



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 59259
UTLÄGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti jätetty 10.07.1981
Patent beviljat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 09 D 3/76, D 21 H 1/28

(21) Patentihakemus — Patentsökning	399/72
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	14.02.72
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	14.02.72
(41) Tullut julkisaksi — Blivit offentlig	17.08.72
(44) Nähtäväksi panon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.03.81
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	16.02.71

Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2107287.7

(71) Hoechst Aktiengesellschaft, 6230 Frankfurt/Main 80, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)

(72) Alfred Kühlkamp, Kelkheim/Taunus, Karl Josef Rauterkus, Kelkheim/Taunus, Horst Schaefer, Schwalbach/Taunus, Detlev Seip, Hofheim/Taunus, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Vesipitoiset paperin päällystyslietteet - Vattenhaltiga bestrykningsuppslamningar för papper

Keksintö koskee sellaisia vesipitoisia päällystyslietteitä ja papereita, pahveja ja vastaavia varten, jotka perustuvat mineraalipigmentteihin, vesiliukoisiin sideaineisiin ja vinyyliesterikopolymeeri-vesidispersioihin.

Päällystettyjä painopapereita valmistettaessa levitetään vesipitoista päällystysmassaa paperille päällystyslaitteen avulla. Päällystysmassa koostuu tavallisesti pigmenteistä, kuten savesta, pigmentin dispergoimisaineista, kuten esimerkiksi pienimolekyylisestä polyakryylihaposta tai polyfosfaateista, ja pigmentin sideaineista. Pigmentin sideaineina käytetään joko vesiliukoisia polymeerejä, kuten kaseiinia, tärkkelystä tai polyvinyylialkoholia tai näiden vesiliukoisten sideaineiden yhdistelmiä muovien vesidispersioiden kanssa. Viimemainittuja yhdistelmiä käytetään oleellisesti valmistettaessa korkealuokkaisia päällystettyjä papereita. Valmistettaessa päällystettyjä papereita pyritään siihen, että saavutetaan minimaalisella kokonaissideainemäärällä pigmentinsidoksen maksimaalinen lujuus. Päällystettyjen paperien painatuskelpoisuuden, joka on edellytyksenä alkuperäiskuvan hyvälle reproduktiolle, määrää ensisijassa pigmentti, ja liian

suuri sideaineiden osuus vaikuttaa epäsuotuisasti painatuskelpoisuuteen.

Toisaalta tulee pigmentin sidoksen olla niin luja, että olosuhteissa, joissa väriä lohkeaa korkeaviskoosisista painoväreistä nopeasti käyvissä painokoneissa, ei tapahdu päällysteen osien irtautumista. Merkittävää on lisäksi se, että sideaine antaa päällystysmassalle ja samalla päällystetylle paperille tasaisen pinnan, jolla on korkea valkoisuusaste, suuri sileys ja suuri kiilto.

Muoviainedispersiot, joiden polymeerit kellastuvat valon vaikutuksesta, eivät sovellu pigmentin sideaineiksi valmistettaessa pitkäikäisiä, korkealaatuisia päällystettyjä painopapereita. Edellä mainittujen ominaisuuksien lisäksi on merkitystä päällystysvärien reologisilla ominaisuuksilla. Päällystysvärillä tulee olla hyvä juoksevuus, niin että se voidaan levittää tavallisten päällystys- ja pinnoitusmenetelmien avulla riittävän korkeita nopeuksia käytettäessä. Lisäksi on oltava mahdollista säätää kulloinkin valittua päällystysmenetelmää varten välttämätön päällystysvärien viskositeetin ja kiinteäainepitoisuuden suhde sopivaan arvoon. Esimerkiksi päällystysmassat, joilla on korkea viskositeetti, eivät ole sopivia laajalle levinnyttä teräpääällystysmenetelmää varten, koska tässä menetelmässä vaaditaan päällystysmassojen mahdollisimman suurta kiinteäainepitoisuutta samalla kun viskositeetti on mahdollisimman alhainen.

Pigmentin sideaineena päällystettyjen paperien valmistamiseksi on vesiliukoisten sideaineiden ohella merkitystä ennen kaikkea polymeerisillä muovidispersioilla, jotka perustuvat styreeni/butadieeniin ja styreeni/akryylihappoesteriin, ja viime aikoina myös dispersioilla, jotka perustuvat vinyliasetaatte/etyleeniin. Vaikkakin styreeni/butadieeni-dispersiot aikaansaavat yleensä pigmenttisiidoksen suuren lujuuden, ovat näitä monomeeriyhdistelmiä käytettäessä haitallisia pitkä polymroitus aika, pahanhajuisten sivutuotteiden poistamiseksi välttämätön strippaus ja kellertymistaipumuksen johdosta mahdollisuus käyttää dispersioita ainoastaan lyhytikäisiä, päällystettyjä painopapereita varten. Styreeni/akryyliesteri-dispersioiden valmistuksessa on myöskin aikaa vievä strippaus enimmäkseen väistämätön. Vinyliasetaatte/etyleenidispersioita käytettäessä ei tällaisia vaikeuksia esiinny ja ne ovat suuren valonkestävyyden johdosta erityisen sopivia korkealaatuisten päällystettyjen paperien valmistukseen. Haitallista on kuitenkin se, että vinyliasetaatte/etyleeni-latekseja käytettäessä niitä ei voida yleisesti kombinoida paperiteollisuudessa käytettyjen vesiliukoisten sideaineiden kanssa. Esimerkiksi käytettäessä tavanomaisia vinyliasetaatte/etyleenidispersioita, joilla on korkea pigmentinsitomiskyky, ja paperiteollisuudessa yleisesti käytettyjä hapettamalla hajotettua tärkkelystä ei tähän asti ole ollut mahdollista valmistaa hyvin juoksevia päällystysmassoja, joilla on suuri kiinteäainepitoisuus ja alhainen viskosi-

teetti.

