

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningssskrift nr. 119300

Int. Cl. D 21 h 1/28 Kl. 55f-15/20

Patentøknad nr. 162.583 Inngitt 14.IV 1966

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 27.IV 1970

Prioritet begjært fra: 15.IV-65 USA,
nr. 448.256

Marles - Kuhlmann - Wyandotte Société Anonyme,
25, Boulevard de l'Amiral Bruix, Paris 16^e, Frankrike.

Oppfinnere: Ian Campbell MacGugan, 2982 Strohm Drive,
Trenton, Mich. og Herbert Phelps Trix,
21.557 Colonial Court, Grosse Ile, Mich., USA.

Fullmektig: Mag. scient. Knud-Henry Lund.

Bestrykningsmasse for papir.

Foreliggende oppfinnelse vedrører bestrykningsmasser for papir. Mer spesielt vedrører oppfinnelsen anvendelsen av visse hetero-polyoler som tilsetningsstoff ved bestrykningsmasse, hvorved man oppnår vesentlig forbedring i glans, trykkbarhet og glatthet for papir bestrøket med de nye sammensetninger.

Bestrøket papir har funnet flere anvendelser i industrien idag. Det bestrøkede papirs utseende har medført øket salg av papir. Videre har forbedret opasitet, glatthet og trykkfarge-mottagelighet gjort det mulig å bruke papir på mange områder som tidligere ikke var aktuelle for ubestrøket papir.

Blandinger av pigmenter, bindemidler og tilsetningsstoffer som påføres papiret som et belegg kan betegnes "bestryknings-

119300

masse". Papirbestrykningsmasser består vesentlig av et pigment, som f.eks. leire, titandioksyd eller kalsiumkarbonat, og et binde-middel som stivelse eller protein. Imidlertid er få av bestryknings-massene laget av pigmenter og klebemidler alene. Flere andre materialer tilsettes under fremstilling av bestrykningsfargene eller på et senere trinn i bestrykningsoperasjonen. Disse materialer om-fatter skumdemper, plastiseringsmidler og andre papirtilsetninger.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en bestrykningsmasse som inneholder et tilsetningsstoff som i papirindustrien ansees å virke som et smøremiddel. Selv om det anvendes mange forskjellige produkter innen papirindustrien som smøremidler, har alle disse for-skjellige ulemper, spesielt når det gjelder den virkning de har på det bestrøkede papiets egenskaper. Videre har de vanlige smøremidler en tendens til å øke bestrykningsmassens viskositet, hvilket i be-traktelig grad vanskeliggjør bestrykningsoperasjonen.

Man har ifølge oppfinnelsen funnet at visse hetero-polyoler i spesielt høy grad egner seg som smøremidler i bestryk-ningsmasser. Disse polyoler forbedrer bestrykningsfargens viskositet og gir øket glatthet, øket trykkfargemottagelighet og fremfor alt forbedrer glansen for det belagte papir.

De hetero-polyoler som anvendes i henhold til oppfin-nelsen har en podningspolymer-struktur idet man finner hydrofobe oksyalkylenkjeder som kjernen og hetero-oksyetylenkjeder bundet til den hydrofobe oksyalkylenkjede. Et karakteristisk trekk ved disse forbindelser er den heterogene oksyetylenkjede sammensatt av oksyetylengrupper med definerte mengdeforhold av forskjellige oksy-alkylengrupper med høyere molekylvekt tilfeldig fordelt langs den hydrofile oksyetylengruppe. Det er således to elementer som omfatter de hetero-polyoler som kan anvendes i henhold til foreliggende opp-finnelse, nemlig et hydrofilt element og et hydrofobt element.

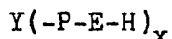
Det hydrofobe element er en polyoksyalkylenpolymer hvor i det minste flesteparten av de individuelle oksyalkylengrupper har minst 3 karbonatomer. Et vesentlig karakteristikum ved det hydro-fobe element i forbindelsene er at den totale hydrofobe alkylene-grediens har et midlere atomforhold oksygen/karbon på ikke over 0,40. Siden oksypropylengrupper har et forhold oksygen/karbon på 0,33, kan oksyalkyleningrediensen til fremstilling av den hydrofobe del av sammensetningen være propylenoksyd eller blandinger av propylenoksyd med etylenoksyd eller butylenoksyd eller andre alkylene-oksyder med høyere molekylvekt, idet de anvendte mengdeforhold er slik

at atomforholdet oksygen/karbon ikke overstiger 0,40.

