



**SUOMI—FINLAND**  
**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus**  
**Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU**  
**UTLÄGGNINGSSKRIFT 69156**

C (45) Patentti pyydetty 10.10.1985  
Patent publicat

(51) Kv.Ik./Int.Cl.<sup>4</sup> D 21 H 1/22 // C 01 C 3/14,  
C 01 F 7/00, 11/18

(21) Patentihakemus — Patentansökning 821339

(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 16.04.82

(23) Alkupäivä — Giltighetsdag 16.04.82

(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 25.10.82

(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. —  
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 30.08.85

(86) Kv. hakemus — Int. ansökan

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 24.04.81

Japani-Japan(JP) Sho 56-061290 Toteennäytetty-  
Styrkt

(71) Kanzaki Paper Mfg. Co., Ltd., 9-8, 4-chome Ginza, Chuo-ku, Tokyo,  
Japani-Japan(JP)

(72) Yasuhiro Fujiki, Osaka-fu, Akira Takada, Hyogo-ken, Japani-Japan(JP)

(74) Leitzinger Oy

(54) Paperinpäällystysseos - Belägningsblandning för papper

**(57) Tiivistelmä**

Paperin päällystysseos, joka leviää erinomaisesti tai on sopiva levitettäväksi peruspaperiin ja jolla saadaan aikaan korkealaatuista päällystettyä paperia. Päällystysseos sisältää pigmenttejä ja yhtä tai useampaa liima-ainetta ja siinä on suuri kiintoainepitoisuus, jolloin

(a) mainituissa pigmenteissä on kaoliinia määrän ollessa 10-80 paino-% kokonaispigmenttipitoisuudesta ja luonnonkalsiumkarbonaattia määrän ollessa 20-90 paino-% kokonaispigmenttipitoisuudesta, jolloin kaoliinin alle yhden mikronin hiukkaspitoisuus on yli 50 paino-%, luonnonkalsiumkarbonaatin alle kahden mikronin hiukkaspitoisuus on 70-100 paino-% ja alle yhden mikronin hiukkaspitoisuus 55-95 paino-%,

(b) mainittuun yhteen tai useampaan liima-aineeseen kuuluu sekapolymeeriemulsiota määrän ollessa 3-20 paino-% kiinteänä aineena kokonaispigmenttipitoisuudesta, jolloin mainittu sekapolymeeriemulsiota saadaan emulsiopolymeroimalla 3-40 paino-osaa vinyylisyanidimonomeeria ja 60-97 paino-osaa muita monomeereja, ja

(c) kiintoainepitoisuus on 65-80 paino-%.

(57) Sammendrag

Beläggingsblandning för papper, som sprider sig utomordentligt eller lämpar sig för att spridas på bespapper och med vilken erhålles belegt papper av hög kvalitet. Beläggingsblandningen innehåller pigment samt ett eller flera limämnen och har en hög halt av fasta ämnen, varvid

(a) i nämnda pigment finns kaolin i en mängd av 10 - 80 viktprocent av den totala pigmenthalten samt natur-kalcium-karbonat i en mängd av 20 - 90 viktprocent av den totala pigmenthalten, varvid partikelhalten av kaolin under en mikron är över 50 viktprocent, partikelhalten av natur-kalcium-karbonat under två mikron är 70 - 100 viktprocent och partikelhalten under en mikron 55 - 95 viktprocent,

(b) till nämnda ett eller flera limämnen hör en blandpolymeremulsion i en mängd av 3 - 20 viktprocent som fast substans av den totala pigmenthalten, varvid nämnda blandpolymeremulsion erhålles genom att emulsionspolymerisera 3 - 40 viktdelar vinylcyanidmonomer och 60 - 97 viktdelar andra monomerer, och

(c) halten av fasta ämnen är 65 - 80 viktprocent.

