

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66 388

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 55f, 15/20

Zgłoszono: 15.XI.1967 (P 123 582)

Pierwszeństwo: 15.XI.1966 Japonia

MKP D21h 1/24

Opublikowano: 25.X.1972

CZYTELNOŚĆ

UKP Patentowy
Klasa 55f, 15/20

Twórca wynalazku: Gesienus Smit

Właściciel patentu: Scholten Research N. V., Greningen (Holandia)

Sposób wytwarzania papieru powlekanego, odpornego na ścieranie na mokro

1

Przedmiotem wynalazku jest powlekanie papieru, a w szczególności sposób wytwarzania powłok do papieru odpornych na ścieranie na mokro, zawierających biel satynową jako barwnik.

Papier drukarski, stosowany w przemyśle wydawniczym, taki jak używany na czasopisma, powinien posiadać określone właściwości. Tak więc powinien on mieć gładką powierzchnię, jednakową chłonność farby, wysoką przyczepność farby, dużą odporność na zrywanie oraz dużą matowość, podczas gdy pożądana jest również wysoka jasność i połysk. Dlatego przemysł wytwarza papier drukarski poprzez pokrywanie barwnikami kryjącymi, składającymi się z wody, pigmentów i środków wiążących.

Dla celów powlekania odpowiednie są następujące pigmenty: kaolin, węgiel wapniowy, biel tytanowa, ziemia krzemkowa, siarczan barowy, talk i biel satynowa. Biel satynowa jest pigmentem o strukturze igłowej, której zazwyczaj daje się nazwę chemiczną glinosiarczan wapnia. Jego wzór chemiczny najczęściej przyjmuje się jako $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$. Jest to produkt reakcji alunu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ z wapnem gaszonym $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i zwykle wytwarza się go w postaci pasty, zawierającej około 30% części stałych. Pigment ten posiada odczyn silnie alkaliczny i w przeliczeniu na wysuszoną w powietrzu biel satynową może zawierać 0,1–5% wagowych wolnego wodorotlenku wap-

2

nia, zaokludowanego wewnątrz krystalicznych kłaczków.

Przy pokrywaniu papieru biel satynową stosuje się zwykle w połączeniu z innymi pigmentami, takimi jak kaolin, węgiel wapniowy, albo też biel tytanowa. Zwykle zastosowanie jej ogranicza się do droższych gatunków papieru. Jednym z problemów przy powlekanu papieru za pomocą bieli satynowej jest nietrwałość mieszanek powlekających. Świeżo przygotowane barwniki do powlekania, zawierające biel satynową jako pigment są początkowo płynne, ale z biegiem czasu wykazują wzrost lepkości aż do poważnego zaburzenia procesu pokrywania. Wzrost lepkości może być tak duży, że barwnik powlekający przechodzi w żel i nie nadaje się do użytku. Trudności te można zmniejszyć przez zdyspergowanie bieli satynowej przy pomocy kazeiny, gumy arabskiej, lub pewnych eterów skrobi, jak na przykład eter etylowy skrobi, które chronią lub stabilizują koloidy, w połączeniu z czynnikiem powodującym powstawanie wiązań chelatowych, jakim jest cytrynian sodowy. Ogólnie przyjęto, że cytrynian sodowy tworzy związki koordynacyjne z jonami i dlatego wstrzymuje ich działanie koagulujące.

Środki wiążące, odpowiednie dla celów powlekania, to kazeina, białko soi i krochmale. Podaje się je uprzedniej modyfikacji działaniem czynników utleniających, enzymów lub ciepła. Ponieważ lepkość niemodyfikowanej skrobi jest za wy-

soka dla stosowania jej jako spoiwa przy powlekaniu papieru, dlatego skrobia powinna być zdepolimeryzowana przez poddanie jej działaniu różnych środków, celem zmniejszenia jej ciężaru cząsteczkowego, co pozwala na stosowanie większych stężeń przy umiarkowanej lepkości. Obejmuje to reakcje z czynnikami utleniającymi, enzymami hydrolitycznymi, kwasami lub przeprowadzenie w dekstrinę. Wymienione białka i spoiwa skrobiowe mogą być użyte w połączeniu z syntetycznymi środkami wiążącymi, takimi jak karboksymetyloceluloza, lateksy kopolimeru styrenu z butadienem, lateksy akrylanu, zawiesiny polioctanu winylu i temu podobne. Spoiwa białkowe są jednak niedogodne ze względu na ich stosunkowo wysokie ceny, które ograniczają ich zastosowanie do droższych gatunków papieru powlekanego, takiego jak papier ilustracyjny. Przewaga ich polega na tym, że pokrycie na bazie białkowej można łatwo uodpornić na ścieranie na mokro, na przykład przez użycie bieli satynowej jako pigmentu.