De hydrofile elementer i sammensetningene er polymer-kjeder av oksyetylengrupper med høyere molekylvekt-oksyalkylengrupper som omfatter minst 3 karbonatomer tilfeldig og med mellomrom plasert i kjeden. Siden oksypropylengruppen er den gruppe som oftest inngår i den hydrofile kjede med oksyetylengrupper, omtales i det følgende slike hydrofile kjeder ganske enkelt som heterogene polyoksyetylen-polyoksypropylen-kjeder. Det skal imidlertid med dette forstås at også høyere oksyalkylengrupper, som f.eks. oksybutylengruppen, oksyamylen- og oksystyrengruppen kan anvendes i stedet for oksypropylengruppen.

Disse konjugerte polyoksyalkylenforbindelser fremstilles ved først å kondensere den hydrofobe alkylenoksyd-ingrediens, beskrevet ovenfor, med et midlere atomforhold oksygen/karbon på ikke over 0,40, med en alifatisk polyhydroksy-alkohol med lavere molekylvekt, og fra 2 til 6 karbonatomer pr. molekyl, til fremstilling av et hydrofobt polyoksyalkylen-mellomprodukt med molvekt på minst 400 til 900, hvorefter denne kondenseres med en blanding av etylenoksyd og et alkylenoksyd med høyere molekylvekt. Blandingen av etylenoksydet og alkylenoksydet med høyere molekylvekt bør inneholde minst 5 vektprosent av alkylenoksydet med høyere molekylvekt, men må ha et midlere atomforhold oksygen/karbon på over 0,40.

Oppfinnelsen vedrører altså en bestrykningsmasse for papir, omfattende pigment og bindemiddel, og bestrykningsmassen er karakterisert ved at bestrykningsmassen dessuten inneholder 0,1 til 1 vektprosent, fortrinnsvis 0,3 til 0,7 vektprosent, basert på pigmentvekten av en heteropolyol med den generelle formel



hvor Y betegner kjernen i en alifatisk polyhydroksyalkohol med x hydroksylgrupper og opptil (inklusive) 6 C-atomer, x betegner et tall lik eller større enn 2, P betegner en hydrofob polyoksyalkylen-kjede med et atomforhold oksygen/karbon på ikke over 0,40, idet P's molvekt og verdien av x er valgt slik at molekylet, ikke medregnet gruppen E, har en molvekt på mellom 400 og 4000, og E betegner en hydrofil hetero-polyoksy-alkylenkjede som (1) inneholder oksyetylen-grupper hvorav minst 5 vektprosent oksyalkylengrupper med høyere molvekt og minst 3 C-atomer, samt (2) har et midlere atomforhold oksygen/karbon på over 0,40, idet E-gruppen utgjør 5 til 90 vektprosent av totalsammensetningen.

119300

Den type hetero-polyoler som fortrinnsvis anvendes ifølge oppfinnelsen fremstilles ved å kondensere en polyhydroksy-alkohol med en hydrofob ingrediens inneholdende fra 70 til 100 vektprosent propylenoksyd og fra 0 - 30 vektprosent etylenoksyd, til fremstilling av et kondensasjonsprodukt med molekylvekt på fra 500 - 4000, hvorefter det således fremstilte produkt kondenseres videre med en hydrofil ingrediens inneholdende fra 70 - 95 vektprosent etylenoksyd og fra 30 til 5 vektprosent propylenoksyd til fremstilling av en hydroksypolyol med molvekt på fra 1500 til 8000. En spesielt egnet polyol fremstilles ved å kondensere en blanding av 90 vektprosent propylenoksyd og 10 vektprosent etylenoksyd med trimetylolpropan under dannelsen av et kondensasjonsprodukt med molvekt på 2700, hvorefter dette kondensasjonsprodukt videre kondenseres med en blanding av 90 vektprosent etylenoksyd og 10 vektprosent propylenoksyd til fremstillingen av en hetero-polyol med en molekylvekt på ca. 3600.

