



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **174820**

(13) B

(51) Int Cl⁵ D 21 H 19/58

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	892023	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	19.05.89	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	19.05.89	(30) Prioritet	20.05.88, JP, 123387/88
(41) Alm. tilgj.	21.11.89		
(44) Utlegningsdato	05.04.94		

(71) Patentsøker	Somar Corporation, 11-2, Ginza 4-chome, Chuo-ku, Tokyo, JP
(72) Oppfinner	Susumu Mitsui, Koshigaya-shi, Saitama-ken, JP
	Kenji Tsunekawa, Soka-shi, Saitama-ken, JP
(74) Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS, Oslo

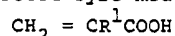
(54) **Benevnelse** **Vandig papirbelegningspreparat og anvendelse av dette**

(56) **Anførte publikasjoner** EP A1 278026, US A 3945843

(57) **Sammendrag**

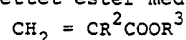
Et vandig belegningspreparat anvendbart for fremstilling av et belagt papir innbefatter et hvitt pigment, et bindemiddel og et tilsetningsmiddel som er acrylsyre/methacrylsyrecopolymer og/eller en copolymer av de følgende to monomerer:

(a) en umettet syre med formelen



hvor R^1 betegner hydrogen eller en metylgruppe, og

(b) en umettet ester med formelen:



hvor R^2 betegner hydrogen eller en metylgruppe, og R^3 betegner en alkylgruppe med 2-4 carbonatomer, idet mengden av tilsetningsmidlet er 0,001-2%, basert på vekten av det hvite pigment. Et belagt papir oppnådd ved å påføre belegningspreparatet på overflaten av et papir, og tørking av det erholdte belagte lag, er også krevet.

Den foreliggende oppfinnelse angår generelt et papirbelegningspreparat for anvendelse for produksjon av belagt papir, og mer spesielt et vandig belegningspreparat for påføring på overflaten til papir for å forbedre papirets overflateegenskaper, som overflateglatthet, glans og trykkbarhet. Den foreliggende oppfinnelse angår også anvendelse av preparatet for dannelselse av et belagt papir med et overflatebelagt lag erholdt fra det ovennevnte belegningspreparat.

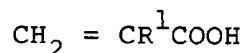
Et kjent belegningspreparat innbefatter et hvitt pigment, som kaolin, et bindemiddel, latex og et dispergeringsmiddel. For å regulere viskositeten, fluiditeten og vannretensjonen for et slikt preparat er det også kjent i dette å innarbeide et tilsetningsmiddel, som natriumalginat eller carboxymethylcellulose.

Disse kjente tilsetningsmidler er beheftet med en ulempe fordi når de anvendes i en tilstrekkelig mengde til å oppnå en ønsket vannretensjon, blir det erholdte preparats viskositet så høy, sammen med en samtidig reduksjon av fluiditeten, at det blir umulig å utføre en høyhastighetsbelegning. På den annen side blir belegningspreparatets vannretensjon ikke tilstrekkelig forbedret dersom tilsetningsmidlene anvendes i en mengde som gir egnet viskositet og flytbarhet. Dårlig vannretensjon er en ulempe fordi når belegningspreparatet bringes i kontakt med et papir som skal belegges, er vann tilbøyelig til å skilles fra belegningspreparatet og trenge inn i papiret sammen med en porasjon av bindemidlet, slik at det erholdte belegg får dårlig glatthet, trykkbarhet og lignende overflateegenskaper. Det tas ved den foreliggende oppfinnelse sikte på å overvinne de ovennevnte problemer i forbindelse med de vanlige papirbelegningspreparater.

I henhold til en side ved den foreliggende oppfinnelse tilveiebringes et vandig papirbelegningspreparat som omfatter et hvitt pigment, et bindemiddel, et tilsetningsmiddel som er minst én acrylisk copolymer, og eventuelt et dispergeringsmiddel, og det vandige papirbelegningspreparat er særpreget ved at tilsetningsmidlet er valgt fra acrylsyre/methacrylsyrecopolymerer og copolymerer av de følgende to

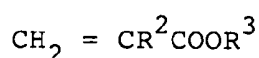
monomerer:

(a) en umettet syre med formelen:



5 hvori R^1 betegner hydrogen eller en methylgruppe, og

(b) en umettet ester med formelen:



10 hvori R^2 betegner hydrogen eller en methylgruppe, og R^3 betegner en alkylgruppe med 2-4 carbonatomer, idet tilsetningsmidlet er tilstede i en mengde av 0,001-2%, basert på vekten av det hvite pigment, og idet preparatet dessuten inneholder en flerverdig alkohol.

15 I henhold til en annen side ved den foreliggende oppfinnelse tilveiebringes anvendelse av preparatet for fremstilling av et belagt papir oppnådd ved å belegge det ovennevnte preparat på overflaten av et papir.

