

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 146726 B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 1738/78

(51) Int.Cl.³: D 21 H 1/28

(22) Indleveringsdag: 20 apr 1978

(41) Alm. tilgængelig: 23 okt 1978

(44) Fremlagt: 12 dec 1983

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 22 apr 1977 FR 7712159

(71) Ansøger: *RHONE-POULENC-INDUSTRIES; 75 Paris 8eme, FR.

(72) Opfinder: Jean-Claude *Daniel; FR, Jacques *Grossoileil; FR, Robert *Rouillet; FR.

(74) Fuldmægtig: Patentbureauet Hofman-Bang & Boutard

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af krideret papir-
eller papmateriale med høj rivestyrke i tør og våd
tilstand

DK 146726 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde af den i krav 1's indledning anførte art til fremstilling af krideret papir- eller papmateriale med høj rivestyrke i tør og våd tilstand.

5 Det er velkendt, at vandige krideringsmidler til papir- og papmaterialer hovedsageligt indeholder pigmenter og bindemidler. Det mest almindeligt anvendte pigment er mineralske lerarter. Man kan ligeledes i små mængder i forhold til de mineralske lerarter anvende andre pigmenter, såsom calcium-
10 carbonat, titandioxid, hydrargillit, talkum eller bariumsulfat. Disse pigmenter bringes i vandig dispersion almindeligvis i alkalisk miljø og i nærvær af dispergeringsmidler, af hvilke de vigtigste er tetranatriumpyrophosphat, natriumhexamethaphosphat og lavmolekylære polyacrylater,
15 i mængder på mellem 0,2 og 0,5 vægt-% i forhold til pigmenterne. Disse pigmenter fæstnes på papiret eller pappet ved hjælp af bindemidler. Som bindemidler anvendes almindeligvis en vandig latex af en syntetisk polymer såsom en styren-butadien-copolymer, en carboxyleret styren-butadien-copolymer, et polyacrylat eller et polyvinylacetat, som anvendes
20 enten alene eller i blanding med naturlige bindemidler såsom stivelse, proteiner, kasein eller syntetiske bindemidler såsom polyvinylalkoholer. Det er ligeledes muligt at tilføre latexen stoffer, som er i stand til at forbedre
25 vandbindingsevnen af kriderings-blandinger, såsom carboxymethylcelluloser eller alginater.

Kriderings-blandingerne kan enten indeholde forskellige andre ingredienser såsom særlige tværbindingsmidler, anti-skummemidler, glidemidler, optiske blegemidler eller farvestoffer.
30

Kridering af papir- og papmaterialer ved hjælp af vandige blandinger udføres ved hjælp af en krideringsmaskine med forskellige fremgangsmåder som anvender forskellige anordninger, blandt hvilke man kan nævne dem, der i industrien

kendes under følgende betegnelser: Luftkniv, "size-press", Champion-kridermaskinen, Massey-kridermaskinen, sløbende skraber. Efter krideringen underkastes papiret eller pappet en tørring.

- 5 De egenskaber, som det kriderede papir eller pap bør besidde, varierer efter den trykteknik, som de er bestemt for, idet de to vigtigste er dybtryk og offset-tryk. Rivestyrken i tør tilstand, som er et udtryk for vedhæftningen af krideringslaget på materialet, skal være desto større jo mere
- 10 viskøs, trykfarven er. Ved fire-farve offset-tryk er man derudover tvunget til at trykke den anden, tredje og fjerde farve på steder, som forinden har været befugtet. Det er derfor vigtigt for at undgå oprivning i våd tilstand, som fører til en tilsmudsning af trykdugen og offset-pressen,
- 15 at papiret eller pappet besidder en tilstrækkelig rivestyrke i våd tilstand. Selv om man ønsker at opnå de for trykmetoden nødvendige værdier for rivestyrke i tør og i våd tilstand er man dog interesseret i at anvende den mindst mulige mængde bindemiddel, idet, jo mere bindemiddel, der er an-
- 20 vendt, desto mere forringes i almindelighed de optiske egenskaber, nemlig hvidhed og glans, som særligt skyldes pigmentet

- Blandt de som bindemidler anvendte syntetiske polymer-latexer er derfor de mest interessante sådanne, som har den
- 25 største bindeevne, eftersom de kan anvendes i mindst mulig mængde til opnåelse af den til trykmetoden krævede modstand mod oprivning i tør tilstand, og de således fører til opnåelsen af mest mulig hvidhed og glans.