Andre polyoler som illustrerer den polyoltype som kan brukes i henhold til oppfinnelsen omfatter:

- (1) En polyol med molvekt 3720 fremstilt ved å kondensere en blanding av etylenoksyd og propylenoksyd i et vektforhold etylenoksyd/propylenoksyd lik 9:1, med et kondensasjonsprodukt med molekylvekt 2045 bestående av propylenglykol og en blanding av propylenoksyd og etylenoksyd i vektforhold propylenoksyd/etylenoksyd lik 7:3.
- (2) En polyol med molvekt 1500 fremstilt ved å kondensere en blanding av etylenoksyd og propylenoksyd i et vektforhold etylenoksyd/propylenoksyd lik 9:1, med et kondensasjonsprodukt, molvekt 1125, fra kondensasjon av propylenglykol og en blanding av propylenoksyd og etylenoksyd i vektforhold propylenoksyd/etylenoksyd på 9:1.
- (3) En polyol med molvekt 8000 fremstilt ved å kondensere en blanding av etylenoksyd og propylenoksyd i et vektforhold etylenoksyd/propylenoksyd lik 7:3 med et kondensasjonsprodukt, molvekt 2800 fra kondensasjon av pentaerytritol og propylenoksyd,
- (4) En polyol med molvekt 6000 fremstilt ved å kondensere en blanding av etylenoksyd og propylenoksyd i et vektforhold etylenoksyd/propylenoksyd lik 9:1 med et kondensasjonsprodukt molvekt 4000 fra kondensasjon mellom 1,5-pentandiol og propylenoksyd.
- (5) En polyol med molvekt 2050 fremstilt ved å kondensere en blanding av etylenoksyd og propylenoksyd i et vektforhold

etylenoksyd/propylenoksyd lik 80/20 med et kondensasjonsprodukt molvekt 800 fra kondensasjon mellom butylenglykol og propylenoksyd og

(6) En polyol, molvekt 2500, fremstilt ved å kondensere en blanding av etylenoksyd og butylenoksyd i et vektforhold etylenoksyd/butylenoksyd lik 9:1 med et kondensasjonsprodukt, molvekt 500, fra kondensasjon mellom trimetylolpropan og propylenoksyd.

De forbindelser som anvendes i henhold til oppfinnelsen fremstilles ved å kondensere en blanding av etylenoksyd og et alkyleneoksyd med høyere molekylvekt og med minst 3 karbonatomer, med det hydrofobe polyoksyalkylen-mellomprodukt i en mengde tilstrekkelig til å utgjøre 5 til 90 vektprosent av det resulterende produkt. Blandingen av etylenoksyd og alkyleneoksyd med høyere molekylvekt må inneholde minst 5 vektprosent av alkyleneoksydet med høyere molekylvekt, og ha et midlere atomforhold oksygen/karbon på ikke over 0,40.

For fremstilling av det hydrofobe polyoksyalkylen-mellomprodukt, utføres kondensasjonen av f.eks. propylenoksyd med den polyhydroksyholdige alkohol normalt ved forhøyet temperatur og trykk i nærvær av en alkali-katalysator som natriumalkoksyd, kvaternær ammoniumbase, eller fortrinnsvis natriumhydroksyd. Likeledes kan kondensasjonsreaksjonen utføres i nærvær av syrekatalysatorer som angitt i US-patent nr. 2.510.540. En fullstendig beskrivelse av de hetero-polyoler som anvendes i henhold til foreliggende oppfinnelse og fremgangsmåte til deres fremstilling kan finnes i US-patent nr. 3.101.374.

De alifatiske polyhydroksy-alkoholer med lavere molekylvekt og fra 2 til 6 karbonatomer pr. molekyl, anvendt til fremstilling av hetero-polyoler i henhold til oppfinnelsen, omfatter etylenglykol, propylenglykol, de forskjellige isomere butylenglykoler, 1,5-pentandiol, 1,6-heksandiol, glyserol, trimetylolpropan, sorbitol, pentaerytritol og sukrose. Siden alkoholen utgjør bare en del av den totale sammensetning, har den vanligvis ikke noen avgjørende betydning på dennes egenskaper. Følgelig er den valgte alkohol ikke av avgjørende betydning.

Ved oppfinnelsens utførelse i praksis, tilsettes hetero-polyolen fortrinnsvis til den fremstilte bestrykningsmasse like før denne skal brukes ved papirbelegning. Hetero-polyolen bør blandes omhyggelig inn i bestrykningsmassen. Alternativt kan

119300

hetero-polyolen tilsettes direkte til bestrykningsmassen på et hvilket som helst tidspunkt før bestrykningen.

Den mengde hetero-polyol som brukes i henhold til oppfinnelsen ligger på omkring 0,1 til 1 vektprosent basert på pigmentets vekt, fortrinnsvis på omkring 0,3 til omkring 0,7%. Man bør unngå overskudd av polyol, siden de fysiske egenskaper og papirkvaliteten ellers nedsettes hvis slikt overskudd brukes i det belagte papir.

