



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 65077

C (45) Patentti ajankohdalla 12.13.1984
Patent meddelat

(51) Kv.kl.³/Int.Cl.³ C 09 C 3/10, D 21 H 3/78

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	753099
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	05.11.75
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	05.11.75
(41) Tulnut julkiseksi — Blivit offentlig	16.05.76
(44) Nähtävölkäpanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.11.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	15.11.74
Iso-Britannia-Storbritannien(GB)	49657/74

- (71) The Associated Portland Cement Manufacturers Limited, Portland House, Stag Place, London SW1E 5BJ, Iso-Britannia-Storbritannien(GB)
- (72) Leslie Edward Shiel, Gravesend, Kent, Iso-Britannia-Storbritannien(GB)
- (74) Berggren Oy Ab
- (54) Täyteaineseoksia paperin valmistusta varten -
Fyllmedelskompositioner för tillverkning av papper

Esillä oleva keksintö koskee täyteaineina paperin valmistuksessa käytettäväksi tarkoitettuja seoksia, jotka sisältävät pigmentti-komponentin, kuten savea, litoponia, bariumsulfaattia, titaanipigmenttejä, talkkia ja kiiltovalkoista (satin white), tai kalsiumkarbonaattia, esimerkiksi liitujauhetta, sekä tärkkelysfosfaattia ja retention apuainetta. Tällaiset mineraali-täyteaineet sisällytetään paperimassaan erilaisten paperityyppien valmistusta varten. Täyteainemäärän suhteen selluloosamäärään suurenessa saadun paperin läpinäkyvyyttä parane, mutta sen lujuusominaisuudet pyrkivät huononemaan, ja lisäksi täyteaineet pyrkivät häviämään muodostetusta määrästä paperirainasta valutetun veden mukana, niin että on tavallista lisätä nk. pidätystä edistäviä aineita. Nämä ovat normaalisti suurimolekyyllisiä polymeerejä, joilla on taipumus höytelöidä yhteen täyteainehiukkaset ja selluloosakuidut.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on saada aikaan täyteaineseos, jolla on entistä parempi kyky höytelöityä kuiduille ja joka tekee mahdolliseksi saavuttaa entistä suurempia täyteaine- eli pigmenttipitoisuuksia paperissa lujuus-, optisten ym. ominaisuuksien kärsimättä.

Keksintöä voidaan soveltaa paitsi tavanomaisten liimausjärjestelmien yhteydessä, joissa käytetään alunaa, myös alkalisisissä ja neutraaleissa liimausjärjestelmissä.

Liitujauheiden tapauksessa on esiintynyt suurta kiinnostusta niiden käyttömahdollisuuteen täyteaineena paperin valmistuksessa, niiden halvan hinnan ja helpon saatavissaolon johdosta. Eräänä tekijänä, joka on tehnyt nämä liitujauhe-täyteaineet kelpaamattomiksi happamisjärjestelmissä, on kuitenkin ollut niiden alttius hapon haitalliseen vaikutukseen, tavallisesti tuloksena paperintekijän alunan käytöstä, josta seurauksena on liimausasteen aleneminen ja monia muita haitallisia sivuvaikutuksia.

Tästä syystä on ehdotettu monia menetelmiä tähän tarkoitukseen käytettyjen liitujauheiden suojelemiseksi käsittelemällä niitä orgaanisilla aineilla, jotka jossakin määrin pystyvät estämään hapon vaikutusta liitujauheeseen paperinvalmistusprosessin aikana. Monia orgaanisia aineita on ehdotettu tätä tarkoitusta varten, muun muassa tärkkelyksiä, alginaatteja ja vesiliukoisia polyakrylaatteja. Brittiläisessä patenttijulkaisussa 11555/73 on selitetty tärkkelysten, vesiliukoisten aluminaattien ja polyakrylaattien synergistinen vaikutus liitujauheelle paperijärjestelmässä käyttöä varten aikaansaadun suojauksen asteeseen.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on lisäksi saada aikaan täyteaineseos, joka sisältää hapon vaikutukselta suojattua pigmenttiä, joka on halvempaa sen käytön vaatimiin työ- ja pääomakustannuksiin nähden kuin tähän mennessä käytetyt pigmentit.

Edelleen keksinnön tarkoituksena on saada aikaan uudenlainen ja entistä parempi pigmentistä ja sen pidätystä edistävästä aineesta koostuva täyteaineseos.

Nyt on yllättäen todettu, että määrätty tärkkelysfosfaatit voivat parantaa sellaisten pigmenttien kuin liitujauheiden, jotka muuten ovat alttiita hapon vaikutukselle, hapon kestäkykyä, ja että eräillä seoksilla, jotka sisältävät tärkkelysfosfaatteja ja pigmenttejä, on paperinvalmistuksessa edulliset, entistä paremmat liukoisuus- ja höytelöitymisominaisuudet.

