

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 752489 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 752489

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
D21H

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 04.09.1975

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 04.09.1975

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 07.03.1976

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

06.09.1974 DE 2442704

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Chemische Werke Huels Ag, Postfach 1180 Marl, BRD, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Schroeder, Georg, BRD, SAKSA, (DE)

2 • Brehmer, Edgar, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab, Iso Roobertinkatu 4 - 6 A, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Päällystysaineet paperin pintajalostusta varten

Bestrykningsmedel för ytförädling av papper

23

Päällystysaineet paperin pintajalostusta varten -
Bestrykningsmedel för ytförädling av papper.

Keksinnön kohteena ovat päällystysaineet paperin pintajalostusta varten, jotka sisältävät synteettistä sideainetta, pigmenttejä, optisia kirkastusaineita ja muita tavanomaisia apuaineita vesipitoisessa dispersiossa.

Paperin päällystysaineita käytetään tekniikassa paperin pintaominaisuuksien parantamiseksi. Tavallisesti koostuu näihin aineisiin sisältyvä sideaine kahdesta komponentista - synteettisestä emulsio-polymeraatista ja luonnollisesta sideaineesta. Käytetyillä luonnollisilla sideaineilla on se epäkohta että ne usein ovat vaikeasti saatavissa ja että niillä luonnontuotteina on epätasainen laatu. Sen vuoksi on tekniikassa pyritty kehittämään päällystysaineita, jotka koostuvat pelkästään synteettisistä sideaineista.

Pelkästään synteettisiin sideaineisiin perustuvilla paperin päällystysaineilla on useita epäkohtia. Siten eivät esimerkiksi optisten kirkastusaineiden vaikutus ja vesiretentio niistä valmistetuissa päällysteissä ole täysin tyydyttävät.

Keksinnön tarkoituksena oli löytää paperin päällystysaineisiin lisäaine joka mahdollistaisi päällystysaineiden valmistuksen ilman

luonnollisten sideaineiden lisäystä. Täten tulisi aikaansaada yhtä hyvät yleisominaisuudet kuin luonnollisia sideaineita lisättäessä.

Tehtävä ratkaistiin siten että päällystysaineisiin lisättiin 2 - 30 paino-% polyetyleenioksidia jonka moolipaino on 6 000 - 50 000, kulloinkin laskettuna sideaineen kiintoainepitoisuuden ja polyetyleenioksidin yhteismäärästä.

Erään edullisen suoritusmuodon mukaan lisätään keksinnön mukaisia polyetyleenioksideja määrässä 5 - 20 paino-%, kulloinkin laskettuna sideaineen kiintoainepitoisuuden ja polyetyleenioksidin yhteismäärästä. Käytetään erityisesti sellaisia polyetyleenioksideja joiden moolipaino on 15 000 - 20 000. Voidaan käyttää kaupallisia tuotteita.

Synteettisinä sideaineina voidaan tässä yhteydessä käyttää tavallisia polymeraattidispersioita, esim. polyvinyyliasetaatista tai butadieenin, metakryylihapoesterin tai myös akryylihapo/vinyyliasetaatin kopolymeraateista. Mieluimmin käytetään sideaineena butadieeni/styreeni-kopolymeraatteja, jotka vielä voivat olla karboksyloituja.

Tavallisimmin sisältää päällystysaineiden koostumus pigmenttejä, täyteaineita ja sideaineita, joiden tarkoituksena on sitoa pigmentit paperin pintaan. Tärkeimmät pigmentit ovat kaoliini, titaanidioksidi, bariumsulfaatti, satiinivalkoinen (kalsium-sulfo-aluminaatti), liitu, talkki. Päällystysaineiden edullisten juoksevuusominaisuuksien vast. optisten ominaisuuksien saavuttamiseksi, voidaan vielä lisätä pigmenttijakajia, vaahtoamisenestoaineita, optisia kirkastusaineita. Päällystysaineet voidaan levittää ilma-harjalla tai Roll-coater'illä tai käyttämällä terämenetelmää. Tällä menetelmällä valmistettuja papereita voidaan käyttää syvä-, kirja- ja offsetpainannassa - sekä arkki- että rullapainannassa.

Keksinnön mukaisilla päällystyaineilla päällystetyillä paperipinnoilla on erinomainen vesiretentio. Lisäksi ovat pinnat erittäin valkoiset, niillä on huomattavasti parempi kiilto kuin sellaisilla päällystetyillä papereilla joiden päällystysaineisiin ei ole lisätty polyetyleenioksidia. Vaikkakin polyetyleenioksidilla on hydrofiilisiä ominaisuuksia, on yllättävästi todettu etteivät sitä sisältävien synteettisten sideaineiden ominaisuudet ole huonontuneet missään suuremmassa määrin mitä vesiretentioon tulee. Ei edes silloin kun jopa 20% sideaineesta korvattiin polyetyleenioksidilla. Päällysteen taittuvuus ei myöskään muuttunut missään huomattavassa määrin.