Paperipäälystysseos - Beläggingsblandning för papper

Esillä olevan keksinnön kohteena on parannettu päälystysseos, jota käytetään painatukseen tarkoitettun päälystetyn paperin valmistuksessa. Tarkemmin sanoen keksinnön kohteena on päälystysseos, jossa on suuri kiintoainepitoisuus ja joka sisältää pigmenttejä (päälystysmateriaaleja) ja yhtä tai useampaa liima-ainetta, jolloin mainittuihin pigmentteihin kuuluu tietty kaoliini ja jauhettu kalsiumkarbonaatti ja mainittuihin yhteen tai useampaan liima-aineeseen kuuluu sekapolymeriemulsio, joka on saatu emulsiopolymeroimalla vinyylisyanidimonomeri ja muita monomeereja.

Valmistettaessa päälystettyjä painopapereita, joissa peruspaperiin levitetään ja kuivataan pigmenttejä ja liima-aineita sisältävää päälystysseosta, on edullista käyttää teräpäälystysmenetelmää 65 - 82 %:n suuren kiintoainepitoisuuden omaavan päälystysseoksen levittämiseksi siinä mielessä, että laitteita, energiaa ja kustannuksia päälystysseoksen kuivaamiseksi voidaan vähentää, koska seos kuivuu nopeasti ja päälystetylle paperille kyetään antamaan erinomainen kiilto ja sileys, koska päälystysseos jähmettyy ennen liikkumistaan pitkin peruspaperin epätasaisia pintoja.

Kuitenkaan suuren kiintoainepitoisuuden omaavan päälystysseoksen käyttöä ei vielä ole toteutettu teollisessa mittakaavassa, koska on edelleen olemassa erilaisia teknisiä, käyttöön liittyviä ongelmia, ja tällä tavoin saadun päälystetyn paperin laatuvirheitä ei vielä ole pystytty korjaamaan. Mikäli esim. suuren kiintoainepitoisuuden sisältävässä päälystysseoksessa käytetään vain kaoliinia seoksen pigmenttinä, käyttö- tai levitysvaiheessa esiintyy juova- ja repeämisongelmia, koska päälystysseoksella on huono vedensitomiskyky ja suuri viskositeetti suuren leikkausjännityksen alaisena (tämän jälkeen suuren leikkausjännityksen aikana esiintyvää viskositeettia kutsutaan "suureksi leikkausviskositeetiksi"). Esimerkiksi japanilaisessa patenttijulkaisussa n:o SHO 46-43244 on esitetty päälystysseos, jonka suurta leikkausviskositeettia pienennetään käyttämällä pigmenttejä, jotka sisältävät kaoliinin lisäksi myös jauhettua luonnonkalsiumkarbonaattia, jonka alle kah-

den mikronin hiukkaspitoisuus on alle 40 %, eli sen keskimääräinen hiukkashalkaisija on suhteellisen suuri.

Mainitussa julkaisussa esitetyn keksinnön mukaisesti mainitun päällystysseoksen suuri leikkausviskositeetti pienenee jauhetun luonnonkalsiumkarbonaattipitoisuuden kasvaessa, mutta tällöin saadun päällystetyn paperin kiilto ja sileys huononee.

Julkiseksi tulleessa japanilaisessa patenttijulkaisussa SHO 55-622296 on esitetty suuren kiintoainepitoisuuden sisältävä päällystysseos, jonka sisältämä ainoa pigmentti on jauhettu luonnonkalsiumkarbonaatti hienoina hiukkasina hiukkaskokojakauman ollessa ohjattu ja valvottu. Mainitussa julkaisussa esitetyn keksinnön mukaisesti päällystysseoksen juoksevuus tai soveltuvuus levitettäväksi peruspaperiin on aikaisempaa parempi, mutta jauhetun luonnonkalsiumkarbonaatin hiukkasilla on lähes kuutiomainen tai pallomainen muoto ja tästä syystä saadun päällystetyn paperin kiilto ja sileys ovat huonompia kuin mitä saavutetaan käyttämällä litteitä, levymäisiä kaoliinihiukkasia.

Voidaan siis todeta, että kaikissa suuren kiintoainepitoisuuden sisältävissä tunnetuissa päällystysseoksissa seoksen juoksevuus ja sillä päällystetyn paperin laatu ovat ristiriidassa keskenään. Juoksevuudeltaan suhteellisen hyvä päällystysseos tuottaa huonolaatuista paperia, kun taas hyvälaatuisen paperin pantavalla päällystysseoksella on huono juoksevuus.