Eräitä tärkkelysfosfaatteja on tähän mennessä käytetty paperiteollisuudessa pääasiassa paperin päällystyssovellutuksissa veteen liukenevattomien päällysteiden aikaansaamiseen, mutta pienessä määrin myös märkäpään lisäaineena lujuuden, vahan tartunnan ja täyteaineen pidätyksen parantamiseksi (Paper Trade J. 145, n:o 28, 48, 51 (1961)). Niitä on sovellettu myös paperinvalmistukseen tärkkelyksen sijasta ja yhdessä happamiin systeemeihin sopivien pigmenttien kuten esimerkiksi titaanidioksidin kanssa (US-patenttijulkaisu 3 132 066).

Esillä olevan keksinnön mukaan saadaan aikaan paperissa käytettävä täyteaineseos, joka sisältää pigmenttiä, tärkkelysfosfaattia, ja orgaanista, polymeerista pidätyksen apuainetta ja jossa tärkkelysfosfaatti on vesiliukoinen, fosforihapon tai sen suolan monoesteri tai diesteri ja jonka substituutioaste on vähintään 0,002 sidottuna fosforina ilmaistuna, ja että koostumuksessa on tärkkelysfosfaatin ja orgaanisen polymeerisen retentioapuaineen yhteispaino, kiintoaineena laskettuna, 0,1 % pigmentin painosta ja orgaaninen polymeerinen pidätysapuaine edustaa 0,1-25 %, kiintoaineena laskettuna, tärkkelysfosfaatin ja pidätysapuaineen yhteispainosta.

Seosta käytetään sellaisenaan paperin valmistuksessa, so. seoksen ainesosat yhdistetään seokseksi, ja mieluummin vesidispersioksi, ennen kuin se lisätään paperikuituja sisältävään väliaineeseen.

Tärkkelysfosfaatteja on selitetty esimerkiksi teoksessa "Strach: Chemistry and Technology", Volume 3, Academic Press, 1967, Ch.XIV, ja yleisesti sanottuna ne ovat fosforin happojen tärkkelysestereitä ja käsittävät myös näiden estereiden metallisuolat, kuten fosforihapon tärkkelys-monoestereiden dikaliumsuolat, jotka on saatu käyttämällä vesiliukoisia metallifosfaatteja tärkkelysestereiden valmistuksessa.

Esillä olevan keksinnön yhteydessä kyseeseen tulevat tärkkelysfosfaatit ovat hapon monoestereitä ja diestereitä ja ovat vesiliukoisia, ja ne fosforin hapot, joista ne on johdettu, ovat yleensä mutta ei yksinomaan ortofosfori-, pyrofosfori- ja tripolyfosforihapot. Mitä tahansa tärkkelystä, raakana tai modifioituna tai johdosmuodossa, hyytelömaisessä tai rakeisessa tilassa, voidaan käyttää tärkkelysfosfaatin valmistukseen, raakojen tärkkelysten lisäksi esimerkiksi laihoja keittotärkkelyksiä, dekstriinejä ja tärkkelysjohdoksia, kuten muitakin eettereitä ja estereitä kuin fosfaatteja, kunhan niissä on vähintään yksi vapaa hydroksyyli-ryhmä. Tärkkelystyyppi ei ole rajoitettu; esimerkiksi sopivat viljatärkkelykset kuten maissitärkkelys.

Ensisijaisesti sopivien tärkkelysfosfaattien substituutioaste (DS) on 0,002 - 1,0 sidottuna fosforina, jolloin korkeammat DS-arvot ovat sopivimpia vesiliukoisuuden ja sen suojausasteen kannalta, jonka ne pystyvät antamaan hapolle herkälle täyteaineelle eli pigmentille. DS on määritelmän mukaan fosforin paino näytteessä prosentteina, jaettuna fosforin painolla prosentteina (12,8) tärkkelysfosfaatissa, jonka DS on 1,0. Tärkkelysfosfaatteja voidaan käyttää yksinään tai yhdessä tärkkelysten, esimerkiksi anionisten, kationisten tai holanteritärkkelysten, tai muiden polymeerien kanssa.

Orgaaninen polymeerinen pidätys-apuaine on sellaisenaan tunnettua tyyppiä, ja erityisen sopivia ovat polyakryyliamidi- tai polyamidityyppiset aineet. Käytetyillä pidätys-apuaineilla on se vaikutus, että ne tekevät täyteaineseoksen höytelöityväksi. On todettu, että tärkkelysfosfaatin ja pidätys-apuaineen välillä on jossakin määrin keskinäistä vaikutusta, mitä tulee niiden substantiivisuuteen paperikuituihin nähden.