W przeciwieństwie do tego żadne z modyfikowanych skrobi, których się obecnie powszechnie używa do celów pokrywania, nie stają się rozpuszczalne w wodzie przez dodatek pigmentu bieli satynowej. Celem uzyskania powłok papieru odpornych na ścieranie na mokro z popularnymi spoiwami skrobiowymi, należy je utwardzić za pomocą skondensowanej wstępnie żywicy w wyższej temperaturze, w środowisku kwaśnym o niskich wartościach pH. Procesowi utwardzania towarzyszy jednak szereg niedogodności, wpływających niekorzystnie na jakość powierzchni i własności drukarskie, jak na przykład wysychanie farby. Dotychczas nie znano modyfikowanych skrobi, dających podobnie jak spoiwa białkowe, barwniki powlekające zawierające jako pigment biel satynową, które po wysuszeniu stają się odporne na ścieranie na mokro. Dlatego zasadniczym przedmiotem wynalazku jest uzyskanie barwników o trwałej lepkości, opartych na skrobi i zawierających jako pigment biel satynową, która doskonale spełnia zadanie we wszystkich rodzajach powłok i po wysuszeniu daje powłoki odporne na ścieranie na mokro o doskonałej powierzchni i własnościach drukarskich.

Według wynalazku sposób wytwarzania papieru powlekanego, odpornego na ścieranie na mokro, polega na zastosowaniu barwnika powlekającego, zawierającego spoiwo skrobiowe łączące pigmenty z powierzchnią papieru oraz suszeniu powleczonego papieru. Cechą tego sposobu jest to, że stosuje się pigment składający się z 3—100% bieli satynowej, spoiwo skrobiowe w postaci przynajmniej w części zdepolimeryzowanego estru fosforanu skrobi i barwnik powlekający o odczynie alkalicznym.

Nieoczekiwane właściwości reologiczne barwników powlekających opartych na bieli satynowej i depolimeryzowanych estrach fosforanu skrobi są przynajmniej tak dobre jak barwników z bieli satynowej i kazeiny, podczas gdy odporność na ścieranie na mokro wysuszonego pokrycia jest również doskonała. Ponadto powierzchnia i własności drukarskie papieru pokrywanego tymi barwnikami są

bardzo dobre, dzięki czemu po raz pierwszy otrzymano mieszanek powlekających oparte na skrobi, które dają pod każdym względem wyniki przynajmniej równorzędne z wynikami uzyskiwanymi przy użyciu mieszanek opartych na kazeinie. Dlatego nowy barwnik kryjący oparty na skrobi może być zastosowany przy produkcji papieru drukarskiego najwyższej jakości, jakim jest papier ilustracyjny.

Stwierdzono, że zdepolimeryzowane estrы fosforanu skrobi posiadają doskonale własności stabilizujące zawiesiny bieli satynowej, co umożliwia przygotowanie zawiesin o stałej lepkości. W przypadku przygotowania zawiesiny pigmentu bieli satynowej w mieszalnikach o wysokiej efektywności mieszania możliwe jest nawet uzyskanie stabilnych zawiesin bez użycia środków wiążących jony.

Przy mniej wydajnym mieszaniu pożądane jest dodanie małej ilości środków wiążących jony w trakcie przygotowywania zawiesiny bieli satynowej. Uzyskany w ten sposób barwnik powlekający jest bardzo trwały przez względnie długi okres czasu i niespodziewanie po wysuszeniu na papierze daje pokrycie bardzo odporne na ścieranie na mokro. Obecność małej ilości czynnika wiążącego jony nie wywołuje szkodliwej reakcji.

Jak podano powyżej użyty pigment zawiera 3—100% bieli satynowej, licząc względem suchej substancji. Użycie bieli satynowej jako jedynego pigmentu przy powlekaniu papieru ma jednak pewne niedogodności, takie jak względnie wysoka cena, niska zawartość części stałych oraz potrzebą ciężkiego kalandrowania papieru drukarskiego, co daje w wyniku wrażenie „płaskości” druku. Z tych przyczyn biel satynowa prawie nigdy nie jest w praktyce stosowana jako jedyny pigment. Pożądane jest, aby pigment w barwniku powlekającym zawierał 5—50% bieli satynowej na wagę wysuszonego w powietrzu produktu. Najlepiej jeśli resztę pigmentu stanowi kaolin, ale można również użyć mniejszych ilości węgla wapnia i bieli tytanowej.