Tämän vuoksi on tämän keksinnön tarkoituksena valmistaa vinyyliesteri/etyleenidispersio, jolla on korkea pigmentinsitomiskyky ja joka pigmentin sideaineena on käyttökelpoinen paperinpäälystysmassojen valmistamiseksi ja joka voidaan yhdistää paperiteollisuudessa käytettyjen vesiliukoisten sideaineiden, kuten kaseiinin, tärkkelyksen ja polyvinyylialkoholin kanssa kaikissa toivotuissa suhteissa.

US-patenttijulkaisusta 3 239 371 on tunnettua käyttää p-alkyyliifenoksi-polyoksietyleeniglykoleja lisäaineena vesipitoisissa paperin päälystyslietteissä. Verrattaessa tunnettuja oksietyloituja nonyyliifenoleja keksinnön mukaisesti käytettyihin lisäaineisiin huomataan jäljempänä esitetystä taulukosta 1, että tunnettuja lisäaineita tarvitaan 8 %, kun taas keksinnön mukaisia lisäaineita tarvitaan 7% tai alle. Jäljempänä esitetystä taulukosta 2 ilmenee lisäksi, että keksinnön mukaisen lisäaineiden vaikutus dispersion viskositeettiin on lisäainemäärän ollessa sama ainakin yhtä hyvä tai jopa parempi kuin tunnettujen lisäaineiden vaikutus.

Keksinnön kohteena on vesipitoiset paperin päälystyslietteet, jotka koostuvat epäorgaanisista pigmenteistä, pigmentin dispergoimisaineista ja pigmentti-sideaineyhdistelmistä, jotka ovat vinyyliasetatti/etyleenisekapolymeerin vesisuspensioita, jonka sekapolymeerin valmistuksessa on mahdollisesti käytetty muita olefiinisesti tyydyttämättömiä monomeereja, yksinään tai yhdistelmänä veteen liukenevan sideaineen kanssa. Keksinnölle on tunnusomaista, että ne sisältävät 2-20 paino-%, dispersion kiinteän aineen pitoisuudesta laskettuna a) polyetyleenioksidia tai polypropyleenioksidia, jonka molekyylipaino on 600-40 000, b) polyetyleenioksidin ja polypropyleenioksidin segmenttipolymerisaattia, c) oksietyloitua alifaattista, 1-18 hiiliatomia sisältävää karboksyylihappoa, d) oksietyloitua alifaattista, 1-18 hiiliatomia sisältävää alkoholia, e) vinyyliesterien tai vinyyliesterien ja tyydyttämättömien karboksyylihappojen sekä polyalkyleenioksidien oksaspolymeeria tai f) näiden aineiden seosta.

Lisäaineiden avulla saadaan päälystysmassoja, joilla on erityisen edullisia ominaisuuksia, erityisesti saavutetaan lisäaineiden avulla se etu, että vinyyliasetatti-etyleenilateksit ovat yhdistettävissä jokaisessa suhteessa vesiliukoisten sideaineiden, kaseiinin, tärkkelyksen tai polyvinyylialkoholin kanssa. Sopiviksi polypropyleenioksidiin perustuviksi segmenttipolymeraateiksi osoittautuivat tuotteet, joiden polypropyleenioksidiosuuden molekyylipaino on 1 500-2 000 ja joiden polyetyleenioksidipitoisuus on 10-90 paino-%. Oksietyloidut alifaattiset karboksyylihapot, joissa on 1-18 hiiliatomia, ja oksietyloidut alifaattiset alkoholit, joissa on 1-18 hiiliatomia, osoittautuivat sopiviksi lisäaineiksi erityisesti siinä tapauk-

sessä, että ne sisältävät vähintään 4 moolia etyleenioksidia moolia kohti oksietyloitua ainetta. Esimerkkejä mainituista hapoista ja alkoholeista ovat lauryylihapo, lauryylialkoholi, stearyylihapo ja stearyylialkoholi. Erityisen tehokkaita lisäaineita ovat kuitenkin vinyyliesterien tai vinyyliesterien ja tyydyttämättömien karboksyylihappojen oksaspolymeraatit polyalkyleenioksidien, kuten polyetyleeni- tai polypropyleenioksidien kanssa. Oksaspolymeraatin valmistamiseen käytettyjen polyetyleeni- tai polypropyleenioksidien molekyylipaino voi olla välillä 600-40 000. Oksaspolymeraatit voivat sisältää vinyyliestereitä tai vinyyliesterin ja tyydyttämättömien karboksyylihappojen seoksia enintään 50 paino-%. Vinyyliestereinä voidaan käyttää suoraketjuisten tai haarautuneiden 1-18 hiiliatomia sisältävien alifaattisten karboksyylihappojen, vinyyliestereitä, edullisesti vinyylisetaattia. Tyydyttämättöminä karboksyylihappoina voidaan käyttää akryylihapoa, metakryylihapoa, itakonihapoa, edullisesti krotonhapoa. Jos käytetään vinyyliesterien ja tyydyttämättömien karboksyylihappojen seoksia, niin vinyyliesteripitoisuus on yli 50 %.