Täyteaineseoksen pigmenttikomponentti sisällytetään seokseen siinä tilassa, esimerkiksi hiukkaskokoon nähden, ja sillä tavalla, joka on normaali paperin valmistuksen yhteydessä tunnetussa tekniikassa. Seoksen kolme olennaista ainesosaa, olkootpa ne jo liuotettuina tai dispergoituina veteen tai ei, saatetaan yhteen siinä muodossaan ja lisätään paperinvalmistusmassaan täyteaineena sellaisin määrin, että paperiin saadaan haluttu täyteainepitoisuus.

Tärkkelysfosfaatin ynnä orgaanisen polymeerisen pidätys-apuaineen yhteismäärä kiintoaineena laskettuna on 0,1 - 20 %, mieluummin 2 - 10 paino-% pigmenttikomponentista. Orgaanista polymeerista pidätys-apuainetta on kiintoaineena laskettuna mieluummin 0,1 - 25 % tärkkelysfosfaatin ja pidätys-apuaineen yhteispainosta.

Pigmenttien haponkestävyys tässä yhteydessä voidaan määrittää seuraavalla menetelmällä. 480 g tislattua vettä pannaan 600 ml dekanterilasiin, ja 22,5 ml 5 % alunaliuosta lisätään byretistä. Liuokseen pannaan pH-elektrodi ja liuosta hämmennetään jatkuvasti. 10 g 35 % kiintoainetta sisältävää testattavan pigmentin lietettä punnitaan matalaan astiaan. Alunan vesiliuoksen alku-pH merkitään muistiin pH_0 :na ja liete kaadetaan sitten dekanterilasiin ja matala-astia huuhdellaan 10 ml:lla tislattua vettä. pH-arvo, pH_t , merkitään muistiin 15 sekunnin väliajoin, ja pH_t/pH_0 merkitään ajan funktiona;

mitä pienempi pH:n suurenemisnopeus on, sitä parempi on näytteen haponkestävyys.

Liitujauheiden, joita oli käsitelty lisäämällä niihin keksinnön mukaisesti tärkkelysfosfaattia ja pidätysapuainepolymeeria, haponkestävyys määritettiin edellä selitetyllä menetelmällä, ja tulokset osoittivat, että näin suojatun liitujauheen pH:n suurenemisnopeus oli samanlainen, ellei parempikin kuin jauheiden, joita oli käsitelty ennestään tunnetuilla suoja-aineilla kuten tärkkelysten ja alginaattien tai polyakrylaattien seoksilla.

Seuraavat esimerkit annetaan keksinnön havainnollistamiseksi. Käytetty tärkkelysfosfaatti oli kylmään veteen liukoista perunatärkkelysfosfaattiesteriä ja pidätysapuainepolymeeri oli anionista polyakryyliamidia.

Esimerkki 1 : Haponkestävyyden vertailu

Seuraavien kolmen täyteaineseoksen haponkestävyys testattiin edellä selitetyllä menetelmällä:

- A. Liitujauhe-täyteaine;
- B. Liitujauhe-täyteaine, joka oli suojattu tärkkelys-alginaattiyhdistelmällä;
- C. Liitujauhe, joka oli käsitelty 4,4 paino-%:lla liitujauheesta laskettuna keksinnön mukaisella tärkkelysfosfaatin ja pidätysapuainepolymeerin yhdistelmällä (4 % tärkkelysfosfaattia, 0,4 % polymeeria).

Saatu pH:n suureneminen, pH_t/pH_o , on esitetty seuraavassa taulukossa 1.

TAULUKKO 1

Aika, sek	pH:n suurenemisnopeus, pH_t/pH_0		
	A	B	C
0	1,0	1,0	1,0
15	1,12	1,07	1,01
30	1,225	1,09	1,05
45	1,355	1,115	1,09
60	1,41	1,155	1,15
75	1,425	1,18	1,19
90	1,435	1,205	1,235
120	1,47	1,28	1,275
150	1,48	1,335	1,29
180	1,51	1,37	1,32
240	1,54	1,4	1,34

Esimerkki 2

Valmistettiin täyteaineseos lisäämällä liitujauheen vesidispersioon vesiliuos, jossa oli 4 paino-% mainittua tärkkelysfosfaattia ja 0,4 paino-% mainittua anionista polyakryyliamidia laskettuna liitujauheen painosta. Tätä seosta käytettiin taulukon 2 mukaiset määrät paperimassassa, jonka sakeus oli 20 % ja joka sisälsi 50 % valkaistua havupuusellua ja 50 % valkaistua lehtipuusellua, oli jauhettu Schopper-Riegler-asteeseen 25 ja liimattu hartsilla ja alunalla. Muodostetusta rainasta suoritettiin kokeet, jolloin saatiin taulukon 2 mukaiset tulokset. Puhkeamislujuus mitattiin Schopper-Dalen kojeella, katkeamispituus Lorentzen & Wettres-koneella ja repeämiskerroin Elmendorf-kojeella, ja kaikki arvot on ilmaistu suhteena paperiaineen painoon.