Lisäksi jollakin tunnetulla, suuren kiintoainepitoisuuden sisältävällä päällystysseoksella päällystetyllä paperilla muodostaa painokelpoisuus tai painattavuus vakavan haittapuolen. Koska liima-aineen kulku päällystysseoksessa päällysteen pintaan kuivausvaiheessa levityksen jälkeen heikkenee suuresta kiintoainepitoisuudesta johtuen, saadun päällystetyn paperin musteenpidätyskyky on huono painohetkellä. Kiintoainepitoisuuden kasvaessa pinnoite imee mustetta nopeammin ja sen musteenpidätyskyky heikkenee. Vaikka saadun paperin kiilto ja sileys ennen painamista ovat suhteellisen hyvät, sen kiilto ja sileys painamisen jälkeen ovat paljon huono-

nommat kuin sellaisen paperin, joka on päällystetty päällystysseoksella, jossa on tavallinen kiintoainepitoisuus.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on saada aikaan päällystysseos, jolla on suuri kiintoainepitoisuus ja joka välttää kaikki yllä mainitut tekniikan tason haittapuolet.

Edelleen esillä olevan keksinnön tarkoituksena on saada aikaan päällystysseos, jolla on suuri kiintoainepitoisuus ja erinomainen juoksevuus ja jolla aikaansaadaan korkealaatuinen päällystetty paperi.

Nämä ja keksinnön muut tarkoitukset on saavutettu päällystysseoksella, jolla on suuri kiintoainepitoisuus ja joka sisältää pigmentteinä kaoliinia ja jauhettua luonnonkalsiumkarbonaattia, joilla kummallakin on tarkasti määritellyt hiukkashalkaisijat, ja joka sisältää liima-aineena sekapolymeeriemulsiota, joka on saatu emulsiopolymeeroimalla vinyylisyanidimonomeeri ja monomeereja.

Esillä olevan keksinnön mukainen päällystysseos sisältää pigmenttejä ja yhtä tai useampaa liima-ainetta ja sillä on suuri kiintoainepitoisuus, jossa

(a) mainituissa pigmenteissä on kaoliinia 10-80 paino-% kokonaispigmenttipitoisuudesta ja jauhettua luonnonkalsiumkarbonaattia 20-90 paino-% kokonaispigmenttipitoisuudesta, jolloin kaoliinin alle yhden mikronin hiukkaspitoisuus on yli 50 paino-% ja mainitun jauhetun luonnonkalsiumkarbonaatin alle 2 mikronin hiukkaspitoisuus on 70-100 paino-% ja alle yhden mikronin hiukkaspitoisuus 55-95 paino-%,

(b) mainittu yksi tai useampi liima-aine sisältää sekapolymeeriemulsiota määrän, joka on 3-20 paino-% kiinteänä aineena kokonaispigmenttipitoisuudesta, jolloin mainittu sekapolymeeriemulsio on saatu emulsiopolymeeroimalla 3-40 paino-osaa vinyylisyanidimonomeeria ja 60-97 paino-osaa muita monomeereja, ja

(c) kiintoainepitoisuus on 65-80 paino-%.

Esillä olevan keksinnön mukaisessa päällystysseoksessa seoksen

pigmenttikomponenttina käytetty kaoliini parantaa ensisijaisesti päällystetyn paperin kiiltoa ja sileyttä ja sen alle yhden mikronin hiukkaspitoisuus on yli 50 paino-%. Kaoliinin alle yhden mikronin hiukkaspitoisuus on edullisesti yli 70 paino-% ja alle 0,5 mikronin hiukkaspitoisuus yli 40 paino-% ja lisäksi sillä on suuri leikkausviskositeetti, joka on alle  $4,0 \times 10^{-2}$  joulea leikkausnopeudella 5000 sekuntia<sup>-1</sup> käytettäessä lietettä tai suspensiota, jonka kiintoainepitoisuus on 71 paino-%. Käytetyn kaoliinimäärän pitäisi olla alueella 10-80 paino-% kokonaispigmenttipitoisuudesta. Mikäli käytetty kaoliinimäärä on alle 10 paino-%, päällystetyn paperin kiilto tai sileys ei voi olla tyydyttävä. Mikäli se on yli 80 paino-%, päällystysseoksen levitettävyyys ei voi olla hyvä.

