



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 73768
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patenti myöntetty
Patent ansökan 00 11 1987

(51) Kvk/Int.Cl.* D 21 H 1/28 // B 32 B 29/00,
C 08 F 8/42, 218/04

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning 844138
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 19.10.84
(23) Aikupäivä - Giltighetsdag 19.10.84
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 20.04.85
(44) Nähtäväksipanon ja kuuljulkaisun pvm. -
Ansökan utlagd och utl skriften publicerad 31.07.87
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet 19.10.83
USA(US) 543565 Toteennäytetty-Styrkt

- (71) National Starch & Chemical Corp., Finderne Avenue, P.O.Box 6500,
Bridgewater, New Jersey, USA(US)
- (72) Josephine Rosenski, North Plainfield, New Jersey,
Joseph M. Fernandez, Plainsboro, New Jersey, USA(US)
Jeffrey M. Ulyatt, Everdon, Daventry Northamptonshire,
Iso-Britannia-Storbritannien(GB)
- (74) Oy Borenius & Co Ab
- (54) Parannetut erittäin lujat pigmenttisidosaineet paperinpäälystysseoksia
varten - Förbättrade ytterst starka pigmentbindemedel för pappersbetryk-
ningsblandningar

(57) **Tiivistelmä**

Keksinnön kohteena ovat erittäin lujat pigmenttisidosaineet paperin päälystämiseksi, joilla on lisääntynyt veden retentio ja stabilisuus. Päälystysseokset käsittävät vesipitoisen synteettisen polymeerilateksin ja pigmentin ja voivat sisältää muita paperin pigmenttipäälystyksessä käytettyjä lisäaineita. Lateksi käsittää vinyylesterisekapolymeerin, organofunktionaalisen silaanin, karboksyyli ja/tai amidiryhmiä ja valinnanvaraisesti alkyliakrylaattia, eteeniä ja/tai muita polymeroituvia komonomeerejä.

(57) **Sammandrag**

Uppfinningen avser ytterst starka pigmentbindemedel för betrykning av papper, vilka medel har förbättrad vattenretention och stabilitet. Betrykningsblandningarna omfattar en vattenhaltig syntetisk polymerlatex och pigment, och kan innehålla andra tillsatsmedel, som används vid pigmentbetrykning av papper. Latexen omfattar en interpolymer av en vinylster, en organofunktionell silan, karboxyl- och/eller amidgrupper och valbart en alkyiakrylat, eten och/eller andra polymerbara komonomerer.

Parannetut erittäin lujat pigmenttisisidosaineet paperin-
päällystysseoksia varten.

Förbättrade ytterst starka pigmentbindemedel för pappers-
bestrykningsblandningar.

Keksintö kohdistuu hyvän lujuuden omaaviin paperin päällystyksessä käytettäviin pigmenttisisideaineisiin, joilla on lisääntynyt veden retentio ja stabiilisuus. Päällystysseokset sisältävät vesipitoista synteettistä polymeerilateksia ja pigmenttiä sekä mahdollisesti myös muita paperin pigmentoimissa päällystyksessä käytettäviä lisäaineita. Lateksi käsittää vinyyliesterin, organofunktionaalisen silaanin, karboksyyli- ja/tai amidiryhmiä ja valinnanvaraisesti eteeniä ja/tai muita polymeroituvia komonomeerejä.

Valmistettaessa päällystettyä paperirainaa käytetään pigmenttiä, kuten esim. savea tai vastaavaa, johon sekoitetaan lateksisideainetta tai liima-ainetta, jolloin syntyy seos, jota alalla kutsutaan "päällystyspastaksi", jota käytetään selluloosarainan, esimerkiksi paperi- tai kartonkirainan päällystykseen. Sideainetta käytetään huomattavia määriä ja sen mukaisesti lateksisideaineen koostumuksella ja ominaisuuksilla on suuri merkitys määrättäessä valmiin päällystetyn rainan ominaisuuksia.