Muut keksinnön mukaisten vesipitoisten päällystysmassojen komponentit ovat tunnettuja ja niitä käytetään yleisesti mainittuun tarkoitukseen. Vesidispersioiden kiinteäainepitoisuus on noin 40-60 %, polymeerien etyleenipitoisuus on noin 5-40 paino-%. Jos vinyylisetaatin ja etyleenin ohella käytetään muita monomeerejä, niin polymeerin vinyylisetaattipitoisuus on edullisesti yli 45 paino-%. Kysymykseen tulevat tällöin suoraketjuisten tai haarautuneiden 2-18 hiiliatomia sisältävien karboksyylihappojen vinyyliesterit, alifaattisten 1-18 hiiliatomia sisältävien alkoholien akryyli-, metakryyli-, maleiini- tai fumaarihapoesterit ja vinyylikloridi, lisäksi isobutyleeni tai korkeammat α -olefiinit, joissa on 4-12 C-atomia. Sopivia monomeeriyhdistelmiä ovat esimerkiksi vinyylisetaatti/vinyylipivalaatti/etyleeni, vinyylisetaatti/2-etyyliheksaanihappovinyyliesteri/etyleeni, vinyylisetaatti/metyyli-metakrylaatti/etyleeni ja vinyylisetaatti/vinyylikloridi/etyleeni. Paitsi mainittuja monomeerejä voidaan käyttää myös muita stabilisoivasti vaikuttavia monomeerejä, kuten esimerkiksi vinyylisulfonihapon natriumsuolaa, karboksyyliyhmiä sisältäviä, olefiinisesti tyydyttämättömiä monomeerejä, kuten akryyli-, metakryyli-, kroton- tai itakonihapoa tai maleiinihapon monoestereitä, joiden alkoholikomponentti voi sisältää 1-18 hiiliatomia, pitoisuutena enintään 5 paino-% laskettuna koko polymeeristä. Lisäksi voidaan käyttää pieniä pitoisuuksia verkkouttavasti vaikuttavina komponentteina monomeerejä, joissa on 2 tai useampia tyydyttämättömiä kaksoisidoksia, kuten diallyylimaleinaattia, diallyyliftalaattia, triallyylisyanuraattia, tetra-allyylioksietaania tai adipiinihappodivinyyliesteriä.

Vesipitoisia vinyylisetaatti/etyleeni-dispersioita valmistetaan tunnettujen

menetelmien mukaan alle 100 ilmakehän paineissa. Käytettyjen vinyyliesteri/etyleen-dispersioiden valmistusta varten soveltuvat emulgaattoreiksi tavalliset anioniset tai ei-ionisoituvat emulgaattorit tai näiden seokset (pitoisuuksina noin 1-10 paino-% laskettuna monomeereistä). Tyypillisiä anionisia emulgaattoreita ovat esimerkiksi natriumlauryylisulfaatti, alkaanisulfonaatit, joissa on noin 10-14 hiiliatomia, alkyylibentseenisulfonaatit, sulfomeripihkahappodialkyyliesterien natriumsuolat, oksietyloitujen alkyylifenolien tai oksietyloitujen pitkäketjuisten alifaattisten alkoholien rikkihappopuoliesterien natrium- tai ammoniumsuolat jne. Sopivia ei-ionisoituvia emulgaattoreita ovat esimerkiksi pitkäketjuisten alkoholien tai karboksyylihappojen tai alkyylifenolien etyleenioksidijohdannaiset ja muut. Keksinnön mukaisten päällystysmassojen valmistukseen käytettyjä lisäaineita voidaan olosuhteista riippuen käyttää myöskin emulgaattoreina vinyylisetaatti/etyleen-dispersioiden valmistukseen. Näissä tapauksissa edullisten päällystysmassojen aikaansaamiseksi täytyy jälkeinpäin lisätä mainitut lisäaineet. Dispersioita valmistettaessa käytetään tavallisia radikaalin muodostavia katalysaattoreita, kuten peroksijedeja, persulfaatteja tai atsoyhdisteitä, ja alhaisia lämpötiloja käytettäessä on edullista lisätä redoksikatalysaattorijärjestelmiä.