Tulokset samanlaisista kokeista, jotka suoritettiin paperimassalla, johon täyteaineena oli lisätty pelkkää liitujauhetta, on myös esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2

Täyteaine	CaCO_3 -lisäys, %	CaCO_3 -pidätty, %	Pidätys %	Puhkeamissuhde	Katkeamispituus	Repeämiskerroin
Esimerkki 2	28,33	14,39	50,79	4,39	6995	816
Liitujauho yksin	33,33	14,22	42,66	3,49	5945	802
Esimerkki 2	40,72	18,59	45,65	4,19	6846	771
Liitujauho yksin	50,00	19,40	38,80	3,30	5552	749

Liitujauheen prosenttimäärä on laskettu paperimassan painosta.

Esimerkki 3

Kokeita suoritettiin samoin kuin esimerkissä 2 rainasta, joka oli muodostettu samanlaisesta paperimassasta, mutta jossa keksinnön mukaisena täyteaineena oli kaoliinia yhdessä tärkkelysfosfaatin ja anionisen polyakryyliamidin kanssa, sekä rainasta, jossa vertailun vuoksi täyteaineena käytettiin käsittelemätöntä kaoliinia. Tulokset on esitetty taulukossa 3.

TAULUKKO 3

Täyteaine	Kaoliini- lisäys, %	Kaoliinia pidätty- nyt, %	Pidätys %	Puhkea- missuh- de	Katkea- mispi- tuus	Repeä- misker- roin
Esimerkki 3	29,18	13,9	47,63	3,98	5900	825
Kaoliini	37,50	13,7	36,53	3,56	5880	808
Esimerkki 3	39,83	17,7	44,44	3,86	5768	760
Kaoliini	50,00	18,1	36,20	2,98	5014	741

65077

Patenttivaatimukset

1. Paperissa käytettävä täyteainekoostumus, joka koostuu (A) mineraalipigmentistä, (B) tärkkelysfosfaatista, ja (C) orgaanisesta polymeerisestä retentioapuaineesta, joka on jokin polyakryyliamidi ja/tai polyamidi, t u n n e t t u siitä, että tärkkelysfosfaatti on vesiliukoinen, fosforihapon tai sen suolan monoesteri tai diesteri ja jonka substituuutioaste on vähintään 0,002 sidottuna fosforina ilmaistuna, ja että koostumuksessa on tärkkelysfosfaatin ja orgaanisen polymeerisen retentioapuaineen yhteispaino, kiintoaineena laskettuna, 0,1-20 % pigmentin painosta ja orgaaninen polymeerinen pidätysapuaine edustaa 0,1-25 %, kiintoaineena laskettuna, tärkkelysfosfaatin ja pidätysapuaineen yhteispainosta.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että pigmentti on liitujauhe.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että tärkkelysfosfaatin substituuutioaste on 0,002-1,0 sidottuna fosforina ilmaistuna.
4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että täyteaineseos on vesidispersion muodossa.

65077

Patentkrav

1. Fyllmedelskomposition till användning i papper, som består av (A) ett mineralpigment, (B) ett stärkelsefosfat och (C) ett organiskt, polymert retentionsmedel som är en polyakrylamid och/eller polyamid, k ä n n e t e c k n a d av att stärkelsefosfatet är vattenlösligt, en monoester eller diester av en fosforsyra eller ett salt därav och har en substitutionsgrad av åtminstone 0,002 räknad som bunden fosfor, och att i kompositionen är den sammanlagda vikten av stärkelsefosfatet och det organiska, polymera retentionsmedlet, räknad på torrsubstansen, 0,1-20 viktprocent av pigmentet, och det organiska, polymera retentionsmedlet utgör 0,1-25 %, räknat på torrsubstansen, av den sammanlagda vikten av stärkelsefosfatet och retentionsmedlet.
2. Komposition enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av att pigmentet är kritpulver.
3. Komposition enligt krav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d av att stärkelsefosfatet har en substitutionsgrad av 0,002-1,0 räknad som bunden fosfor.
4. Komposition enligt krav 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a d av att fyllmedelskompositionen är i form av en dispersion i vatten.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 1 314 431 (C 08 B 25/02). USA(US) 3 873 336 (C 08 b 27/04), 3 804 656 (C 09 c 3/00), 3 661 610 (C 09 c 1/02).

Muita julkaisuja:-Andra publikationer:

E. Aalto, Paperin täyttö, teoksessa "Paperin valmistus", toim. N. Ryti, Teknillisten tieteiden akademia, Helsinki 1969, p. E₁ 11.