Celem uniknięcia rozkładu bieli satynowej, barwnik powlekający winien mieć odczyn alkaliczny, a zalecana wartość pH wynosi ponad 8.

Depolimeryzowane estrы fosforanów skrobi można otrzymać różnymi metodami. Najdogodniejszym sposobem jest ogrzewanie skrobi z domieszką związku wybranego spośród kwasów zawierających fosfor i rozpuszczalnych w wodzie soli kwasów zawierających fosfor oraz związków azotowych rozpuszczalnych w wodzie, wybranych spośród amidów, amin i soli amonowych.

Odpowiednimi kwasami zawierającymi fosfor są: kwas ortofosforowy, kwas pirofosforowy, kwas metafosforowy i kwas polifosforowy. Zamiast kwasów zawierających fosfor można użyć ich kwaśnych soli metali alkalicznych lub amonowych, albo też częściowo zubożonych kwasów fosforowych.

Rozpuszczalne w wodzie związki azotu powinny być nietlone. Zalecany amidem jest mocznik. Inne odpowiednie amidy to metylomocznik, hydroksymetylomocznik, acetylomocznik, tiomocznik, cyjanamid, N-cyjanoguanidyna, formamid i amid kwasu akrylowego. Odpowiednimi aminami są al-

kiloloaminy, takie jak trójetanoloamina. Ze związków amonowych najlepsze są sole powstałe z kwasów nieorganicznych słabszych od kwasu ortofosforowego, na przykład węglan amonu oraz pochodne kwasów organicznych.

W innej metodzie fosforylowanie przeprowadza się przez ogrzewanie skrobi z dodatkiem rozpuszczalnej w wodzie kwaśnej soli kwasu zawierającego fosfor, bez użycia rozpuszczalnego w wodzie związku azotowego.

Estryfikację można przeprowadzić, ogrzewając jednorodną mieszaninę skrobi, kwasu zawierającego fosfor, lub jego kwaśnej soli oraz w razie potrzeby, rozpuszczalnego w wodzie związku azotowego w temperaturze od około 80°C do około 200°C. Poniżej tej temperatury reakcja estryfikacji jest zbyt powolna, powyżej zaś może nastąpić zwęglanie. Czas ogrzewania wynosi 24 godziny do 15 minut, zależnie od stosowanej temperatury. Najlepiej prowadzić ogrzewanie w temperaturze od około 100°C do około 170°C, w ciągu 5 godzin do 30 minut.

Zmniejszenie ciśnienia albo też nieobecność tlenu, chociaż nie konieczne, mogą być pomocne dla przyspieszenia reakcji. Według wynalazku, zdepolimeryzowane estrы skrobi, które powinny zawierać co najmniej 0,2% wagowych fosforu, uzyskuje się przez ogrzewanie skrobi z 1–20% wolnego kwasu fosforowego, albo też z 1–40% kwaśnej soli tego kwasu, w razie potrzeby w obecności 1–50% rozpuszczalnego w wodzie związku azotowego. Procenty te podano względem wagi skrobi. Kiedy użytym związkiem jest mocznik, wskazane jest stosować go w ilości 5–25%. W razie potrzeby do mieszaniny reakcyjnej można dodać innych mocnych kwasów, jak kwas solny lub siarkowy.

Wartości pH i warunki ogrzewania winny być tak dobrane, aby tworzyły się głównie estrы monoskrobiowe kwasu fosforowego. Określenie „skrobia” obejmuje tu wszystkie rodzaje modyfikowanych i niemodyfikowanych skrobi, takich jak skrobia naturalna, skrobia wstępnie skoagulowana, skrobia modyfikowana kwasem, skrobia utleniona, skrobia modyfikowana enzymem, skrobia dekstrynowana, skrobia eteryfikowana, skrobia estryfikowana, lub skrobia frakcjonowana, jak amyloza lub amylopektyna. Pochodzenie skrobi może być bardzo różne, jak z kukurydzy, kukurydzy o wysokiej zawartości amylozy, kukurydzy woskowej, ziemniaków, pszenicy, ryżu, tapioki isago. Używane tutaj określenie skrobia nie ogranicza się do oczyszczonych skrobi, ale dotyczy również mączki.