Vesiemulsioita valmistettaessa huolehdittiin siitä, että lateksiosasten hiukkaskoko on alle noin $0,3\ \mu\text{m}$, ja että polymeereillä on korkea molekyylipaino (K-arvot yli 50 mitattuna 1-%isessa asetoniliuoksessa 20°C :ssa). Määrätyn hiukkaskoon saaminen on, kuten ammattimiehille on tunnettua, mahdollista valitsemalla sopiva emulgaattorijärjestelmä ja korkea molekyylipaino voidaan saavuttaa esimerkiksi käyttämällä alhaisia reaktiolämpötiloja.

Keksinnön mukaiset paperinpäällystysmassat voivat sisältää vinyyliesteri/etyleen-dispersioiden ohella muina pigmentin sideaineina vesiliukoisia tuotteita, kuten tärkkelystä tai tärkkelyksen johdannaisia, esimerkiksi hapettavasti hajotettuja ja tärkkelyksiä, lisäksi kaseiinia tai polyvinyylialkoholia.

Päällystysmassoihin käytettäviin pigmentteihin kuuluvat kaoliini, kalsiumkarbonaatti, bariumsulfaatti, titaanidioksidi, satiinivalkoinen jne.

Päällystysmassat sisältävät lisäksi pigmentin sideaineiden, pigmenttien ja keksinnön mukaisten lisäaineiden ohella pigmentin dispergoimisaineita, kuten polyakryylihapon suoloja, polyfosfaatteja jne.

Keksinnön mukaisten päällystysmassojen kiinteäainepitoisuus on 20-65 paino-%. Laskettuna 100 paino-osaa kohti pigmenttiä käytetään noin 0,1-1,0 paino-osaa dispergoimisainetta ja noin 2-25 paino-osaa kiinteätä kokonaissideainetta. Kokonaissideaineena voidaan käyttää joko yksistään vinyyliesteri/etyleen-dispersiota tai

yhdistelmiä, jotka koostuvat 10-90 paino-%:sta vinyyliesteri/etyleenilateksia (laskettuna kiinteäainepitoisuudesta) ja 90-10 paino-%:sta vesiliukoista sideainetta.

Keksinnön mukaiset paperinpäälylystysmassat sisältävät mineraalipigmenttien, pigmentin dispergoimisaineiden ja pigmentin sideaineiden ohella keksinnön mukaisia lisäaineita.

Lisäaineet voidaan lisätä joko valmiisiin vinyyliesteri/etyleenidispersioihin tai pigmenttilietteisiin, jotka koostuvat pigmentistä, vedestä ja dispergoimisaineesta, tai tärkkelyksen, kaseinin tai polyvinyylialkoholin vesiliuoksiin tai valmiisiin paperinpäälylystysmassoihin, jotka koostuvat pigmentistä, pigmentin sideaineesta, pigmentin dispergoimisaineesta ja vedestä. On kuitenkin osoittautunut edulliseksi lisätä lisäaineet vinyyliesteri/etyleenidispersioihin ennen niiden lisäämistä pigmenttilietteen.

Laskettuna vinyyliesteri/etyleenivesidisersioiden kiinteäainepitoisuudesta käytetään lisäaineita pitoisuuksina, 2-20 paino-%, edullisesti 5-8 paino-%. Oksaspolymeraatit ovat erityisen tehokkaita lisäaineita ennenkaikkea sen vuoksi, että jo vähäisellä konsentraatiolla saadaan vinyyliesteri/etyleenidispersio, jolla on korkea pigmentinsitomiskyky, ja joka on yleisesti yhdistettävissä kaseinin, tärkkelyksen tai polyvinyylialkoholin kanssa ja joiden kanssa saadaan hyvin juoksevia päälylystysmassoja, joita voidaan moitteettomasti käyttää jokaisen päälylystysmenetelmän yhteydessä. Käytettäessä dispersioita yksinomaisten sideaineena valmistetaan keksinnön mukaisia päälylystysmassoja sopivasti siten, että lisäainetta sisältävä sekapolymeraattidispersio lisätään pigmenttilietteen, joka koostuu pigmentistä, dispergoimisaineesta ja vedestä. Käytettäessä sideaineyhdistelmiä sekoitetaan pigmenttilietteet ja vesipitoinen sideaine sopivasti ennen dispersion lisäystä.

Paperinpäälylystysmassat soveltuvat moitteettomasti käytettäväksi paperiteollisuudessa tavallisten päälylystyslaitteiden kanssa, kuten päälylystettäessä harjoilla, ilmaharjoilla, telapäälylystyslaitteilla ja kaavinterälaitteilla. Lisäaineita sisältävillä vinyyliesteri-dispersioilla on korkea pigmentinsitomiskyky ja keksinnön mukaisilla päälylystysmassoilla päälylystetyt paperit ovat oivallisia korkean rasituksenkestokykynsä takia painatuksen yhteydessä ja erinomaisen valonkestävyyden vuoksi.