Jauhettu luonnonkalsiumkarbonaatti, joka on toinen pigmenttikomponentti, edistää ennenkaikkea päällystysseoksen juoksevuutta. Kuitenkin mikäli käytetään mainitussa japanilaisessa patenttijulkaisussa no SHO 46-43244 esitetyllä tavalla liian karkeaa jauhettua luonnonkalsiumkarbonaattia levitysvaiheessa esiintyy tyypillisesti vaikeuksia, kuten juovia ja repeytymiä ja päällystetyn paperin kiilto ja sileys ennenpainamista sekä mustekiilto painamisen jälkeen heikkenee. Tästä syystä esillä olevassa keksinnössä käytetään hienoksijauhettua luonnonkalsiumkarbonaattia, jonka alle kahden mikronin hiukkaspitoisuus on 70-100 paino-%, edullisesti 80-100 paino-% ja alle yhden mikronin hiukkaspitoisuus on 55-95 paino-%, edullisesti 60-95 paino-%. Jauhetun luonnonkalsiumkarbonaatin käyttömäärän pitäisi olla alueella 20-90 paino-% kokonaispigmenttipitoisuudesta. Mikäli määrä on pienempi kuin 20 paino-%, päällystysseoksen suuri leikkausviskositeetti on liian suuri ja päällystysseoksen levitysvaiheessa esiintyy vaikeuksia. Mikäli määrä on yli 90 paino-% kokonaispigmenttipitoisuudesta, päällystetyn paperin kiilto ja sileys huononevat ja mustekiilto painamisen jälkeen heikkenee.

Esillä olevan keksinnön mukaisessa päällystysseoksessa pigmentteihin kuuluu yleisimmin mainittu kaoliini ja jauhettu luonnonkalsiumkarbonaatti. Tarvittaessa pigmentteihin voi kuulua mainitun kaoliinin ja jauhetun luonnonkalsiumkarbonaatin lisäksi muita komponent-

teja, kuten saostettu kalsiumkarbonaatti, kiiltovalkoinen, titaanidioksidi, kalsiumsulfatti, alumiinihydroksidi, talkki, bariumsulfaatti, sinkkioksidi, kalsiumsulfaatti, muovipigmentti jne. On todettava, että näiden muiden komponenttien määrän pitäisi olla alle 50 %, edullisesti alle 20 paino-% kokonaispigmenttipitoisuudesta.

Esillä olevan keksinnön mukaisessa päällystysseoksessa liima-aineena käytetään sekapolymeeriemulsiota, joka on vinyylisyanidimonomeerin ja muiden monomeerien emulsoitu polymeeri. Painettu sekapolymeeriemulsio parantaa pääasiallisesti päällystetyn paperin painokelpoisuutta ja se valmistetaan emulsiopolymeroimalla tavanomaisesti 3-40 paino-osaa vinyylisyanidimonomeeria, 0-45 paino-osaa alifaattista konjuoitua diolefiinimonomeeria, 0-15 paino-osaa etyleenistä tyydyttämätöntä karboksyylihappomonomeeria ja 0-97 paino-osaa mono-olefiinimonomeeria, joka on sekapolymeroitavissa näiden monomeerien kanssa. Emulsiopolymeroinnissa mainitut monomeerit voidaan saattaa reaktiosarjaan samanaikaisesti tai peräkkäin. On myös mahdollista saada aikaan sekapolymeeri, jolla on esim. heterogeeninen kaksikerroshiukkasrakenne suorittamalla emulsiosekapolymerointi asteittaisissa vaiheissa.