Ogólnie biorąc depolimeryzację skrobi prowadzi się łącznie z estryfikacją grupami fosforanowymi. Depolimeryzacja powinna być taka, aby otrzymać produkt o lepkości odpowiedniej dla spoiwa w barwniku powlekającym. Dlatego najlepiej lepkość zdepolimeryzowanych fosforanów skrobi powinna wynosić poniżej 800 centypuazów. Pomiar przeprowadza się w 15% wodnym roztworze, w temperaturze 25°C, w viskozymetrze wirującym o stopniu skręcania 480 sek⁻¹. Ten rząd lepkości osiąga się zwykle przez ogrzewanie w obecności kwasu zawierającego fosfor, lub jego kwaśnych soli. Możliwe jest jednakże dokonanie estryfikacji i depo-

limeryzacji niezależnie, estryfikując zdepolimeryzowaną, lub niemodyfikowaną skrobię bez istotnego rozkładu i depolimeryzując ester skrobi znanymi sposobami.

- 5 Zamiast stosowania fosforanu skrobi jako jedynego spoiwa w barwniku powlekającym, można stosować fosforan skrobi z dodatkiem innego środka wiążącego, na przykład utlenionej skrobi, karboksymetylocelulozy, alkoholu poliwinylowego, lateksów kopolimeru styrenu z butadienem, lateksów akrylanu, lub zawieszin polioctanu winylu.

- 10 Czynnikami wiążącymi, zdolnymi do tworzenia związków koordynacyjnych z jonami wapnia w bieli satynowej są na przykład sole alkaliczne kwasów α-hydroksy karboksylowych, jak kwas cytrynowy, winowy, glikonowy, mlekowy, wielozasadowych kwasów organicznych, jak kwas bursztynowy, wielozasadowych kwasów organicznych zawierających azot, jak kwas etylenodwuamino-
- 15 czterooctowy i nitrylotrójoctowy, oraz kwasu fitynowego. Bardzo wydajna jest mieszanina cytrynianu sodu i soli sodowej kwasu metyleno-naftaleno sulfonowego. Jak wspomniano powyżej, użycie
- 20 czynników wiążących jony może być zbyt skuteczne, w przypadku jeśli stosuje się bardzo efektywne mieszalniki.

- 25 Istnieje szereg różnych metod, za pomocą których można przygotować barwnik powlekający. W pierwszej metodzie zdepolimeryzowany ester fosforanu skrobi rozpuszcza się przez gotowanie na przykład z podwójną ilością wody, a pH oziębionego roztworu doprowadza się od około 8 do około 9. Część tego roztworu fosforanu dodaje się
- 30 wówczas do pasty bieli satynowej, na przykład fosforan skrobi dodaje się w ilości 20% wagowych względem suchej substancji bieli satynowej, po
- 35 czym mieszaninę dysperguje się na wirniku lub zgniatarce.

- 40 Na tym etapie można w razie potrzeby dodać niewielką ilość czynnika wiążącego jony. Oddzielnie sporządza się zawieszinę kaolinu w wodzie, stosując niewielkie ilości czynnika dyspergującego, jak na przykład sześciometafosforan sodowy. Po-
- 45 zostałą część roztworu fosforanu skrobi dodaje się następnie do zawiesziny kaolinu i mieszaninę homogenizuje się. Następnie do zawiesziny kaolinu dodaje się zawieszinę bieli satynowej, mieszaninę homogenizuje, a stężenie części stałych barwnika
- 50 kryjącego koryguje się dodatkiem wody. Aby zapobiec spienianiu, na tym etapie można także dodać lateksu, mieszając w sposób umiarkowany. W
- 55 drugiej metodzie cały roztwór fosforanu skrobi o pH 8–9 dodaje się powoli do pasty bieli satynowej. Przy ciągłej homogenizacji dodaje się do tej mieszaniny kaolin, wodę i polifosforan. Ostatecz-
- 60 nie stężenie części stałych koryguje się dodatkiem wody, a w razie potrzeby, dodaje się lateksu. W trzeciej metodzie pastę bieli satynowej i czynnika wiążącego jony przerabia się w zgniatarce, fosforan i kaolin dodaje się w trakcie zgniatania. Do
- 65 tak otrzymanej zawiesziny pigmentu dodaje się roztwór fosforanu skrobi, a następnie koryguje stężenie części stałych barwnika.

Wybór metody przygotowania używanego barw-

Lepkość tego pokrycia mierzona za pomocą aparatu Drage Rheomat-15 wynosi 120 centypuazów w temperaturze 25°C.