Som ovenfor nevnt består en papir-bestrykningsfarve hovedsakelig av pigment og bindemidler. Man kan imidlertid benytte seg av store spillerom når det gjelder de tilsatte mengder. Vanligvis ligger den anvendte mengde bindemiddel på fra omkring 5 til omkring 50 vektprosent basert på pigmentvekten.

De følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen. Alle mengder er oppgitt som vektdeler hvis intet annet er angitt.

Eksempler I-IV.

Papirbestrykningsfarvene i henhold til foreliggende oppfinnelse ble fremstilt på følgende måte: Pigment ble dispergert i en "Read"-blander (blad av sigma-form) under tilsetning av dispergeringsmiddel. Etter dispergering tilsatte man bindemidlet til pigmentgrøten, og blandingen ble omrørt omhyggelig. Blandingen ble deretter pumpet forbi en dampstråle-koker hvor bindemidlet ble kokt ved omkring 120°C. Deretter tilsatte man en hetero-polyol til den kokte bestrykningsmasse. Den følgende tabell I viser forskjellige papirbestrykningsfarver fremstilt som beskrevet.

Ved bestrykningen ble farvesammensetningen utmålt til en bestrykningsmaskin og papir ble belagt i henhold til standard metoder. Det bestrøkne papir ble underkastet analyser i henhold til følgende TAPPI standarder:

"Hunter"-glans - T480-M-51

"Hunter"-lyshet - T452-M-58

med et "Gardner multi-purpose"-reflektometer
korrigert til GE-standard.

Opasitet - T425-M-60

Voksprøve - T459-M-48

Glatthet - T479-SM-48

Trykkfarvemottagelighet - R.C. 19

IGT-trykkbarhet - T 499-SU-64

Tabell 2 nedenfor viser resultatet av disse prøver.

Tabell 1.

Bestrykningsfarve-sammensetninger.

Eksempel nr.	Pigment	Vekt- deler	Klebemiddel	Vekt- deler	Hetero- polyol	Vekt- deler	Andre additiver	Vekt- deler
I-a	Leire	75						
	CaCO ₃	25	Stivelse	10	A	1,0	B	5
-b	Leire	75						
	CaCO ₃	25	Stivelse	10	ingen	-	B	5
II-a	Leire	100	Stivelse	10	A	0,5	B	5
-b	Leire	100	Stivelse	10	ingen	-	B	5
III-a	Leire	75						
	CaCO ₃	25	Stivelse	10	A	0,5	B	5
-b	Leire	75						
	CaCO ₃	25	Stivelse	10	A	0,3	B	5
-c	Leire	75						
	CaCO ₃	25	Stivelse	10	ingen	-	B	5
IV-a	Leire	75						
	CaCO ₃	25	Kasein	12	A	0,7	B	5
-b	Leire	75						
	CaCO ₃	25	Kasein	12	ingen	-	B	5

A Polyol med molvekt 3600 fremstilt ved kondensasjon av en blanding av etylenoksyd (EO) og propylenoksyd (PO) i vektforhold EO/PO lik 9:1 med et kondensasjonsprodukt med 2700 i molvekt fra kondensasjon mellom trimetylolpropan og en blanding av PO-EO i vektforhold PO/EO lik 9:1.
B "Dow Latex 512R", en styren-butadien-polymer med et 60/40-forhold styren/butadien.

Tabell 2.

Eksempel nr.	Glans 24°C	Lyshet	Opasitet %	Voks- prøve	Glatthet	Blekk- mottagelighet	IGT- trykkbarhet
I-a	53,4	79,5	91,2	2A	696	2,87	193
-b	48,3	79,2	91,2	4A	624	2,56	248
II-a	59,6	81,4	92,0	6A	326	3,04	"
-b	53,6	80,6	91,6	6A	309	2,75	"
III-a	58,6	81,4	92,8	4A	436	3,14	210
-b	58,2	81,3	92,7	4A	453	2,92	290
-c	51,3	81,2	92,9	6A	373	2,77	200
IV-a	54,3	82,3	92,4	7A	421	2,82	290
-b	46,3	81,9	92,1	7A	375	2,47	210

x Prøve ikke utført.

Eksempler V-XII.