Mainittu vinyylisyanidimonomeeri voi olla joku alifaattinen tyydyttymätön nitrili, kuten akrylonitrili, meta-akrylonitrili,  $\alpha$ -klooriakrylonitrili ja  $\alpha$ -etyyliakrylonitrili. Mainittu alifaattinen konjuoitu diolefiinimonomeeri voi olla 1,3-butadieeni; isopreeni; 2-metyyli-1,3-butadieeni; 2,3-dimetyyli-1,3-butadieeni; ja 2-kloori-1,3-butadieeni. Mainittu etyleeninen tyydyttymätön karboksyylihappomonomeeri voi olla joku monokarboksyylihappo, kuten akryylihappo ja metakryylihappo tai joku dikarboksyylihappo, kuten fumaarihappo, itakonihappo ja maleiinihappo. Yllä mainittujen monomeerien kanssa sekapolymeroitava mono-olefiinimonomeeri voi olla joku aromaattinen vinyylimonomeeri, kuten styreeni,  $\alpha$ -metyylistyreeni, vinyylitolueeni ja divinyylibentseeni tai joku tyydyttymätön karboksyylihappoalkyyliesteri, kuten metyyliakrylaatti, metyylietakrylaatti, etyyliakrylaatti, etyylietakrylaatti, butyyliakrylaatti, butyylietakrylaatti, 2-etyyliheksyyliakrylaatti,

glysidyyylimetakrylaatti, dimettylifumaraatti, dietyylifumaraatti, dietyylimalaatti, dimettyylimalaatti, dimettyli-itakonaatti, monomettylifumaraatti ja monoettylifumaraatti tai joku monomeeri, joka sisältää hydroksialkyyli- $\alpha$ -hydroksietyyliakrylaatti,  $\alpha$ -hydroksietyyylimetakrylaatti, hydroksipropyliakrylaatti, hydroksipropyylimetakrylaatti, hydroksibutyyliakrylaatti, hydroksibutyyylimetakrylaatti, 3-kloori-2-hydroksibutyyylimetakrylaatti, di-(etyleeniglykooli)-malaatti, di-(etyleeniglykooli)-itakonaatti, 2-hydroksietyylimalaatti, bis (2-hydroksietyyli)malaatti ja 2-hydroksietyylimettylifumaraatti tai jonkun tavanomaisen monomeerin, kuten vinyylasettaatti, vinyylikloridi, akryliamidi ja etyleeni.

Mainitun sekapolymeriemulsion valmistamiseksi pitäisi esillä olevassa keksinnössä mainittua vinyylisyanidimonomeeria käyttää 3-40 paino-%, edullisesti 5-30 paino-% kokonaismonomeeripitoisuudesta. Mikäli mainitun vinyylisyanidimonomeerin määrä on pienempi kuin 3 paino-%, on mahdotonta saada aikaan painokelpoisuudeltaan tyydyttävää päällystettyä paperia. Mikäli määrä on yli 40%, sekapolymeriemulsion stabiliteetti heikkenee ja päällystysseoksen levitettävyyden huononee. Mainittu alifaattinen konjukoitu diolefiinimonomeeri ei ole olennaisen tärkeä monomeerikomponentti, mutta sitä käytetään edullisesti 10-40 paino-% kokonaismonomeeripitoisuudesta. Mikäli sitä käytetään yli 45 paino-%, päällystetyn paperin veden kestävyys saattaa huonontua. Tästä syystä mainitun alifaattisen konjukoidun diolefiinimonomeerin määrän pitäisi olla alle 45 paino-% kokonaismonomeeripitoisuudesta. Myöskään mainittu etyleeninen tyydyttymätön karboksyylihappomonomeeri ei ole olennaisen tärkeä monomeerikomponentti, mutta sitä käytetään edullisesti 0,2-10 paino-% kokonaismonomeeripitoisuudesta, koska se parantaa sekapolymeriemulsion stabiliteettia. Mikäli sitä käytetään yli 15 paino-%, sekapolymeriemulsion viskositeetti kasvaa liian suureksi päällystysseoksessa. Tästä syystä mainitun etyleenisen tyydyttymättömän karboksyylihappomonomeerin määrän pitäisi olla alle 15 paino-% kokonaismonomeeripitoisuudesta. Myöskään mainittu sekapolymeroitava mono-olefiinimonomeeri ei ole välttämättä olennaisen tärkeä monomeerikomponentti, mutta sitä käytetään alle 97 pai-

no-%, edullisesti 20-84,8 paino-% kokonaismonomeeripitoisuudesta. Mikäli sitä käytetään enemmän kuin 97 % päällystetyn paperin painokelpoisuus huononee.