Esimerkki 1

1. Dispersioiden valmistus lisäainetta käyttäen.

Vinyyliasetaatti/etyleenikopolymeerilateksiin, jonka ominaisuudet ovat

kiinteäainepitoisuus:	noin 55 %
kopolymeerin etyleenipitoisuus:	noin 10 paino-%

jäännösmonomeeripitoisuus:	< 8 %
K-arvo (1%-inen liuos, asetoni, 25°C)	96
viskositeetti (Epprecht-Rheometer AII):	40 cP
lateksihiukkasen hiukkaskoko	noin 0,18 µm

lisätään huoneen lämpötilassa samalla sekoittaen vesiliuoksia, jotka sisältävät etyleeni- tai polypropyleenioksideoja etyleenioksidi- ja propyleenioksidisegmentti polymerisaattia tai vinyyliesterien tai vinyyliesterien ja tyydyttämättömien karboksyylihappojen seosten oksaspolymeraatteja polyalkyleenioksidien kanssa. Näin saatujen keksinnön mukaisten dispersioiden kiinteäainepitoisuus on noin 50 %.

Samalla tavalla valmistetaan dispersio käyttämällä vinyyliasetaatti/vinyylikloridi/etyleeni-kopolymeerilateksia (67/17/16), jonka ominaisuudet ovat:

kiinteäainepitoisuus:	noin 55 %
kopolymeerien etyleenipitoisuus:	noin 16 paino-%
jäännösmonomeeripitoisuus:	< 0,7 %
viskositeetti (Epprecht-Rheometer AII):	50 cP
lateksihiukkasen hiukkaskoko:	noin 0,17 µm
K-arvo (1%-inen liuos, asetoni, 25°C):	65

II. Oksaspolymeraattien valmistus

Reaktioastiaan, joka on varustettu sekoittajalla, tiputussuppilolla ja palautusjäähdyttäjällä, lisätään polyetyleeniglykolia, jonka molekyylipaino on 3 000. Sen jälkeen kun sisälämpötila on kohotettu arvoon 70-80°C, lisätään samalla sekoittaen vinyyliasetaatin ja dibentsoyyliperoksidin seosta ja kuumennusta jatketaan vielä tunnin ajan. Jäähdyttämisen jälkeen saadaan veteen kirkkaaksi liuokseksi liukeneva, vahamainen ja väritön tuote, joka on koostumukseltaan polyetyleeniglykoli 3 000/vinyyliasetaattia suhteessa 80,5/19,5.

III. Paperinpäällystysmassojen valmistus.

a) Sideaineyhdistelmä tärkkelys/muovidispersio

0,4 paino-osaa polysuolaa (natriumsuolaa tai polyakryylihappoa) liuotetaan veteen, tähän seokseen dispergoidaan samalla sekoittaen 100 paino-osaa kaoliinia "SPS", sen jälkeen lisätään laskettu määrä noin 30-%:ista, välillä 80-90°C:ssa liuotetun tärkkelyksen vesiliuosta, vettä lisäämällä säädetään kiinteäainepitoisuus 55 %:ksi, sen jälkeen lisätään laskettu määrä muovidispersiota ja pH säädetään ammoniakilla arvoon 9,0. Saatujen päällystysmassojen viskositeetit mitattiin tyyppiä RVT olevalla Brookfield-viskosimetrillä. Valmistettiin päällystysmassoja, joissa käytettiin, laskettuna 100 paino-osaa kohti kaoliinia "SPS", 20 paino-osaa kiinteätä kokonaissideainetta, joka koostui 15 paino-osasta tärkkelystä ja 5 paino-osasta muovidispersiota (kiinteäksi laskettuna) tai 10 paino-osasta tärkkelystä ja

10 paino-osasta muovidispersiota (kiinteäksi laskettuna).

b) Sideaineyhdistelmä kaseiini/muovidispersio

Laskettu määrä kaseiinia (maitokaseiinia) liuotetaan 30 minuutin ajan 55-60°C:ssa natronlipeän ja ammoniakkin avulla. Tähän kaseiiniliuokseen lisätään hitaasti samalla sekoittaen kohdassa IIIa valmistettu pigmenttiliete, joka koostuu 0,4 paino-osasta polysuolaa, 100 paino-osasta kaoliinia "SPS" ja vedestä, ja kiinteäainepitoisuus säädetään 45 %:ksi. Tämän jälkeen lisätään laskettu määrä muovidispersiota. Näin valmistettiin päällystysmassoja, joissa käytettiin, laskettuna 100 paino-osaa kohti kaoliinia "SPS", 5 ja 10 paino-osaa kaseiinia ja 10 paino-osaa muovidispersiota (kiinteäksi laskettuna).

c) Sideaineyhdistelmä polyvinyylialkoholi/muovidispersio

Laskettu määrä polyvinyylialkoholia (saippuoitumisaste 99 %, 4-%:isen liuoksen viskositeetti 25-30 cP) sirotellaan hitaasti, samalla sekoittaen, veteen ja seos kuumennetaan sen jälkeen lämpötilaan 90-95°C. Saatuun liuokseen lisätään, samalla sekoittaen, kohdassa IIIa kuvatulla tavalla valmistettu pigmenttiliete, joka sisältää 0,3 paino-osaa polysuolaa, 100 paino-osaa kaoliinia "SPS", 0,2 paino-osaa vaahdonestoainetta ja vettä, ja kiinteäainepitoisuus säädetään 52 %:ksi. Tämän jälkeen lisätään laskettu määrä muovidispersiota. Näin valmistettiin päällystysmassoja, joihin käytettiin, laskettuna 100 paino-osaa kohti kaoliinia "SPS" 4 paino-osaa polyvinyylialkoholia ja 4 paino-osaa muovidispersiota (kiinteäksi laskettuna) tai 2 paino-osaa polyvinyylialkoholia ja 2 paino-osaa muovidispersiota (kiinteäksi laskettuna).