Paperiteollisuudessa on todettu, että lisääntyvät kuivalujuusominaisuudet voidaan saada näille lateksisideaineille sisällyttämällä siihen karboksyyli- tai amidiryhmiä. On kuitenkin kohdattu vaikeuksia yritettäessä saada enemmän kuin 2 paino-% karboksyyli-ryhmiä vinyyliesteriä sisältäviin lateksipolymeeriseoksiin, johtuen syntyvien lateksipartikkeleiden liiallisesta alkalisesta turpoamisesta. Tämä turpoamistaipumus vuorostaan saa aikaan haitallisen lateksin sakeutumisen näissä pH-arvoissa ja sen seurauksena ongelmia tällaisten materiaalien kulje-

tuksessa tavanomaisissa lateksinkäsittelylaitteistoissa, joissa yleisesti käytetyt viskositeetit ovat pienempiä kuin n. 1000 cps.

Rinnakkaiset patenttihakemukset US hak. no. 417 291, joka on myönnetty 26.7.1983 numerolla 4 395 499, ja US hak. no. 417 020, joka on haettu 13.9.1982 ja jätetty sillensä ja haettu uudelleen 14.2.1984 numerolla 580 055, esittävät, että huomattavasti korkeampi karboksyyli-ryhmien määrä, jonka seurauksena päällysteen lujuus paranee, voidaan saavuttaa pienemmällä alkalisella turpoamisella lisäämällä sekapolymeeriin jotakin tiettyntyyppistä polyeteenisesti tyydyttymätöntä komonomeeria. Päällysteen lujuutta voidaan yhä parantaa käyttämällä päällysteseoksessa tiettyjä silaanikomoneereja joko seoksen tiettyjen polyeteenisesti tyydyttymättömien komonomeerien sijasta tai niiden osittaisena lisänä. Näiden silaanien käyttö parantaa myös huomattavasti amidiryhmiä sisältävistä lateksisideaineista valmistettujen paperinpäällysteiden kuivalujuusominaisuuksia.

Nyt kyseessä oleva paperin pigmenttipäällystysseos käsittää vesipitoisen synteettisen polymeerilateksisideaineen, pigmenttiä ja riittävän alkalimäärän, jotta saavutetaan pH-arvo 6...10, jolloin lateksi käsittää dispergoidun sekapolymeerin, jonka T_g arvo on $+50^{\circ}\text{C} \dots -40^{\circ}\text{C}$ ja joka koostuu oleellisesti

a) alkaanihapon vinyyliesteristä, joka on valinnanvaraisesti sekapolymeeroitu

i) 0-30 paino-%:lla eteeniä, ja/tai

ii) 0-50 paino-%:lla ainakin yhtä monomeeriä, joka on dialkyyli-($\text{C}_1\text{-C}_2$)-maleaatti, -fumaraatti tai -itakonaatti; vinyylihalidi; vinyylideenihalidi; alkyyli-($\text{C}_2\text{-C}_4$)-vinyylieetteri; hydroksialkyyli-akrylaatti tai -metaakrylaatti;

b) 0,01...3 osasta 100 osaa (a):ta kohti organofunktionaalista silaania

- c) ainakin yhdestä seuraavista
- i) 0,5...15 osasta 100 osaa (a):ta kohti etyleenisesti tavoin tyydyttymätöntä mono- tai dikarboksyylihappoa tai mainitun dikarboksyylihapon puoliesteriä; tai
 - ii) 0,5...5 osasta 100 osaa (a):ta kohti α, β -olefiinisesti tyydyttymättömän karboksyylihapon amidia, N-alkyloliamidia tai N-alkoksyylialkyyliamidia; ja
- d) 0...1 osasta 100 osaa (a):ta kohti polyeteenisesti tyydyttymätöntä komonomeeriä, joka on triallyylisyanuraatti, triallyyli-isosyanuraatti, diallyylimaleaatti, diallyylifumaraatti, divinyylibentseeni tai diallyyliftalaatti.

Vinyyliesterimonomeereihin, joita voidaan tässä käyttää kuuluvat 1-13 hiiliatomia sisältävien alkaanihappojen vinyyliesterit. Tyypillisiä esimerkkejä ovat: vinyliasettaatti, vinyylipropionaatti, vinyylibutyraatti, vinyyli-isobutyraatti, vinyylivaleriaatti, vinyyli-2-etyyliheksanoaatti, vinyyli-isooktanoaatti, vinyylidekanoaatti, vinyylipivalaatti ja vinyyliversataatti. Edellä mainituista on vinyliasettaatti ensisijainen monomeeri sen hyvän saatavuuden ja halvan hinnan vuoksi.