20 Oppfinnelsen vil nå bli detaljert beskrevet nedenfor.

Papirbelegningspreparatet ifølge den foreliggende oppfinnelse er særpreget ved at det innbefatter et spesielt tilsetningsmiddel, dvs. en acrylsyre/methacrylsyrecopolymer og/eller en copolymer av (a) acrylsyre eller methacrylsyre 25 og (b) et alkylacrylat eller alkylmethacrylat. Alkylgruppen i monomeren (b), dvs. alkylacrylat eller -methacrylat, har 2-4 carbonatomer. Tilsetningsmidlet har fortrinnsvis en gjennomsnittlig molekylvekt av 5000-500000. Det er viktig at tilsetningsmidlet er tilstede i en mengde av 0,001-2%, 30 fortrinnsvis 0,001-1%, basert på vekten av det hvite pigment. En for liten mengde av tilsetningsmidlet under 0,001 vekt% er utilstrekkelig for å oppnå formålet med den foreliggende oppfinnelse. Hvis derimot mengden av tilsetningsmidlet overskrider 2 vekt%, får det erholdte belegningspreparat en meget høy viskositet eller preparatet vil bli 35 utsatt for geldannelse.

Acrylsyre/methacrylsyrecopolymeren har fortrinnsvis et molforhold mellom den førstnevnte syre og den sistnevnte syre av 9:1 til 3:1, mer foretrukket 4:1 til 13:7,

og en gjennomsnittlig molekylvekt av 10000-100000. Copolymeren av syren (a) og esteren (b) har fortrinnsvis et molforhold mellom syren (a) og esteren (b) innen området fra 19:1 til 1:1, mer foretrukket fra 4:1 til 3:1, og en
5 gjennomsnittlig molekylvekt av 60000-300000. Et hvilket som helst kjent hvitt pigment som er vanlig anvendt for et papirbelegningspreparat kan anvendes i henhold til den foreliggende oppfinnelse. Illustrerende for egnede pigmenter er leire, kalsiumcarbonat, kaolin, talkum, titanoksid, aluminium-
10 hydroksid, silika, sinkoksid, aktivert terralba, lakkfarge, diatomjord, plastpigmenter og blandinger av disse. Innholdet av det hvite pigment i belegningspreparatet er i alminnelighet 40-70 vekt%.

Som bindemidlet kan en latex eller en oppløsning av
15 syntetiske eller naturlige polymerer med høy molekylvekt anvendes. Illustrerende for egnede polymerer som skal anvendes som bindemidlet, er styren/butadiencopolymerer, styren/acrylcopolymerer, vinylacetat/acrylcopolymerer, etylen/vinylacetatcopolymerer, butadien/methylmethacrylatcopolymerer, vinylacetat/butylacrylatcopolymerer,
20 styren/maleinsyreanhydridcopolymerer, isobuten/maleinsyreanhydridcopolymerer, acrylsyre/methylmethacrylatcopolymerer, vannoppløselig stivelse, casein og soyabønneprotein. Innholdet av bindemidlet er fortrinnsvis 3-30%,
25 mer foretrukket 7-20%, basert på vekten av pigmentet.

Belegningspreparatet ifølge den foreliggende oppfinnelse inneholder fortrinnsvis et dispergeringsmiddel, som natriumpolyacrylat, natriumhexametafosfat eller natrium-
pyrofosfat.

30 På grunn av anvendelsen av en spesifikk copolymer som et tilsetningsmiddel oppviser belegningspreparatet ifølge den foreliggende oppfinnelse utmerket vannretensjon, viskositet og fluiditet og kan gi belagt papir med utmerkede egenskaper, som trykkbarhet og glans.

35 Slike egenskaper forbedres ytterligere ved at copolymeren anvendes sammen med en polyol. Eksempler på polyolen innbefatter glycerol, alkylenglykoler som etylen-glykol og propylenglykol, og polyalkylenglykoler som poly-

ethylenglykol og polypropylenglykol. Anvendelsen av glycerol er spesielt foretrukket. Polyolen anvendes fortrinnsvis i en mengde av 1-20%, mer foretrukket 5-15%, basert på vekten av copolymeren.

Belegningspreparatet ifølge den foreliggende oppfinnelse kan egnet påføres på én eller begge sider av et papir, som et trefritt papir, et tremassepapir eller en papirkartong for å gi et belagt papir. Belegningen kan utføres på i og for seg kjent måte ved for eksempel å anvende en knivbelegger, en valsebelegger, en luftknivbelegger eller en kortoppholdstidsbelegger.

De følgende eksempler vil ytterligere illustrere den foreliggende oppfinnelse.