Taulukossa 1 on esitetty dispersiot, joita käytettiin pigmentin sideaineina paperinpäällystysmassojen valmistukseen. Vertailuesimerkit I 1, 1 2 ja 1 3 koskevat dispersioita, joihin ei lisätty lainkaan keksinnön mukaisia lisäaineita. Esimerkit 1-12 kuvaavat vinyylasetatti/etyleeni-dispersioita, joihin lisättiin valmistuksen jälkeen taulukon 1 sarakkeessa 4 kuvattujen lisäaineiden vesiliuoksia. Näitä dispersioita käyttäen saadaan keksinnön mukaisia päällystysmassoja.

Taulukot 2 ja 3 esittävät päällystysmassojen viskositeetteja. Viskositeetit mitattiin tyyppiä RVT olevalla Brookfield-viskosimetrillä. Taulukko 2 esittää viskositeetteja käytettäessä pigmentin sideaineyhdistelmänä tärkkelys/vinyylasetatti-etyleeni-dispersioita. Tällöin käytettiin, 100 paino-osaa kohti kaoliinia "SPS (R)", 20 paino-osaa kiinteätä kokonaissideainetta. Kahdella ensimmäisellä vaakasuoralla rivillä on esitetty perusseosten, jotka koostuvat tärkkelyksestä, pigmentistä ja vedestä, viskositeetit päällystysmassan kiinteäainepitoisuuden ollessa 55 paino-%. Kolme seuraavaa riviä esittää viskositeettia käytettäessä

vertailudispersiota I 1 ja 1 3. Käytettäessä esimerkin I 1 mukaista yhdistelmää, 15 paino-osaa tärkkelystä/5 paino-osaa dispersiota nousee perusseoksen viskositeetti arvosta 5 700 cP (20 kierrosta minuutissa) arvoon 64 000 cP.

Käytettäessä esimerkin I 1 mukaista yhdistelmää, 10 paino-osaa tärkkelystä/10 paino-osaa dispersiota havaitaan nousu arvosta 3 000 cP arvoon 10 000 cP. Tätä viskositeetin nousua voidaan vähentää tai se voidaan estää lisäaineiden käytön avulla, kuten taulukon 2 seuraavilta riveiltä käy selvästi ilmi.

Oksaspolymeraattien erityinen edullisuus käy selvästi ilmi mm. esimerkin 7 avulla. Tällöin riittää jo vain 5 paino-%:n suuruinen lisäys ehkäisemään perusseoksen viskositeetin nousemisen melkein kokonaan (alkuarvo 3 000 cP, lopullinen arvo 3 100 cP) käytettäessä esimerkin 7 mukaista pigmentin sideaineyhdistelmää, 10 paino-osaa tärkkelystä/10 paino-osaa dispersiota.

Taulukossa 3 esitetään viskositeetit käytettäessä pigmentin sideaineyhdistelmää kaseiini/dispersio ja polyvinyylialkoholi/dispersio. Taulukko 3 on laadittu samalla tavalla kuin taulukko 2. Keksinnön mukaisten päällystysmassojen viskositeetit vastaavat sellainten perusseosten viskositeetteja, jotka koostuvat kaseiinista, pigmentistä ja vedestä tai polyvinyylialkoholi/pigmentistä ja vedestä.

Päällystysmassoilla päällystettiin taidepainopaperien valmistukseen käytettäviä raakapapereita, joiden neliömassa oli 80 g/m^2 ilmaharjapäällystysmenetelmän mukaan (levitysmäärä noin 20 g/m^2). Sen jälkeen paperi kuivattiin noin 95°C :ssa, kalanteroitiin ja varastoitiin 24 tuntia 23°C :ssa 50-%:isessä suhteellisessa ilmankosteudessa. Papereita koestettiin IGT-painettavuuden koestuslaitteella (Tappi Standard T 499 su 64:n mukaan).

Saadut tulokset on esitetty taulukossa 4.

Keksinnön mukaisilla päällystysmassoilla päällystetyillä papereilla on huomattavasti edullisemmat ominaisuudet kuin papereilla, joiden valmistuksessa käytettiin sideaineyhdistelmiä, jotka koostuivat tärkkelyksestä, kaseiinista tai polyvinyylialkoholista, ja esimerkin I 1 ja I 1 mukaisia vertailuesimerkkejä. Paperien IGT-nukkautumiskestävyys ilmaistuna suurena cm/sek on selvästi korkeampi käytettäessä keksinnön mukaisia päällystysmassoja. Esimerkiksi käytettäessä esimerkin I 1 mukaista sideaineyhdistelmää, 10 paino-osaa tärkkelystä/10 paino-osaa dispersiota, saadaan IGT-nukkautumiskestävyudeksi 33 cm/sek., kun taas käytettäessä oksaspolymeerejä, polyetyleeniglykoli 3 000/vinyyliasetaattia (10 paino-osaa tärkkelystä/10 paino-osaa esimerkin 7 mukaista dispersiota), voi tämä kestävyys nousta arvoon 58 cm/s. Käytettäessä sideaineyhdistelmää, jossa on kaseiinia tai polyvinyylialkoholia ja dispersiota, voidaan myöskin saavuttaa selvä IGT-nukkautumiskestävyuden suureneminen käytettäessä keksinnön mukaisia päällystysmassoja verrattuna niihin, joista keksinnön mukainen lisäys puuttuu.