EsimerkitEsimerkki 1

Kaikissa kokeissa käytetään kaupallista, karboksyloituun styreeni/butadieeni-kopolymeraattiin perustuvaa sideainetta (styreeni/butadieeni-suhde: 70/30; karbonihappopitoisuus: noin 1%). Alla on lueteltu sen tärkeimmät ominaisuudet. Lisäksi vertailukohteena sideaine: polyetyleenioksidi (moolipaino: 20 000)-seos, painosuhteessa 85 : 15.

Taulukko I

	sideaine	sideaine + polyetyleenioksidi
Kiintoainepitoisuus [%]	50	50
pH-arvo	6,4	6,3
Pintajännitys [dyn/cm^{-1}]	46,8	46,7
Hiukkasjakautuma (sameus %:ssa 0,0125%:ssa dispersiossa)	14,0	10,0
Viskositeetti (mPas kun $D=78 \text{ sek}^{-1}$ - sekoitusaika: 1 tunti)	200	300

Tällä sideaineella valmistetaan paperin päällystysaine, jonka koostumus on seuraava (määrät paino-osina):

Eurocaly K	100,00
Sideainetta (kiintoaine)	14,00
Sterocoll D	0,90
Calgon PTH	0,20
Polysuolaa	0,15
Blancophor PSR	0,20

Näin valmistetun päällystysaineen ominaisuudet olivat seuraavat:

Taulukko II

	1	2	3	4	5
Sideaine/polyetyleenioksidi (moolipaino 12 000) - painosuhte	100/0	95,5	90/10	-	-
Sideaine/polyetyleenioksidi (moolipaino 20 000) - painosuhte	-	-	-	95,5	90/10
Viskositeetti (mPas kun $D=78 \text{ sek}^{-1}$ - sekoitusaika: 1 tunti)	646	547	491	526	494
pH-arvo	7,8	7,9	7,8	7,8	7,8
Kiintoainepitoisuus [%]	55,7	55,7	55,7	55,7	55,7
Vesiretentio [sek]	37	46	57	51	59

Kokeiden 1 - 5 mukaan valmistettuja päällystysaineita levitetään kulloinkin 12 g/m^2 :n raakapaperille, jonka ominaisuudet ovat seuraavat:

Raakapaino:	58 g/m^2
Tuhkapitoisuus:	18 %
Cobb-koe:	60 g/m^2

Levitys suoritettiin koepäällystyslaitteessa käyttäen "Trailing-Blade Coater"iä nopeudella 100 m/min . Levitetyn päällystysaineen annettiin kuivua jäännöskosteuteen 8% ja satinoitiin 100 kp/cm :n viivapaineella syöttämällä kolmitelakalanteriin. Paperia kokeiltiin kun se oli ilmastoitu 55%:n suhteellisessa kosteudessa ja 23°C :ssa. (Taulukko III).

Taulukko III

	1	2	3	4	5
Nyhtämislujuus $\times)$ $\times\text{X})$ [cm/sek]	100	100	100	100	100
Cobb-koe $\times)$ [g/m^2]	56	56	55	56	55
K+N koe $\times)$ (valkoisuusasteen häviö %:ssa 30"/60" jälkeen)	27/30	31/34	30/34	31/33	29/31
Valkoisuusaste $\times)$	79,2	81,2	81,8	81,6	82,2
Märkäkuluminen $\times)$ (% sameus)	40	42	43	40	41
Kiilto $\times)$	31	29	32	36	38

$\times\text{X})$ IGT-nyhtämisöljy L
2 m/sek:iin nouseva painenopeus

Esimerkki 2

Käyttämällä samaa sideainetta kuin esimerkissä 1 valmistetaan allaolevat paperin päällystysaineet (määrät paino-osina).

Kokeen No.	6	7	8
Euroclay K	100	100	100
Sideaine (kiintoaine)	9,9	8,8	7,7
Polyetyleenioksidi (moolipaino 20 000)	1,1	2,2	3,3
Sterocoll D	0,3	0,3	0,3
Blancophor P	1,7	1,7	1,7

Esimerkin 1 mukaisesti käsitellyllä raakapaperilla on seuraavat ominaisuudet:

Taulukko IV

	6	7	8
Nyhtämislujuus $\times$) $\times$) [cm/sek]	25	25	25
Cobb-koe $\times$) [g/m ²]	53	56	54
K+N-koe $\times$) (valkoisuusasteen häviö %:ssa 30"/60" jälkeen)	25/29	29/32	29/33
Valkoisuusaste $\times$)	85,0	86,6	86,9
Märkäkuluminen $\times$) (% sameus)	34	39	50
Kiilto $\times$)	32	38	39