Vinyyliesteriä voidaan käyttää yksinään sekapolymerin perusmonomeerinä, kuitenkin yleensä lisätään ainakin yhtä muuta monomeeriä, joka kykenee muodostamaan kopolymerin vinyyliesterin kanssa ja saavuttamaan vaaditulla alueella olevan T_g arvon. Eräs hyödyllinen monomeeri tällaisiin tarkoituksiin on eteeni, jota tässä käytettynä lisätään 1...30% mieluummin 5...25% sekapolymerin painosta.

Muita tiettyjä kopolymeroituvia monomeerejä voidaan käyttää toivotun sekapolymerin valmistuksessa. Näihin monomeereihin kuuluvat dialkyyli-(C₁-C₆)-maleaatit, -fumaraatit tai itakonaatit; vinyylihalidit ja vinyylideenihalidit kuten vinyylikloridi, vinyylibromidi ja vinyylideenikloridi; alkyyli-(C₂-C₁₀)-vinyylieetterit, kuten metyyli-vinyylieetteri ja isobutyli-vinyylieetteri; ja hydroksialkyylialkyyliaatit tai -metakry-

laatit. Jos tämän ryhmän monomeerejä käytetään, niiden käyttömäärät ovat tavallisesti noin 5...50 paino-% sekapolymeerin kuivapainosta.

Alan ammattimies havaitsee, että edellä mainittujen ryhmien spesifisiä monomeerejä voidaan liittää vinyyliesterisekapolymeeriin tavanomaisesti käytetyissä suhteissa. Sopivia sekapolymeerejä voidaan valmistaa etenkin vinyyliaetaatista, eteenistä ja vinyylidikloridista.

Käyttökelpoiset organofunktionaaliset silaanit ovat niitä, jotka joko ottavat suoraan osaa reaktioon vapaa-radikaalipolymeroinnilla tai osallistuvat kondensaatioreaktioon sekapolymeerirungossa jo olevien muiden ryhmien kanssa. Ensin mainittuun ryhmään kuuluvia tyypillisiä silaaneja ovat esim. ne vinyyli- tai merkaptosubstituoidut silaanit, jotka kopolymeroituvat vinyyliaetaatti- tai vinyyliaetaattialkyyliaakrylaattisekapolymeerin kanssa. Tämän ryhmän edustavia kaupallisesti saatavia silaaneja ovat vinyylitrikloorisilaani, vinyylitrietoksisilaani, vinyylitrimetoksisilaani, vinyylitris(2-metoksietoksi)silaani, gammametakryylioksi-propyyylitrimetoksisilaani, gamma-metakryylioksi-propyyylitris-(2-metoksietoksi)silaani, vinyylitriasetoksisilaani ja gamma-merkaptopropyyylitrimetoksisilaani. Tyypillisiä toisen ryhmän silaaneja ovat glysidyyli-ryhmiä sisältävät silaanit, jotka voivat reagoida polymeerissä jo olevien muiden funktionaalisten ryhmien kuten karboksyyli-ryhmien kanssa. Edustavia tämän tyyppisiä silaanimonomeerejä ovat gamma-glysidoksi-propyyylitrimetoksisilaani, beta-(3,4-epoksisykloheksyyli)-etyylitrimetoksisilaani.

Vaaditaan myös, että käytetyt lateksisideaineet sisältävät joko karboksyyli- tai amidiryhmiä.

Yleisesti, mitä tahansa eteenisesti tyydyttymätöntä mono- tai dikarboksyylihappoa voidaan käyttää karboksyyli-ryhmien lähteenä. Esimerkkejä sopivista hapoista ovat eteenisesti tyydytty-

mättömät monokarboksyylihapot kuten akryyli-, vinyylietikka-, krotoni-, metakryyli-, tigliinihappo jne.; eteenisesti tyydyttymättömät dikarboksyylihapot, kuten maleiini-, fumaari-, itakoni-, sitrakoni-, hydromukoni-, allyylimoloni- ja jne. sekä näiden dikarboksyylihappojen puoliesterit, kuten mono(2-etyyliheksyyli)-maleaatti, monoetyylimaleaatti, monobutyylimaleaatti jne.

Käyttökelpoisia amideja ovat α, β -olefiinisesti tyydyttymättömien karboksyylihappojen amidit kuten akryyliamidi, metakryyliamidi ja diasetoniakryyliamidi; α, β -olefiinisesti tyydyttymättömien karboksyylihappojen N-alkyloliamidit, kuten N-metyloliakryyliamidi ja N-metylolimetakryyliamidi; α, β -olefiinisesti tyydyttymättömien karboksyylihappojen N-alkoksiakryyliamidit kuten N-metoksimetyyliakryyliamidi ja N-butoksimetyylimetakryyliamidi.