Papier pokrywa się tym barwnikiem przy pomocy prasy klejarskiej, powlekany papier suszy się i wygładza. Powtarza się powyższy sposób postępowania z tym wyjątkiem, że w powyższym przepisie zastępuje się rozpuszczalne w wodzie zmodyfikowane skrobie przez rozpuszczalny w wodzie fosforan skrobi o porównywalnej lepkości. Odporność na ścieranie na mokro mierzona aparatem Adamsa jest następująca.

Skrobia modyfikowana Odporność na ścieranie na mokro

Fosforan skrobi	90
Skrobia utleniona podchlorynem	9
Skrobia dekstrynizowana (dekstryna)	6
Skrobia hydroksyalkilowana	2
Skrobia karboksyalkilowana	0
Skrobia sulfoalkilowana	0
Octan skrobi	4

Z drugiej strony, jeśli biel satynową pominie się w przepisie, a jako jedynego pigmentu używa się kaolinu w połączeniu ze spoiwem fosforanu skrobi, odporność na ścieranie na mokro powlekanego papieru na aparacie Adamsa wynosi 0.

Na podstawie tych przykładów stwierdzono, że tylko kombinacja bieli satynowej i fosforanu skrobi daje powłoki odporne na ścieranie na mokro.

Przykład III. 1000 części skrobi kukurydzianej miesza się dokładnie ze 100 częściami kwasu ortofosforowego, uprzednio zobojętnionego wodorotlenkiem sodu do pH 4,0. Mieszaninę ogrzewa się w ciągu 40 minut w temperaturze 150°C. Lepkość 15% wodnego roztworu rozcieńczonego warzonego fosforanu skrobi wynosi 36 centypuazów w temperaturze 25°C.

Powyższy fosforan skrobi używa się przy powlekaniu powietrzno-nożowym według następującego przepisu:

30% pasta bieli satynowej	110 części
Sól sodowa kwasu etylenodwuamino- czterooctowego	0,15 części
Polifosforan sodu	1,0 „
Kaolin	300 „
Fosforan skrobi	67 „
Woda	523 „
Części stałych ogółem	40%

Czas wypływu z kubka Forda o średnicy 4 mm — 22 sekundy.

Barwnik kryjący przygotowuje się przez zdypergowanie bieli satynowej i soli sodowej kwasu etylenodwuaminoczworoctowego w zgniatarce, do-

dając w czasie zgniatania polifosforan i kaolin, aż do uzyskania jednorodności. Do tej zawiesiny dodaje się roztwór fosforanu skrobi w wodzie o pH 8,5, ostatecznie dodając tyle wody, aby zawartość części stałych wynosiła 40%.

Barwnik powlekający nakłada się na papier gazetowy za pomocą młota powietrznego. Uzyskany papier jest doskonałej jakości, posiada dobre właściwości drukarskie i wolny jest od niepożądanych zażeń, występujących często przy stosowaniu kazeiny w powłoce bieli satynowej. Odporność na ścieranie na mokro według aparatu Adamsa wynosi 87.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania papieru powlekanego, odpornego na ścieranie na mokro, za pomocą powlekania powierzchni papieru barwnikiem powlekającym, zawierającym skrobiowe spoiwo wiążące pigment z powierzchnią papieru oraz suszenie powleczanego papieru, **znamienny tym**, że stosuje się pigment zawierający 3—100% bieli satynowej, spoiwo skrobiowe w postaci przynajmniej częściowo zdepolimeryzowanego estru fosforanu skrobi i barwnik powlekający o odczynie alkalicznym.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się zdepolimeryzowany ester fosforanu skrobi, otrzymany przez ogrzewanie skrobi z dodatkiem 1—20% związku wybranego z grupy kwasów zawierających fosfor i rozpuszczalnych w wodzie soli kwasów fosforowych oraz z dodatkiem 1—50% rozpuszczalnego w wodzie związku azotowego, zwłaszcza amidu, aminy lub soli amoniowej w temperaturze 80°C—200°C, lub przez ogrzewanie w tym samym zakresie temperatur skrobi z dodatkiem 1—40% rozpuszczalnej w wodzie kwaśnej soli kwasu zawierającego fosfor.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalny w wodzie związek azotowy stosuje się mocznik.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że ester fosforanu skrobi depolimeryzuje się do takiego stopnia, że lepkość 15% wodnego roztworu w temperaturze 25°C mierzona w wirującym viskozymetrze o stopniu skręcania 480 sek⁻¹ wynosi poniżej 800 centypuazów.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że stosuje się biel satynową składającą się z 5—50% pigmentu w barwniku powlekającym.

6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że stosuje się barwnik powlekający zawierający czynnik wiążący jony.