I de følgende eksempler fremstilte man papirbestrykningsfarver med tilsetning av forskjellige additiver, hvorav noen av samme type som heteropolyoler, som anvendes i bestrykningsmassen ifølge søknaden, mens andre er standard handelsvanlige produkter. Grunnsammensetningen omfattet 25 deler leire, 25 deler kalsiumkarbonat, 10 deler stivelse og 5 deler "Dow Latex 512 R" sammen med visse nedenfor oppførte mengder av additiver. Sammensetningen ble fremstilt som beskrevet i de forangående eksempler. Det bestrøkte papir ble underkastet forsøk i henhold til standard fremgangsmåter og resultatene fremgår av tabell 3.

Tabell 3.

Eksempel nr.	Additiv, vektdele	Glans 75°C	Lyshet	Opasitet %	Voks- prøve	Glatthet	Blekk- mottagelighet	ICT- trykbarhet
V	ingen	42,0	80,3	91,9	3A	224	3,40	290
VI	A-0,3	47,8	80,7	91,9	3A	240	3,66	340
VII	B-0,5	45,4	80,5	92,0	3A	231	3,59	480
VIII	C-0,5	41,4	80,1	92,1	4A	219	3,30	260
IX	D-0,5	41,4	78,6	93,6	3A	225	3,56	270
X	E-0,5	42,4	79,0	93,4	2A	178	3,66	310
XI	F-0,5	43,2	81,8	93,1	2A	239	3,69	240
XII	G-0,5	42,2	81,1	93,2	3A	229	3,38	260

A Polyol med molekylvekt 3600 fremstilt ved kondensasjon ved en blanding av etylenoksyd (EO) og propylenoksyd (PO) i vektforhold EO/PO lik 9:1 med et kondensasjonsprodukt med molvekt 2700 fra kondensasjon mellom trimetylolpropan og en blanding av PO-EO i vektforhold PO til EO 9:1.

B Polyol med molvekt 2500 fremstilt ved kondensasjon av en blanding av etylenoksyd (EO) og propylenoksyd (PO) i et vektforhold EO/PO lik 85/15 med et kondensasjonsprodukt med molvekt 500 fra kondensasjon mellom trimetylolpropan og propylenoksyd.

C Hetero-polyol med molvekt 6600 fremstilt ved kondensasjon av 75/25 EO-PO-blanding med trimetylolpropan.

D Kalsiumstearat

E "Pluronic L 62", "Pluronic"-polyol med molvekt 2500 fremstilt ved å kondensere EO med et kondensasjonsprodukt med molvekt 1750 fra kondensasjon mellom propylenglykol og propylenoksyd.

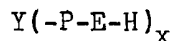
F "Pluronic L 81", "Pluronic"-polyol med molvekt 2700 fremstilt ved å kondensere EO med et hydrofobt kondensasjonsprodukt med molvekt 2250 fremstilt fra kondensasjon mellom propylenglykol og propylenoksyd.

G Alkylbensensulfonat.

Tabell 3 viser de forbedrede egenskaper under anvendelse av hetero-polyolene i henhold til denne oppfinnelse. Ingen annen av de prøvede forbindelser kommer opp imot polyoler i henhold til oppfinnelsen, spesielt når det gjelder de kombinerte egenskaper glans, glatthet og trykkbarhet.

P a t e n t k r a v.

Bestrykningsmasse for papir, omfattende pigment og bindemiddel, k a r a k t e r i s e r t ved at bestrykningsmassen dessuten inneholder 0,1 til 1 vektprosent, fortrinnsvis 0,3 til 0,7 vektprosent, basert på pigmentvekten av en heteropolyol med den generelle formel



hvor Y betegner kjernen i en alifatisk polyhydroksyalkohol med x hydroksylgrupper og opptil (inklusive) 6 C-atomer, x betegner et tall lik eller større enn 2, P betegner en hydrofob polyoksyalkylenkjede med et atomforhold oksygen/karbon på ikke over 0,40, idet P's molvekt og verdien av x er valgt slik at molekylet, ikke medregnet gruppen E, har en molvekt på mellom 400 og 4000, og E betegner en hydrofil hetero-polyoksyalkylenkjede som (1) inneholder oksyetylen-grupper hvorav minst 5 vektprosent oksyalkylengrupper med høyere molvekt og minst 3 C-atomer, samt (2) har et midlere atomforhold oksygen/karbon på over 0,40, idet E-gruppen utgjør 5 til 90 vektprosent av totalsammensetningen.

Anførte publikasjoner:
U.S. patent nr. 3.101.374