Jos käytetään amideja, niitä on yleensä n. 0,5...5 osaa 100 osaa kohti vinyyliesterisekapolymeeria, kun taas karboksyyliryhmiä sisältäviä monomeerejä voidaan käyttää noin 0,5...15 osaa. Todettakoon edelleen, että sekapolymeeriä voidaan valmistaa sekä amidi- että karboksyyliryhmiä sisältävistä monomeereistä joiden enimmäismäärät riippuvat käytetystä polymerointimenetelmästä.

Saataville paperin päällystyslateksiseoksille on ominaista lisääntynyt veden retentio ja joissakin tapauksissa vähäisempi reaktiivisuus alkalia kohtaan lateksitilassa ja sen ansiosta päällystettyjen lopullisten paperiarkkien parantuneet kuivalujsuusominaisuudet.

Tyypillisiä menetelmiä kyseisessä päällysteseoksessa käytettävien sekapolymeerilateksien valmistamiseksi. Vinyyliesteri, valinnanvarainen komonomeeri, organofunktionaalinen silaani, karboksyylihappo tai amidi, ja polyeteenisesti tyydyttymätön monomeeri, sikäli kun sitä käytetään, sekapolymeeroidaan vesiliuoksessa katalyytin ja emulsiota stabiloivan määrän kanssa

anionista tai ei-ionista pinta-aktiivista ainetta tai niiden seosta. Vesisysteemiä pidetään, mikäli tarpeellista, pH-alueella 2...6 sopivalla puskurireagenssilla. Polymerointi suoritetaan tavanomaisissa lämpötiloissa, 21...107 °C:ssa (70...225 °F), mieluummin 49...79 °C:ssa (120...175 °F), riittävän ajan, jotta saavutetaan alhainen monomeeripitoisuus, esimerkiksi 0,5...10 h, mieluummin 2...6 h, jolloin saadaan lateksi, jossa on vähemmän kuin 1,5 p-%, mieluummin vähemmän kuin 0,5 p-% vapaata monomeeria. Tavanomaisia jaksottaisia, puolittain jatkuvatoimisia tai jatkuvatoimisia polymerointiprosesseja voidaan käyttää ja joita kuvaa esim. US-patenttijulkaisussa no. 3 706 697 myönnetty 19.12.1972 R. H. Backderf'ille.

Polymerointi saadaan tyypillisesti käynnistymään vapaiden radikaalien initiaattorilla kuten vesiliukoisella perhapolla tai sen suolalla esim. vetyperoksidilla, natriumperoksidilla, litiumperoksidilla, peretikkahapolla, perrikkihapolla tai niiden ammonium- ja alkalimetallisuoloilla esim. ammoniumpersulfaatilla, natriumperasetaatilla, litiumpersulfaatilla, kaliumpersulfaatilla ja natriumpersulfaatilla. Vaihtoehtoisesti voidaan myös käyttää orgaanisia peroksiedeja kuten bentsyyliperoksidia ja t-butyylhydroperoksidia. In fiaattorin sopiva konsentraatio on 0,05...5 p-%, mieluummin 0,1...3 p-%.

Vapaiden radikaalien initiaattoria voidaan käyttää yksin ja termisesti hajoitettuna vapaan radikaalin initioivan osan vapauttamiseksi tai voidaan käyttää yhdessä sopivan pelkistimen kanssa, hapetuspelkistysparina. Pelkistin on tyypillisesti hapettava rikkiyhdiste, kuten alkalimetallin metabisulfiitti ja pyrosulfiitti esim. natriummetabisulfiitti, natriumformaldehydysulfoksaatti, kaliummetabisulfiitti ja natriumpyrosulfiitti. Kopolymeroinnissa käytettävän pelkistimen määrä voi yleisesti vaihdella 0,1:stä 3:een paino-% polymeerin määrästä.