$\times$) IGT nyhtämisöljy N 1 m/sek:iin nouseva painenopeus

Esimerkki 3

Esimerkin 1 mukaisella sideaineella valmistetaan seuraavat päällystysaineet (määrät paino-osina)

Koe No.	9	A $\times$)
Kaoliinia SPS	100	100
Sideainetta	11	11
Kaseiinia	-	3,3
Polyetyleenioksidia (moolipaino: 20 000)	3,3	-
Sterocoll D	0,3	0,3
Elencophor P	1,7	1,7
NaOH	0,125	0,125
Calgon	0,2	0,2
Polysuolaa	0,15	0,15

$\times$) vertauskoe

Näillä päällystysaineilla oli seuraavat ominaisuudet:

Taulukko V

	9	A
Kiintoainepitoisuus [%]	55	55
pH-arvo	8,2	9,3
Vesiretentio $\times$) [sek]	57	55
Viskositeetti (mPas kun D=78 sek ⁻¹ - sekoitus-aika 1 tunti)	948	4152

Esimerkin 1 mukaisesti käsiteltyllä raakapaperilla on seuraavat ominaisuudet:

Taulukko VI

	9	A
Nyhtämislujuus $\times$) $\times\times$) [cm/sek]	25	25
K+N-koe $\times$) (valkoisuusasteen häviö %:ssa 120" jälkeen)	38,5	39,1
Valkoisuusaste $\times$)	80,8	80,6
Märkäkuluminen $\times$) (% sameus)	56	55
Kiilto $\times$)	67	66

$\times\times$) IGT nyhtämisöljy N
0,5 m/sek:iin nouseva painenopeus

$\times$) Käytettiin seuraavia koemenetelmiä:

Nyhtämislujuus: Määritys Tappi-standardin T 499 mukaan IGT-laitteella, tyyppi AC 2, painejännitys 35 kg/cm².

K+N-koe: Käsitellyn paperin värinvastaanottavuus menetelmän "Tappi Routine Control Method RC 19" mukaan. Mittauslaite, vrt. valkoisuusastetta.

Valkoisuusaste: Mittaus tapahtui valosähköisellä remissiofotometrillä ELREPHO (suodatin R 457), valmistaja Carl Zeiss.

Märkäkuluminen: "Wochenblatt für Papierfabrik. 15, 618 (1971)", kokeen kesto aika: 60".

Kiilto: Mittaus tapahtui goniofotometrin GP 2 avulla (heijastuskulma: 45°), valmistaja Carl Zeiss. Näytteiden mittauspinta-alat olivat 15 x 3 cm. Mittausarvoksi ilmoitettiin kuuden yksittäismittauksen keskiarvo. Apertuurihimmennin 0,5.

Vesiretentiokyky: Mitattiin päällystysaineen läpäisy aika standardipaperin läpi (happopesty erikoispaperi, valmistaja Schleicher & Schüll) kahden elektrodin avulla. Virran voimakkuus nostettiin 1 mA:iin.

Cobb-koe: 100 cm²:n paperin vedenottokyky mitattiin 60":n koeaikana.

Patenttivaatimukset:

24

1. Päällystysaine paperin pintajalostusta varten, joka sisältää synteettistä sideainetta, pigmenttejä, optisia kirkastusaineita ja muita tavanomaisia apuaineita vesipitoisessa dispersiossa, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 2 - 30 paino-% polyetyleenioksideja, joiden moolipaino on 6 000 - 50 000 - laskettuna sideaineen kiintoainepitoisuuden ja polyetyleenioksidin yhteismäärästä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen päällystysaine, t u n n e t t u siitä, että lisätyn polyetyleenioksidin moolipaino on 15 000 - 20 000.

3. Patenttivaatimuksen 1 ja 2 mukainen päällystysaine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 5 - 20 paino-% polyetyleenioksidia - laskettuna sideaineen kiintoainepitoisuuden ja polyetyleenioksidin yhteismäärästä.

PATENTKRAV

27

1. Bestrykningsfärg för ytförädling av papper, vilken innehåller ett syntetiskt bindemedel, pigmenter, optiska ljusningsmedel och andra sedvanliga hjälpmedel i vattendispersion, k ä n n e t e c k n a d av att den innehåller 2 - 30 viktprocent polyetenoxider med en molvikt på 6000 - 50 000, beräknat på summan av det fasta materialet i bindemedlet och polyetenoxiden.

2. Bestrykningsfärg enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a av att de använda polyetenoxiderna har en molvikt på 15 000 - 20 000.

3. Bestrykningsfärg enligt patentkraven 1 och 2, k ä n n e t e c k n a d av att den innehåller 5 - 20 viktprocent polyetenoxider, beräknat på summan av det fasta materialet i bindemedlet och polyetenoxiden.