- Bindemidlerne der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er baseret på en vandig latex af syntetisk polymer, hvori indholdet af opløste vandopløselige bestanddele i
- 30 vandfasen er mindre end 0,5 vægt-% i forhold til polymeren.

De vandopløselige forbindelser omfatter hovedsageligt salte bestående f.eks. af katalysator-rester, overfladeaktive mid-

ler og makromolekylære forbindelser, såsom f.eks. carboxylerede forbindelser.

5 Det har vist sig, at de latexer, hvis indhold af vandopløselige forbindelser opløst i vandfasen er tilstrækkeligt lavt, alt andet lige frembyder en forbedret bindeevne.

Som syntetiske polymere, der i form af en latex anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, kan man nævne styren-butadien-copolymere, carboxylerede styren-butadien-copolymere, polyvinylacetat, carboxylerede polyvinylacetater, alkylacrylat-vinylacetat-copolymere og carboxylerede alkylacrylat-vinylacetat-copolymere.

Bestemmelsen af latexens indhold af opløste vandopløselige bestanddele i den vandige fase foregår ved hjælp af den i det følgende beskrevne metode, som udnytter egenskaberne ved semi-permeable membraner med høj tærskelværdi for tilbageholdelse, som tillader passage af forbindelser med lav molekylvægt og, i påkommende tilfælde, carboxylerede, makromolekylære forbindelser, men som tilbageholder polymere partikler: Man underkaster den latex, der skal undersøges, og som har et kendt tørstofindhold t_1 udtrykt i procent, en ultrafiltrering ved passage gennem et laboratorieultrafiltreringsudstyr forsynet med en semi-permeabel membran, som markedsføres af patenthaveren under betegnelsen "Iris 3538". Man bestemmer vægtindholdet af tørstof i den første dråbe opsamlet permeat t_p udtrykt i procent, som er lig med indholdet i den vandige fase i latexen.

Indholdet af vandopløselige forbindelser opløst i vandfasen i latexen t_s udtrykt i vægt-% i forhold til polymeren, fås ved formlen:

$$30 \quad t_s = \frac{t_p (100 - t_1)}{t_1}$$

En til bindemidlet til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendelig latex fremstilles normalt udfra en syntetisk polymer-latex, som er kendt som værende anvendelig til fremstilling af vandige blandinger til kridering af papir- og papmaterialer til trykkeribrug, og som kan fremstilles ved enhver i sig selv kendt fremgangsmåde til vandig emulsionspolymerisation, idet man fjerner fra denne sidstnævnte en tilstrækkelig stor mængde af de vandopløselige forbindelser. Denne fjernelse kan gennemføres f.eks. ved ultrafiltrering gennem en semi-permeabel membran. I løbet af ultrafiltreringen passerer de i vandfasen opløste forbindelser igennem membranen over i permeatet, medens der opstår en fremadskridende desorption i eliminering af vandopløselige forbindelser, som har været absorberet til latexpartiklernes overflade. Ultrafiltreringen kan udføres på inden for industrien velkendt apparatur.