Emulgointiaine voi olla jokin ei-ioninen tai anioninen öljyveteen pinta-aktiivinen aine tai niiden seos, joita yleisesti käytetään emulsiopolymerointimenetelmissä. Milloin emulgointi-

aineiden yhdistelmiä käytetään on parasta käyttää verrattain hydrofobisia emulgointiaineita yhdessä verrattain hydrofiilisen aineen kanssa. Emulgointiaineen määrä on yleensä 1...10%, mieluummin n. 2...8% polymeroinnissa käytetyn monomeerin painosta.

Polymeroinnissa käytetty emulgointiaine voidaan myös lisätä kokonaisuudessaan polymerointiväliaineeseen alkupanostukseen tai osa emulgointiaineesta esim. 90...25% voidaan lisätä jatkuvasti tai jaksottaisesti polymeroinnin aikana.

Parhain sekapolymeroointiprosessi on modifioitu jaksottainen prosessi, jossa joidenkin tai kaikkien komonomeerien ja emulgointiaineen pääosat annostellaan reaktioastiaan sen jälkeen, kun polymerointi on aloitettu. Tällä tavalla voidaan saavuttaa hyvin eriateisen reaktiivisuuden omaavien monomeerien kopolymeroinnin hallinta. On parasta lisätä pieni osa vinyyliesteristä alussa ja sen jälkeen loput vinyyliesteristä ja muut komomeerit jaksottaisesti tai jatkuvasti polymerointijakson aikana, joka voi kestää 0,5...10 h, mieluummin 2...6 h.

Siinä tapauksessa, että vinyyliesterisekapolymeerit sisältävät eteeniä, on polymerointi tapahtuma edellä esitetyn kaltainen paitsi, että se suoritetaan $10...132 \times 10^5$ Pa:n (10-130 ilmakehää) paineessa käyttäen polymerointimenetelmiä, joita on kuvattu esim. US patenttijulkaisuissa no. 3 708 388, myönnetty 2.1.1973 ja hakijana M. K. Lindeman et al; no. 3 404 112, myönnetty 30.1.1973 hakijana G. Biale; ja no. 4 164 488, myönnetty 14.8.1979 hakijana B. V. Gregorovich. Näissä tapauksissa sekapolymeerin eteenipitoisuus riippuu vesipitoisen polymerointiväliaineen eteenipitoisuudesta. Polymerointiväliaineen eteenipitoisuutta sääteleviä tekijöitä ovat mm. eteenin osapaine väliaineen yläpuolisessa kaasufaasissa, polymerointilämpötila ja kaasufaasin ja nestemäisen väliaineen välinen sekoitusaste. Tavallisesti polymerointi suoritetaan 49...79 °C:n (120...175 °F) lämpötilassa ja näissä lämpötiloissa eteenin osapaineet $345...10342 \times 10^3$ Pa (50...1500 psig.),

mieluimmin 1724...6895 x 10³ Pa (250...1000 psig.) riittävät liittämään 1...30 p-%, mieluimmin 5...25 p-% eteeniä polymeeriin. Reaktiiväliainetta sekoitetaan mieluimmin sekoittajalla, kuitenkin muitakin sekoitustapoja, kuten nesteen huuhtelemista kaasufaasista kierrätettävällä eteenillä, voidaan käyttää. Suosituimmassa menetelmässä eteenin osapaine pidetään vakiona polymerointivaiheen ajan, joten tätä monomeeria syötetään jatkuvasti vakiomäärä.

Kummassakin tapauksessa latekseja syntyy ja käytetään suhteellisen suurissa kuiva-ainepitoisuuksissa esim. 35%:sta 70%:iin, vaikkakin ne voidaan laimentaa vedellä tarvittaessa. Parhaimmat lateksit sisältävät 40...60 p-% ja kaikkein parhaimmat 50...60 p-% kuiva-ainetta.

Lateksin partikkelikokoa voidaan säädellä käytetyn ei-ionisen tai anionisen emulgointiaineen tai -aineiden määrillä. Pienempien partikkelikokojen saavuttamiseksi käytetään suurempia emulgointiainemääriä. Yleisenä sääntönä on, että mitä suurempaa emulgointiainemäärää käytetään sitä pienempi on keskimääräinen partikkelikoko.

Varsinainen paperinpäällystysseos käsittää sekapolymeerilateksin sekä pigmenttiä, kuten savea, ja tavallisia paperinpäällystyslisäaineita, joihin voi kuulua muita sideaineita kuten polyvinyylialkoholi, proteiini (esim. kaseiini tai soijaproteiini), tai tärkkelys kuten alan asiantuntijat hyvin tietävät.