Kuten yllä selvitettiin, mainittu sekapolymeeriemulsio voidaan esillä olevasta keksinnöstä valmistaa tavanomaisella emulsiopolymerointimenetelmällä ja siinä voidaan käyttää tavanomaista emulgointiainetta. Emulgointiainetta käytetään edullisesti alle 2 paino-% kokonaismonomeerimäärästä, jotta päällystetyn paperin vedenkestävyys ei heikkenisi. Emulsiopolymeroinnissa on luonnollisesti mahdollista käyttää polymerointi-initiaattoria, elektrolyyttiä, polymetointikiihdyttimen ketjusiirtoainetta, elatointiainetta jne. joita yleisesti käytetään.

Riippumatta käytettävistä monomeereista ja emulsiopolymerointimenetelmästä on mainitun sekapolymeeriemulsioon keskimääräinen hiukashalkaisija edullisesti alueella 0,08-0,5 mikronia, edullisesti 0,1-0,3 mikronia.

Mainittua sekapolymeeriemulsiota käytetään esillä olevan keksinnön mukaisessa päällystysseoksessa liima-aineena. Sen käyttömäärä on 3-20 paino-% kiinteänä aineena kokonaispigmenttipitoisuudesta päällystysseoksessa. Mikäli mainitun sekapolymeeriemulsioon määrä on alle 3 paino-%, on mahdotonta saada päällystetylle paperille haluttua kiiltoa tai sileyttä. Mikäli se on yli 20 paino-%, päällystetyn paperin sileys voi huonontua viimeistelykäsittelyssä. Esillä olevan keksinnön mukaisessa päällystysseoksessa mainittua sekapolymeeriemulsiota voidaan käyttää yhdessä päällystysseosten tavanomaisten liima-aineiden kanssa ja lisäksi mukana voi olla viskositeetin säätöaineita, vedensitomisaineita ja virtauksen säätöaineita, kuten seuraavat: proteiinipitoisia liima-aineita, mukaan luettuna kaseiini, soijaproteiini ja yksisoluproteiini; tärkkelysliima-aineita, mukaan luettuna hapetettu tärkkelys, eetteröity tärkkelys, esteröity tärkkelys, katiooninen tärkkelys ja styreenimaleiiniinianhydridisekapolymeerin ja tärkkelyksen välinen reagoiva aine; alkaliherkkiä tai alkaliepäherkkiä liima-aineita, mukaan luettuna styreenibutadieenisekapolymeeri, styreeniakryylisekapolymeeri, vinyylisetaattiakryylisekapolymeeri, etyleenivinyy-

liasetaattisekapolymeeri, budieenimetyylimetakryylisekapolymeeri, vinyylisasetaattibutyyliakrylaattisekapolymeeri ja polyvinyylisetaatti; vesiliuokoisia liima-aineita, mukaanluettuna polyvinyylialkoholi, maleiininanhydridistyreenisekapolymeeri, isobuteenimaleiinihappoanhydridisekapolymeeri ja akryylihappometyylimetakrylaattisekapolymeeri; ja viskositeetin säätöaineita, vedensitomisaineita ja virtauksen säätöaineita, mukaanluettuna kationiset liimat ja selluloosajohdannaiset, kuten natriumalginaatti, guarkumi, karboksimetyyliselluloosa, hydroksietyyliselluloosa, hydroksimetyyliselluloosa ja metyyliiselluloosa. Mikäli näitä liima-aineita jne. käytetään, niiden määrän ei tulisi ylittää mainitun sekapolymeeriemulsion määrää.

Esillä olevan keksinnön mukainen päällystysseos on tunnettu siitä, että se sisältää mainittua kaosiinia ja jauhettua luonnonkalsiumkarbonaattia pigmentteinä ja mainittua sekapolymeeriemulsiota liima-aineena ja sen kiintoainepitoisuus on 65-80 paino-%. On myös mahdollista sekoittaa päällystysseos tarvittaessa apuaineisiin, joita ovat esim. dispergoivat aineet, vaahdonestoaineet, väriaineet, voiteluaineet ja liukenemattomaksi tekevät aineet.