Et sådant apparatur er vist på vedlagte tegning, som viser et lodret snit. Det består principielt af en beholder 1 indeholdende den latex, der skal behandles, en beholder 2 indeholdende demineraliseret vand, et ultrafilter 3 og en pumpe 4. Beholderen 2 anbragt oven over beholderen 1 sikrer tilførslen af demineraliseret vand til sidstnævnte gennem ledningen 5 og den automatiske ventil 6, som aktiveres ved et flydelegeme 7, hvilket sikrer konstant fyldningsgrad af den i beholderen 1 indeholdte væske. Pumpen 4 sikrer strømmingen af latex gennem ledningen 8 til ultrafilteret 3. Gennem ledningen 9, på hvilken er anbragt strømningsmåleren 10, tilbageføres det fra ultrafilteret 3 udstrømmende koncentrat til beholderen 1. En spiral 11, som gennemstrømmes af et varmevekslingsmedium, og som er neddyppet i latexen i beholderen 1, tillader opretholdelsen af en konstant temperatur. Ledningen 12 tjener til start af installationen.

Apparaturet omfatter ligeledes stophanerne 13, 14, 15, 16 og 17 og manometrene 18 og 19.

Starten af apparaturet og gennemførslen af fremgangsmåden sker som følger: Man starter pumpen 4, medens hanen 14 er lukket og hanen 13 er åben. Derpå åbnes hanerne 14 og 15, og hanen 13 lukkes. Ved gradvis justering regulerer man åbningen af hanerne 14 og 15 således, at man opnår den ønskede udstømning af latex under det ønskede tryk, idet trykforskellen angivet af manometrene 18 og 19 reflekterer tryktabet gennem ultrafiltret 3.

Til opnåelse af en god gennemførelse af ultrafiltreringen er det fordelagtigt at respektere følgende betingelser:

- den semi-permeable membran bør have en høj tærskelværdi for tilbageholdelse, i almindelighed på mellem 5 000 og 10 000 udtrykt som molekylvægten for et standardprotein i neutralt pufret medium,
- hastigheden af latexens passage henover membranen bør være større end 0,5 m/s og fortrinsvis på mellem 1 og 2 m/s for at undgå aflejring og tilstopning af membranen samtidig med, at man begrænser tryktabet i ultrafilteret og omfanget af den forskydningspåvirkning, som latexen udsættes for,
- trykforskellen mellem de to sider af membranen bør være mellem 0,1 og 6 bar og fortrinsvis mellem 1,5 og 3 bar,
- latexens temperatur bør være mellem 0 og 100 °C og fortrinsvis mellem 0 og 50 °C,
- eftersom udstømningshastigheden for permeatet formindskes, når latexens vægtindhold af tørstof stiger, foretrækkes det at gennemføre ultrafiltreringen med stort set konstant vægtindhold, som normalt befinder sig mellem 5 og 70% og fortrinsvis mellem 45 og 55%, eventuelt efter fortynding, især når latexens viskositet er meget høj,
- standsning af apparaturet bør efterfølges af en skyllecyklus med rent vand i tilstrækkeligt omfang til at undgå irreversible aflejringer og dermed ødelæggelse af membranen.

I sådanne tilfælde, hvor latexen frembyder en mekanisk stabilitet, der er tilstrækkelig til at tåle ultrafilteringsbehandlingen uden at medføre dannelse af agglomerater, kan man først indstille latexen til en alkalisk pH-værdi almindeligvis på mellem 7,5 og 9,5. Efter ultrafiltreringen kan latexen om nødvendigt opkoncentreres, til et tørstofindhold passende til den påtænkte anvendelse.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen illustreres nærmere ved de efterfølgende eksempler.

10 EKSEMPEL 1 - 14

Eksemplerne 1, 3, 5, 7, 9, 11 og 13 er sammenligningseksempler. Eksemplerne 2, 4, 6, 8, 10, 12 og 14 er udført ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Man fremstiller vandige kriderings-blandinger og påfører hver af disse blandinger på papir ved hjælp af en krideringsmaskine med luftkniv i et lag på 20 g/m^2 udtrykt som tørstof. Man anvender et papir på 54 g/m^2 i eksemplerne 1 - 6 og på 70 g/m^2 i eksemplerne 7 - 14. Det således kriderede papir tørres i en tunnelovn ved en temperatur på 100°C , og det udsættes derpå for en kalandrering bestående af fire på hinanden følgende passager mellem to valser under et tryk på 80 kg/cm .