Paperin päällystyksessä käytetty pigmentti voi olla mikä tahansa tavanomaisesti käytetyistä. Tavallisesti ainakin osa pigmentistä on savea, ja tämä osa voi olla mitä tahansa paperin päällystyksessä tavallisesti käytetyistä savista, kuten kidevedelliset alumiinisilikaatit kaoliiniryhmän savista, hydratoituneet piihapposavet ja erityistyyppiset savet, joita on suositettu kirjan "Kaolin Clays and their Industrial Uses" J. M. Huber Corp. (1949), New York, N.Y. luvuissa 10...16. Saven

itsensä lisäksi voidaan käyttää muita paperipigmenttejä, kuten esim. kalsiumkarbonaattia, titaanioksidia, blanc fixe'ä, lito-ponia, sinkkisulfidia tai muita päällystepigmenttejä kuten muoveja esim. polystyreeniä eri suhteissa esim. 50 paino-prosenttiin asti, mieluummin 35 p-%:iin asti saveen määrästä. Sen lisäksi seos voi sisältää muita lisäaineita kuten sinkkioksidia ja/tai dispergoivaa tai stabiloivaa ainetta, kuten tetranatriumpyrofosfaattia. Tavallisesti paperin päällystysseos sisältää 100 osaa pigmenttiä, joka koostuu 65...100 osasta savea ja 0...35 osasta toista pigmenttiä; 0,01...0,5 osasta dispergoivaa tai stabiloivaa ainetta; 3...30 osasta sekapolymerilateksia (kuiva-ainetta); 0...25 osasta toista sideainetta; 0...0,2 osasta vaahdonestoainetta ja riittävästä määrästä vettä toivotun kuiva-ainepitoisuuden saavuttamiseksi. Näitä aineosia käytettäessä saatavan päällysteseoksen muunnokset ja koostumus ovat alan asiantuntijoiden tiedossa.

Näin valmistetuilla päällystysseoksilla voidaan päällystää kuitumaisia paperirainoja käyttäen kaikkia tavanomaisia päällystyslaitteita, joihin kuuluvat, muiden muassa teräpäällystimet, ilmakaavinpäällystimet, telapäällystimet ja muut niiden kaltaiset laitteet.

Seuraavissa esimerkeissä kaikki lämpötilat ovat Celcius-asteina ja kaikki silaanin, karboksyylihapon tai amidin ja valinnanvaraisten polyeteenisesti tyydyttymättömien komonomeerien osuudet on laskettu sataa paino-osaa kohti yhdistettyä vinyylimesteriä, eteeniä ja/tai muita komonomeerejä. Esimerkeissä tiettyjen lateksien ja päällystyspастоjen testauksessa käytettiin seuraavia testausmenetelmiä:

Brookfield- viskositeetti-arvot saatiin käyttämällä Spindle no. 2:ta esitetyn mukaisesti 20 rpm:ssä ja/tai 100 rpm:ssä.

Kartongin kuivalujuusarvot määritettiin käyttäen IGT Dynamic Pick Tester:iä, esitetyn mukaista IPI-tahmeuden luokiteltua mustetta, jousisovitusta "B" ja 35 kg:n kuormaa.

Esimerkki 1

Valmistettiin sarja latekseja käyttäen 15% eteeniä sisältäviä eteenivinyyliasetatti kopolymeerejä. Latekseja sovellettiin pigmenttisideaineina päällyspastoissa, käyttäen 100 osaa savea, 16 osaa lateksia (kuivapaino), 0,3 osaa karboksimeytylliselluloosaa ja 1,28 osaa Berset:tä. Syntyneiden pastojen testaukset on esitetty taulukoissa I-A ja I-B, joissa I-A edustaa latekseja, jotka sisältävät amidiryhmiä kun taas I-B edustaa karboksyyliiryhmiä sisältäviä latekseja.