T a u l u k k o 1

Esimerkki	Polymerin kokoomus	Lisäaine	% laskettuna dispersion kiinteäainepitoisuudesta
I 1	VAC/Ä 90/10	-	-
I 2	VAC/Ä 85/15	-	-
I 3	VAC/VC/Ä 67/17/16	-	-
I	VAC/Ä 90/10	PÄG (molek.paino 3000)	5
2	VAC/Ä 90/10	PÄG (molek.paino 3000)	8
3 vertailu	VAC/Ä 90/10	lisäaine 2	8
4 vertailu	VAC/Ä 90/10	lisäaine 3	8
5	VAC/VC/Ä 67/17/16	lisäaine 4	5
6	VAC/VC/Ä 67/17/16	lisäaine 4	7
7	VAC/VC/Ä 67/17/16	oksaspolymeeri PÄG 3000/VAC 80,5/19,5	5
8	VAC/Ä 85/15	" PÄG 3000/VAC 80,5/19,5	7
9	VAC/Ä 90/10	" PÄG 3000/VAC 85/15	5
10	VAC/VC/Ä 67/17/16	" PÄG 6000/VAC 85/15	5
11	VAC/Ä 90/10	" PÄG 4000/VAC/AS 79,5/19,5/1	4
12	VAC/VP/Ä 80/5/15	" PÄG 2000/VAC 82/18	
I 1 - I 3 = vertailuesimerkit VAC = vinyylasettaatti Ä = etyleeni VC= vinyylikloridi VP= vinyylipivalaatti PÄG = polyetyleeniglykoli			
lisäaine 2 = oksietyloitu nonyyliifenoli, jossa on 13 moolia etyleeni- oksidia moolia kohti nonyyliifenolia lisäaine 3 = oksietyloitu nonyyliifenoli, jossa on 30 moolia etyleeni- oksidia, moolia kohti nonyyliifenolia lisäaine 4 = oksietyloitu polypropyleeniglykoli, jonka molek.paino on 1750 ja joka sisältää 65 paino-% etyleenioksidia AS = akryylihapo			

T a u l u k k o 2

Dispersio
esimerkistä
no.

Sideaineyhdistelmä
tärkke- dispersio
lys

Kiinteäai- Brookfield-viskositeetti
nepitoisuus(cP) (RVT); ()=kierukka
% 20 r / 100 r /
min min

-	10	-	55	3000(4)	900(4)
-	15	-	55	5700(4)	1700(4)
I 1	15	5	55	64000(7)	15000(7)
I 1	10	10	55	10000(6)	2900(6)
I 3	10	10	55	11000(6)	3200(6)
1	15	5	55	12000(6)	4100(6)
2	15	5	55	7000(6)	2800(6)
3 vertailu	10	10	55	6600(4)	1800(4)
4 vertailu	10	10	55	5200(4)	1400(4)
5	10	10	55	5800(4)	1700(4)
6	10	10	55	5100(4)	1350(4)
7	10	10	55	3100(4)	1000(4)
7	15	5	55	5800(4)	1750(4)
8	15	5	55	5600(4)	1600(4)
9	15	5	55	5600(4)	1600(4)
10	15	5	55	5650(4)	1650(4)
11	15	5	55	5800(4)	1800(4)
12	15	5	55	5650(4)	1700(4)

T a u l u k k o 3

Dispersio esimerkistä no.	Sideaineyhdistelmä		Kiinteäaine- pitoisuus %	Brookfield-viskositeetti (cP)(RVT); ()-kierukka	
	kaseiini	dispersio		20 r / min	100 r / min
-	10	-	45	9800(5)	3680(5)
-	5	-	45	2600(4)	980(4)
I 1	5	10	45	1200(4)	820(4)
I 1	10	10	45	8000(5)	3280(5)
8	5	10	45	1700(4)	1000(4)
8	10	10	45	9400(5)	3440(5)

polyvinyyli-dispersio
alkoholi

-	2	-	52	3000(4)	960(4)
-	4	-	52	3800(4)	1560(4)
I 1	2	2	52	1800(4)	640(4)
I 1	4	4	52	3000(4)	1280(4)
8	2	2	52	1400(4)	540(4)
8	4	4	52	2600(4)	1140(4)