Efter tørring og kalandrering konditioneres det kriderede papir ved en temperatur på 20°C i en atmosfære med 65% relativ fugtighed, hvorefter det undersøges med henblik på bestemmelse af rivestyrke i tør og våd tilstand ved hjælp af følgende metoder:

Rivestyrke (tørstyrke): Denne bestemmes ved hjælp af IGT-apparatet, som er konstrueret af "Institut von Grafische Technik", og hvori man bringer papiret i kontakt med en

farverulle, hvis tryk på papiret reguleres til en fastsat værdi, og hvis hastighed vokser indtil man observerer en begyndende oprivning af det påførte lag. Rivestyrken i tør tilstand fastslås som værende værdien for den hastighed, der svarer til begyndende oprivning. Man bruger trykfarven "3805" med standardiseret klæbrighed solgt af firmaet Etablissements Lorilleux Lefranc.

Rivestyrke (vådstyrke): Denne måles ligeledes ved hjælp af IGT-apparatet, men trykfarvepåføringen foregår på en krideret papirprøve, på hvilken man forinden har anbragt en tynd vandfilm. Rivestyrken i våd tilstand bedømmes visuelt i sammenligning med andre prøver. Man anvender trykfarven "3801" solgt af firma Etablissements Lorilleux Lefranc. Resultaterne udtrykkes ved et tal på mellem 0 og 10, idet tallet 0 svarer til et papir, der viser en meget dårlig vådstyrke, og tallet 10 svarer til et papir, der udviser en fremragende vådstyrke.

Efterfølgende tabel 1 angiver for hvert eksempel henvisningen til den vandige latex, der er anvendt som bindemiddel, arten af polymer som indgår i denne latex og dens indhold af opløste vandopløselige forbindelser i den vandige fase, udtrykt i vægt-% i forhold til polymeren.

TABEL 1

Eksempel nr.	Referenc	Arten af polymer	Vægt-% vandopløselige forhold i forhold til polymer
1, 3 og 5	A	Carboxyleret styren-butadien-copolymer indeholdende 43 vægt-% butadien, 53% styren og 4% ethyleniske carboxylsyrer	4,7
2, 4 og 6	B	Carboxyleret styren-butadien-copolymer indeholdende 43 vægt-% butadien, 53% styren og 4% ethyleniske carboxylsyrer	0,3
7 og 9	C	Carboxyleret polyvinylacetat indeholdende 98% vinylacetat og 2% ethyleniske carboxylsyrer	2,24
8 og 10	D	Carboxyleret polyvinylacetat indeholdende 98% vinylacetat og 2% ethyleniske carboxylsyrer	0,48
11 og 13	E	Carboxyleret 2-ethyl-hexyl-acrylat-vinylacetat-copolymer indeholdende 88 vægt-% vinylacetat, 10% 2-ethyl-hexyl-acrylat og 2% ethyleniske carboxylsyrer	1,83
12 og 14	F	Carboxyleret 2-ethyl-hexyl-acrylat-vinylacetat-copolymer indeholdende 88 vægt-% vinylacetat, 10% 2-ethyl-hexyl-acrylat og 2% ethyleniske carboxylsyrer	0,08

Latex B, D og F, som anvendes i eksemplerne ifølge opfindelsen, er dannet ud fra henholdsvis latex A, C og E med 50 vægt-% tørstof, som er anvendt i sammenligningseksemplerne, idet man har underkastet disse den nedenfor beskrevne ultrafiltrerings-behandling. Denne behandling er i eksemplerne 2, 4 og 6 udført på latexen, som den er, og i eksemplerne 8, 10, 12 og 14 på latexen, som forinden er indstillet til et tørstofindhold på 30 vægt-% og pH-værdi 8 ved tilsætning af en vandig ammoniakopløsning.