Taulukko I-A

Silaani	N-metylooliakryyliamidi	IGT (No. 5 muste)
-	1,0	430
0,5	1,0	610
1,0	1,0	550

Taulukko I-B

Silaani	Monoetyylimaleaatti	IGT (No. 5 muste)
-	1,5	330
0,5	3,0	460

Patenttivaatimukset

73768

1. Paperin pigmenttipäällysteseos, joka käsittää vesipitoisen synteettisen polymeerilateksisideaineen, pigmenttiä ja riittävän alkalimäärän, jotta saavutetaan pH-arvo 6-10, jolloin lateksi käsittää siihen dispergoidun sekapolymeerin, jonka T_g arvo on $+50\text{ }^{\circ}\text{C} \dots -40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja joka koostuu oleellisesti

a) alkaanihapon vinyyliesteristä, joka on valinnanvaraisesti sekapolymeeroitu

i) 0-30 paino-%:lla eteeniä, ja/tai

ii) 0-50 paino-%:lla ainakin yhtä monomeeriä, joka on dialkyyli-(C_1 - C_2)-maleaatti, -fumaraatti tai -itakonaatti; vinyylihalidi; vinyylideenihalidi; alkyyli-(C_2 - C_4)-vinyylieetteri; hydroksialkyyli-akrylaatti tai -metaakrylaatti;

c) ainakin yhdestä seuraavista

i) 0,5...15 osasta 100 osaa (a):ta kohti etyleenisesti tyydyttymätöntä mono- tai dikarboksyylihappoa tai mainitun dikarboksyylihapon puoliesteriä; tai

ii) 0,5...5 osasta 100 osaa (a):ta kohti α, β -olefiinisesti tyydyttymättömän karboksyylihapon amidia, N-alkyloliamidia tai N-alkoksiaalkyyliamidia; ja

d) 0...1 osasta 100 osaa (a):ta kohti polyeteenisesti tyydyttymätöntä komonomeeriä, joka on triallyylisyanuraatti, triallyyli-isosyanuraatti, diallyylimaleaatti, diallyylifumaraatti, divinyylibentseeni tai diallyyliftalaatti,

t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi

b) 0,01...3 osaa 100 osaa (a):ta kohti organofunktionaalista silaania, joka on jokin seuraavista vinyylitrikloorisilaani, vinyylitrietoksisilaani, vinyylitrimetoksisilaani, vinyylitris(2-metoksietoksi)silaani, gammametakryylioksi-propyyli-trimetoksisilaani, gammametakryylioksi-propyyli-tris-(2-metoksietoksi)silaani, vinyylitriasetoksisilaani, gamma-merkaptopropyyli-trimetoksisilaani, gamma-glysidoksi-propyyli-trimetoksisilaani tai beta-(3,4-epoksisykloheksyyli)-etyylitrimetoksisilaani.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, tunnettu siitä, että vinyyliesteri on vinyyliformiaatti, vinyyliasettaatti, vinyylipropionaatti, vinyylibutyyraatti, vinyyli-isobutyyraatti, vinyylivaleriaatti, vinyyli-2-etyyliheksanoaatti, vinyyli-iso-oktanoaatti, vinyylinonaatti, vinyylidekanoaatti, vinyylipivalaatti tai vinyyliversataatti.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, tunnettu siitä, että vinyyliesteri on vinyyliasettaatti ja organofunktionaalinen silaani on gamma-metakryylioksi-propyyli-trimetoksisilaani.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, tunnettu siitä, että karboksyylihappokomponentti on akryylihappo, vinyylietikkahappo, krotonihappo, metakryylihappo, tigliinihappo, maleiinihappo, fumaarihappo, itakonihappo, sitrakonihappo, hydromukonihappo, tai allyylimolonihappo, mono-(2-etyyliheksyyli)maleaatti, monoetyylimaleaatti tai monobutyylimaleaatti.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, tunnettu siitä, että amidikomponentti on akryyliamidi, metakryyliamidi, diasetoniakryyliamidi, N-metylooliakryyliamidi, N-metylolimetakryyliamidi, N-metoksimetyyliakryyliamidi tai N-butoksimetyyli-metakryyliamidi.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, tunnettu siitä, että karboksyylihappokomponentti on monoetyylimaleaatti tai että amidikomponentti on N-metylooliakryyliamidi.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, tunnettu siitä, että päällyste koostuu 100 osasta pigmenttiä, 0,01... 0,5 osasta dispergointiainetta, 3...30 osasta (kuivapaino) lateksia, 0...25 osasta toista sideainetta, 0...0,2 osasta vaahdonestoainetta ja riittävästä vesimäärästä, jotta saavutetaan 35...70 paino-% kuiva-ainepitoisuus.