T a u l u k k o 4

Dispersio esimerkistä no.	Sideaineyhdistelmä		Kiinteäainepitoisuus ilmaharjaa varten		Paperin koestus (IGT-nukautumiskestävyys; cm/sek). Putoava heiluri, 70 kg:n paino, 2 cm:n rulla IGT-nukautumisöljy normaaliviskoosipien (N), alhais- viskoosinen (L)
I 1	10	10	34.5	33 (N)	
I 3	10	10	34.2	28 (N)	
I 1	15	5	31.3	64 (L)	
2	15	5	34.3	89 (L)	
5	10	10	37.0	48 (N)	
7	10	10	37.3	58 (N)	
8	15	5	34.8	>100 (L)	
11	15	5	34.9	>100 (L)	
kaseiini dispersio					
I 1	5	10	36.2	33 (N)	
I 1	10	10	31.7	53 (N)	
8	5	10	35.8	41 (N)	
8	10	10	31.8	65 (N)	
polyvinyyli- liialkoholi dispersio					
I 1	2	2	38.4	44 (L)	
I 1	4	4	36.1	34 (N)	
8	2	2	38.6	54 (L)	
8	4	4	36.1	43 (N)	

Patenttivaatimukset:

1. Vesipitoiset paperin päällystyslietteet, jotka koostuvat epäorgaanisista pigmenteistä, pigmentin dispergoimisaineista ja pigmentti-sideaineyhdistelmistä, jotka ovat vinyyliasetatti/etyleenisekapolymeerin vesisuspensioita, jonka sekapolymeerin valmistuksessa on mahdollisesti käytetty muita olefiinisesti tyydyttämättömiä monomeereja, yksinään tai yhdistelmänä veteen liukenevan sideaineen kanssa, t u n n e t u t siitä, että ne sisältävät 2-20 paino-%, dispersion kiinteän aineen pitoisuudesta laskettuna a) polyetyleenioksidia tai polypropyleenioksidia, jonka molekyylipaino on 600-40 000, b) polyetyleenioksidin ja polypropyleenioksidin segmenttipolymerisaattia, c) oksietyloitua alifaattista, 1-18 hiiliatomia sisältävää karboksyylihappoa, d) oksietyloitua alifaattista, 1-18 hiiliatomia sisältävää alkoholia, e) vinyyliesterien ja polyalkyleenioksidien tai vinyyliesterien ja tyydyttämättömien karboksyylihappojen seosten ja polyalkyleenioksidien oksaspolymeeria tai f) näiden aineiden seosta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset päällystyslietteet, t u n n e t u t siitä, että ne sisältävät polyetyleenioksidin ja polypropyleenioksidin segmenttipolymerisaattia b), jonka polypropyleenioksidiosan molekyylipaino on 1 500-2 000 ja polyetyleenioksidiosaa on 10-90 paino-%.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset päällystyslietteet, t u n n e t u t siitä, että oksietyloidut alifaattiset karboksyylihapot c) ja oksietyloidut alifaattiset alkoholit d) sisältävät vähintään 4 moolia etyleenioksidia yhtä moolia kohden oksietyloitua ainetta.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset päällystyslietteet, t u n n e t u t siitä, että ne sisältävät oksaspolymeereja e), joiden polyetyleenioksidi- tai polypropyleenioksidiosan molekyylipaino on 600-40 000 ja joiden vinyyliesterien tai vinyyliesterien ja tyydyttämättömien karboksyylihappojen seoksen pitoisuus on enintään 50 paino-%.

Patentkrav:

1. Vattenhaltiga bestrykningsuppslamningar för papper bestående av oorganiska pigment, dispergeringsmedel för pigment och pigmentbindemedelkombinationer, vilka utgöres av vattensuspensioner av en vinylacetat/etylensampolymer, vid framställning av vilken sampolymer möjligen har använts andra olefiniskt omättade monomerer enbart eller i kombination med ett vattenlösligt bindemedel, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de innehåller 2-20 vikt-%, beräknat på dispersionens fastämnehalt a) polyetylenoxid eller polypropylenoxid med en molekylvikt av 600-40 000, b) ett segmentpolymerisat av polyetylenoxid och polypropylenoxid, c) en oxietylerad alifatisk karboxylsyra med 1-18 kolatomer, d) en oxietylerad alifatisk alkohol med 1-18 kolatomer, e) en ymppolymer av vinylestrar eller blandningar av vinylestrar och omättade karboxylsyror på polyalkylenoxider eller f) en blandning av dessa ämnen.

2. Bestrykningsuppslamningar, enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de innehåller ett sådant segmentpolymerisat b) av polyetylenoxid och polypropylenoxid, vars polypropylenoxiddel har en molekylvikt av 1 500-2 000 och polyetylenoxiddelen föreligger i en mängd av 10-90 vikt-%.

3. Bestrykningsuppslamningar enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de oxietylerade alifatiska karboxylsyrorna c) och de oxietylerade alifatiska alkoholerna d) innehåller minst 4 mol etylenoxid per mol oxietylerat ämne.

4. Bestrykningsuppslamningar enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de innehåller ymppolymerer e), i vilka polyetylenoxid- eller polypropylenoxiddelen har en molekylvikt av 600-40 000 och i vilka halten av vinylestrarna eller av vinylestrarnas och de omättade karboxylsyrorernas blandning är högst 50 vikt-%.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar: 1209/69 (C 09 D 3/76).

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 1 943 557 (C 09 d 3/76).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 337 482 (260-8), 3 239 371 (117-155).