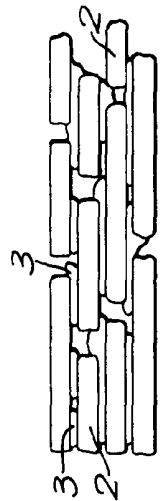


Fig. 2.