8. Kuituraina, joka on päällystetty patenttivaatimuksen 1 mukaisella paperin pigmenttipäällysteseoksella.

9. Menetelmä kuiturainan päällystämiseksi, joka käsittää rai-
nan käsittelyn patenttivaatimuksen 1 mukaisella vesipitoisella
paperin pigmenttipäällysteseoksella.

Patenttkrav

1. Pigmenterad pappersbetrykningsblandning som omfattar ett vattenhaltigt syntetiskt latexbindemedel, pigment och en tillräcklig mängd alkali för att få pH 6...10, varvid latexen omfattar en i densamma dispergerad interpolymmer med ett T_g -värde om +50...-40°C, som består väsentligen av

a) en vinylester av en alkansyra, som är valbart interpolymmeriserad med:

i) 0-30 vikt-% eten, och/eller

ii) 0-50 vikt-% av minst en monomer, som är dialkyl-
(C₁-C₂)-maleat, -fumarat eller -itakonat; vinylhalid;
vinylidenhalid; alkyl-(C₂-C₄)-vinyleter; hydroxialkyl-
akrylat eller -metakrylat;

c) åtminstone en av följande

i) 0,5...15 delar per 100 delar (a) etyleniskt omättad
mono- eller dikarboksylsyra eller halvester därav;
eller

ii) 0,5...5 delar per 100 delar (a) en amid, N-alkylol-
amid eller N-alkoxialkylamid av en α, β -olefiniskt
omättad karboxylsyra; och

d) 0...1 delar per 100 delar (a) av en polyeteniskt omättad
komonomer, som är triallylcyanurat, triallyl-isocyanurat,
diallylmaleat, diallylfumarat, divinylbensen eller diallyl-
ftalat,

k ä n n e t e c k n a t av att den ytterligare innehåller

b) 0,01...3 delar per 100 delar (a) av en organofunktionell
silan, som är någon av följande vinyltriklorisilan, vinyltri-

etoxisilan, vinyltrimetoxisilan, vinyl-tris-(2-metoxietoxi)silan, gamma-metakryloxipropyltrimetoxisilan, gammametakryloxipropyl-tris-(2-metoxietoxi)silan, vinyltriacetoxisilan, gamma-merkaptopropyltrimetoxisilan, gamma-glycidoxipropyltrimetoxisilan eller beta-(3,4-epoxicyklohexyl)-etyltrimetoxisilan.

2. Blandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att vinylestern är vinylformiat, vinylacetat, vinylpropionat, vinylbutyrat, vinyl-isobutytrat, vinylvaleriat, vinyl-2-ethylhexanoat, vinyl-iso-oktanoat, vinylnonat, vinyldekanoat, vinylpivalat eller vinylversatat.

3. Blandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att vinylestern är vinylacetat och den organofunktionella silanen är gamma-metakryloxipropyltrimetoxisilan.

4. Blandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att karboxylsyra-komponenten är akrylsyra, vinylättiksyra, krotonsyra, metakrylsyra, tiglinisyra, maleinsyra, fumarsyra, itakonsyra, citrakonsyra, hydromukonsyra, eller allylmolonsyra, mono-(2-ethylhexyl)maleat, monoethylmaleat eller monobutylmaleat.

5. Blandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att amidkomponenten är akrylamid, metakrylamid, diacetonakrylamid, N-metylolakrylamid, N-metylolmetakrylamid, N-metoximetylakrylamid eller N-butoximetyl-metakrylamid.

6. Blandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att karboxylsyra-komponenten är monoethylmaleat eller att amidkomponenten är N-metylolakrylamid.

7. Blandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att bstrykningen består av 100 delar av pigmentet, 0,01...0,5 delar dispergeringsmedel, 3...30 delar (torrvikt) latex, 0...25 delar av ett andra bindemedel, 0...0,2 delar

skumförhindrande medel och en tillräcklig mängd vatten för att erhålla en fastämnesshalt om 35...70 vikt-%.

8. En fiberbana, som är bestruken med den pigmenterade bestrykningsblandningen enligt patentkravet 1.

9. Förfarande för bestrykning av en fiberbana, vilket omfattar behandling av fiberbanan med den vattenhaltiga pigmenterade pappersbestrykningsblandningen enligt patentkravet 1.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar: 833257 (D 21 H 1/28).

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Ruotsi-Sverige(SE) 443 169 (D 21 H 1/28).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 48 476, 64 209, 68 852 (D 21 H 1/28).