Fremstilling av belegningsvæske

Eksempel 1

En belegningsvæske med følgende sammensetning ble fremstilt:

	<u>Bestanddel</u>	<u>Mengde (vektdele)</u>
	Pigment	
	Leire	90
	Tungt kalsiumkarbonat	10
	Bindemiddel	
	Latex*1	10
	Oxydert stivelse	7
	Dispergeringsmiddel*2	0,1
	Tilsetningsmiddel*3	0,09
	Glycerol	0,01
	Vann	78

*1 Styren/butadienlatex (L-1622 produsert av Asahi Kasei Kogyo K. K.)

*2 Natriumpolyacrylat (SDA-40N, produsert av Somar Corporation)

*3 Methacrylsyre/ethylacrylatkopolymer (produsert av Rohm & Haas), henvist til som Copolymer A.

Tilsetningsmidlet ble tilsatt i blanding med glycerolen (10 vektdele tilsetningsmiddel i blanding med 1 vektdele glycerol).

Eksempel 2

En belegningsvæske ble fremstilt ved å erstatte tilsetningsmidlet ifølge Eksempel 1 med en methacrylsyre/butylacrylatcopolymer (Copolymer B).

5 Eksempel 3

En belegningsvæske ble fremstilt ved å erstatte tilsetningsmidlet ifølge Eksempel 1 med en acrylsyre/methacrylsyre-copolymer (Copolymer C, gjennomsnittlig molekylvekt 70000).

10

Eksempel 4

En belegningsvæske ble fremstilt ved å erstatte Copolymer C ifølge Eksempel 3 med en acrylsyre/methacrylsyre-copolymer (Copolymer D, gjennomsnittlig molekylvekt 40000).

15

Sammenligningseksempel 1

En belegningsvæske ble fremstilt ved å erstatte tilsetningsmidlet ifølge Eksempel 1 med carboxymethylcellulose (CMC).

20

Sammenligningseksempel 2

En belegningsvæske ble fremstilt ved å erstatte tilsetningsmidlet ifølge Eksempel 1 med natriumalginat.

25 Sammenligningseksempel 3

En belegningsvæske ble fremstilt ved å erstatte tilsetningsmidlet ifølge Eksempel 1 med vann.

Egenskaper til belegningsvæsker

30

De ovenfor beskrevne belegningsvæsker ble undersøkt for å fastslå deres viskositet, fluiditet og vannretensjon på følgende måte:

(1) B-type viskositet (cP):

Målt i overensstemmelse med TAPPI Standard T648

35

Su-72 ved en rotasjonshastighet på 60 rpm.

(2) HS (Høy Skjæring)-viskositet (cP):

Målt med et høyskjæringsviskosimeter (produsert av d Seiki K. K.) ved en rotasjonshastighet på 4000 rpm.

(3) Fluiditet:

Definert ved den følgende ligning (jo mindre desto bedre):

$$\text{Fluiditet} = (\text{viskositet til belegningspreparatet}) / (\text{viskositet til belegningspreparatets}^* \text{ vandige fase})$$

*: Preparatet blir først skilt i en flytende (vandig) fase og en fast fase ved sentrifugering. Derefter blir den flytende fases viskositet målt.

(4) Vannretensjon:

Målt i overensstemmelse med S&D Warren-metoden (jo større desto bedre).

Forsøksresultatene var som oppsummert i Tabell 1.

Fremstilling av belagt papir

Hver av de ovenfor beskrevne belegningsvæsker ble påført på én side av et papir med en flatevekt på 60 g/m^2 og ble derefter tørket under erholdelse av et belagt papir med en flatevekt på 75 g/m^2 .

Det belagte papirs egenskaper

De således erholdte belagte papir ble undersøkt for å fastslå deres glans, lyshet, glatthet og motstand mot napping på følgende måte:

(1) Glans:

Målt i overensstemmelse med japansk industri-standard JIS P8142 (1965).

(2) Lyshet:

Målt i overensstemmelse med japansk industri-standard JIS P8123 (1961).

(3) Glatthet:

Målt i overensstemmelse med japansk industri-standard JIS P8119 (1976).

(4) Motstand mot napping:

Tørrnapping og våtnapping ble målt under anvendelse av et trykkbarhetsprøvningsapparat (RI prøvningsapparat produsert av Akira Seisakusho K.K.) og vurdert uttrykt ved 5-nivåsbedommelse (jo større desto bedre).