Ultrafiltreringen blev gennemført på et apparatur med en ultrafiltreringsoverflade på $0,7 \text{ m}^2$, forsynet med en membran, hvis tærskelværdi for tilbageholdelse er på 20 000, og som markedsføres af ansøgeren under betegnelsen "Iris 3538", og som fødes med en pumpe, der er i stand til at afgive $6 \text{ m}^3/\text{h}$ ved et tryk på 3 bar. Under ultrafiltreringen holdes latexens tørstofindhold konstant ved hjælp af demineraliseret vand.

Efterfølgende tabel 2 angiver for hver af eksemplerne ifølge opfindelsen varigheden af ultrafiltreringen.

20

TABEL 2

Eksempel nr.	Varighed af ultrafiltrering (timer)
2, 4 og 6	9
8 og 10	8
12 og 14	13

25

Efter afslutning af ultrafiltreringen opkoncentreres latexerne D og F til deres begyndelsesindhold på 50 vægt-% tørstof. Efter tømning skylles apparaturet grundigt med vand. Man iagttager, at latex-aflejringen på membranen er nul.

De efterfølgende tabeller 3 og 4 angiver arten og vægtind-

holdet af faste bestanddele i kriderings-blandingerne svarende til hvert eksempel. De angiver således tørstofindholdet i vægt-%, hvortil kriderings-blandingerne, som er blevet indstillet til en pH-værdi på 8,5 ved ammoniaktilsætning, er blevet indstillet.

TABEL 3

Eksempel	1	2	3	4	5	6
Kaolin	100	100	100	100	100	100
Natriumhexametaphosphat	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Carboxymethylcellulose	0,3	0,3	-	-	-	-
Stivelse	-	-	6	6	-	-
Polyvinylalkohol	-	-	-	-	2	2
Latex A	12	-	8	-	10	-
Latex B	-	12	-	8	-	10
Vægt-% tørstof	48	48	48	48	52	52

TABEL 4

Eksempel	7	8	9	10	11	12	13	14
Kaolin	100	100	100	100	100	100	100	100
Natriumpyrophosphat	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Polyvinylalkohol	1	1	2	2	1	1	2	2
Latex C	12		10					
Latex D		12		10				
Latex E					12		10	
Latex F						12		10
Vægt-% tørstof	50	50	50	50	50	50	50	50

De efterfølgende tabeller 5 og 6 angiver de opnåede resultater for hvert eksempel.

TABEL 5

Eksempel	1	2	3	4	5	6
cm/s						
Rivestyrke (tørstyrke)	67	71	50	61	62	63
Rivestyrke (vådstyrke)	4	7	4	6	5	6

TABEL 6

Eksempel	7	8	9	10	11	12	13	14
cm/s								
Rivestyrke (tørstyrke)	42	43	42	43	42	45	52	53
Rivestyrke (vådstyrke)	3	5,5	5	6	5,5	7	8	9

- 5 Man ser, at latex B, D og F, som er bindemidler til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, fører til kriderede papirer, der udviser en rivestyrke i tør tilstand og en rivestyrke i fugtig tilstand, der er større end den, der opnås med papirer, der er krideret ved hjælp af vandige krideringsmidler indeholdende latex A, C og E.
- 10

P a t e n t k r a v:

1. Fremgangsmåde til fremstilling af krideret papir- eller papmateriale med høj rivestyrke i tør og våd tilstand ved påføring på sådanne materialer af et krideringsmiddel, der som bindemiddel indeholder en vandig latex af en syntetisk polymer, k e n d e t e g n e t ved, at latexens indhold af i den vandige fase opløste vandopløselige forbindelser er reduceret til under 0,5 vægt-% i forhold til polymeren.
- 15
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den anvendte polymer er en styren-butadien-copolymer, en carboxyleret styren-butadien-copolymer, et polyvinylacetat, et carboxyleret polyvinylacetat, en alkylacrylat-vinylacetat-copolymer eller en carboxyleret alkylacrylat-vinylacetat-copolymer.
- 20

Fremdragne publikationer:

DE offentliggørelsesskrift nr. 2420922
 DE fremlæggeskrift nr. 1131013
 US patenter nr. 3511799, 3944513.