5 Forsøksresultatene er også oppsummert i Tabell 1.

10

15

20

25

30

35

TABELL 1

Beleg- nings- væske	Til- setnings- middel + glycerol	Egenskaper til belegningsvæske				Egenskaper til belagt papir		
		B-type-- viskositet (cP)	HS vis- kositet (cP)	Fluiditet (s)	Vannre- tensjon (s)	Glåns	Lyshet (s)	Glatthet Tørr- Våt- napp. napp.
Eks.1	Copoly- mer A & glycerol	1800	60	172	25,7	52,6	71,3	36,6 4,5 4,3
Eks. 2	Copoly- mer B & glycerol	1750	61	168	25,8	53,2	71,0	37,0 4,5 4,4
Eks. 3	Copoly- mer C & glycerol	2850	62	158	26,2	54,0	70,8	43,0 4,0 4,2
Eks.4	Copoly- mer D & glycerol	2620	60	162	26,0	54,0	70,8	42,8 4,0 4,2
S.lign.1	CMC	2850	70	350	23,6	46,5	71,1	36,0 3,8 4,0
S.lign.2	natrium- alginat	2900	66	240	22,5	48,0	71,2	36,0 4,0 4,0
S.lign.3	-	1140	52	1558	20,7	50,7	71,0	32,6 3,5 4,0

*S.lign. = sammenligningseksempel

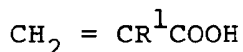
174820

∞

P a t e n t k r a v

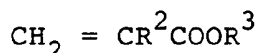
1. Vandig papirbelegningspreparat som omfatter et hvitt pigment, et bindemiddel, et tilsetningsmiddel som er minst én acrylisk copolymer, og eventuelt et dispergeringsmiddel, k a r a k t e r i s e r t v e d at tilsetningsmidlet er valgt fra acrylsyre/methacrylsyrecopolymerer og copolymerer av de følgende to monomerer:

(a) en umettet syre med formelen:



hvor R^1 betegner hydrogen eller en methylgruppe, og

(b) en umettet ester med formelen:



hvor R^2 betegner hydrogen eller en methylgruppe, og R^3 betegner en alkylgruppe med 2-4 carbonatomer,

idet tilsetningsmidlet er tilstede i en mengde av 0,001-2%, basert på vekten av det hvite pigment, og idet preparatet dessuten inneholder en flerverdig alkohol.

2. Belegningspreparat ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at tilsetningsmidlet er en copolymer av syren (a) og esteren (b) med et molforhold mellom syren (a) og esteren (b) innen området fra 19:1 til 1:1.

3. Belegningspreparat ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at tilsetningsmidlet er en copolymer av acrylsyre og methacrylsyre med et molforhold mellom den førstnevnte syre og den sistnevnte syre innen området fra 9:1 til 6:4.

4. Belegningspreparat ifølge krav 1 - 3,

k a r a k t e r i s e r t v e d at tilsetningsmidlet har en gjennomsnittlig molekylvekt av 5000-500000.

5. Belegningspreparat ifølge krav 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at copolymeren av
syren (a) og esteren (b) har en gjennomsnittlig molekyl-
vekt av 60000-300000.

6. Belegningspreparat ifølge krav 3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at acrylsyre/methacryl-
syrecopolymeren har en gjennomsnittlig molekylvekt av
10000-100000.

7. Belegningspreparat ifølge krav 1-6,
k a r a k t e r i s e r t v e d at innholdet av til-
setningsmidlet er 0,01-1%, basert på vekten av pigmentet.

8. Belegningspreparat ifølge krav 1-7,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det hvite pigment
er minst ett valgt fra leire,
kalsiumcarbonat, kaolin, talkum, titanoxyd, aluminium-
hydroxyd, silika, sinkoxyd, aktivert terra alba, surt terra
alba, lakkfarge, diatoméjord og plastpigmenter.

9. Belegningspreparat ifølge krav 1-8,
k a r a k t e r i s e r t v e d at bindemidlet er minst
ett valgt fra styren/butadien-
kopolymerer, styren/acrylcopolymerer, vinylacetat/acrylco-
polymerer, ethylen/vinylacetatcopolymerer, butadien/methyl-
methacrylatcopolymerer, vinylacetat/butylacrylatcopolymerer,
styren/maleinsyreanhydridcopolymerer, isobuten/maleinsyre-
anhydridcopolymerer, acrylsyre/methylmethacrylatcopolymerer,
vannoppløselig stivelse, casein og soyabønneprotein.

10. Belegningspreparat ifølge krav 1-9,
k a r a k t e r i s e r t v e d at innholdet av binde-
midlet er 3-30%, basert på vekten av pigmentet.

11. Belegningspreparat ifølge 1-10,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den flerverdige alkohol
er valgt fra gruppen bestående av ethylenglykol, propylen-
glykol, polyethylenglykol, polypropylenglykol og glycerol.

5

12. Belegningspreparat ifølge krav 1-11,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den flerverdige
alkoholer anvendt i en mengde av 1-20%, basert på vekten av
copolymeren.

10

13. Anvendelse av belegningspreparatet ifølge krav 1-12 på
overflaten av et papir, og tørking av det erholdte belagte
lag.

15

20

25

30

35