3-40 paino-osaa vinyylisyanidimonomeeria sisältävä mainittu sekapolymeeriemulsio pyrkii parantamaan päällystetyn paperin mustekiiltoa painamisen jälkeen jopa silloin kun sitä käytetään tavanomaisessa päällystysseoksessa, jonka kiintoainepitoisuus on noin 50 paino-%, kuten japanilaisessa julkisessa patenttijulkaisussa n:o SHO 50-94034 on mainittu. Kuitenkin mainittu sekapolymeeriemulsio parantaa merkittävästi päällystetyn paperin painokelpoisuutta vain silloin kun sitä käytetään esillä olevan keksinnön mukaisessa päällystysseoksessa, jolla on yli 65 paino-% suuri kiintoainepitoisuus ja joka sisältää mainittuja eriteltyjä pigmenttejä. Mikäli mainittua sekapolymeeriemulsiota käytetään päällystysseoksessa, jolla on suuri kiintoainepitoisuus, mutta joka ei sisällä mainittuja pigmenttejä, keksinnön mukaisia etuja ei saavuteta ja päällystetyn paperin mustekiiltovirhe painamisen jälkeen, joka on suuren kiintoainepitoisuuden omaavan päällystysseoksen aiheuttama vakava haittapuoli, ei parane lainkaan.

Peruspaperi johon keksinnön mukainen päällystysseos levitetään on joko keskilaatuinen peruspaperi, joka on valmistettu happamassa pH:ssa tai emäksisessä pH:ssa käyttämällä suursaantohiokkeita tai mekaanisia massoja tai se voi olla puuton peruspaperi, joka sisältää valkaistuja massoja. Peruspaperi päällystetään yhdeltä pinnalta tai molemmilta pinnoilta mainitulla päällystysseoksella koneeseen liittyvällä tai koneesta irti olevalla teräpäällysttimellä siten, että päällystyspaino yhdellä pinnalla on  $4 \text{ g/m}^2$ – $30 \text{ g/m}^2$ . Tähän tarkoitukseen käytettyihin teräpäällystimiin kuuluu viistoteräpäällystin, taittoteräpäällystin, twinteräpäällystin, kaksois-teräpäällystin, tankoteräpäällystin, lyhvtkosketuspäällystin ja chamflex- päällystin. Esillä olevan keksinnön mukaisella päällystysseoksella päällystetty paperi osoittaa päällystysseoksen erinomaiset ominaisuudet selvimmin silloin kun se viimeistellään viimeistelykoneilla, kuten esim. superkalanterilla ja kiillotuskalanterilla, mutta sitä voidaan käyttää myös himmeänä päällystettynä paperina viimeistelemättä tai kevyesti viimeistelemällä. Päällystettyä paperia voidaan käyttää offset- painatukseen, syväpainatukseen, kohopainatukseen tai fleksograafiseen puristuspainatukseen joko painamalla arkkeina tai rullalta.

Esillä olevaa keksintöä selvitetään nyt yksityiskohtaisesti viittaamalla esimerkkeihin. On selvää, että keksintö ei rajoitu näihin esimerkkeihin. Esimerkeissä "osat" tai "prosentit" tarkoittavat paino-osia tai painoprosentteja ellei toisin ole mainittu.

#### Sekapolymeriemulsioiden valmistus

Taulukossa 1 esitetyt sekapolymeriemulsiot A, E, F ja I valmistettiin seuraavasti: 95 osaa vettä, 1,5 osaa natriumdodesyylibentseenisulfonaattia, 0,2 osaa dodesyylimerkaptania, 0,4 osaa natriumkarbonaattia ja 0,8 osaa kaliumpersulfaattia laitettiin painevarmaan reaktoriin ja sekoitettiin. Tämän jälkeen emulsiopolymeroinnin ensimmäisenä vaiheena taulukossa 1 esitetyt monomeerit lisättiin siihen taulukossa 1 esitettyinä suhteina ja nämä lämmitettiin lämpötilaan  $60^{\circ}\text{C}$ . Kun polymerointiaste saavutti 85 %, taulukossa 1 toiseksi emulsiopolymerointivaiheeksi esitetyt monomeerit li-

sättiin taulukossa esitettyinä suhteina emulsiopolymeroinnin saattamiseksi loppuun. Tällä tavoin siis valmistettiin sekapolymeeriemulsiot A, E, F ja I, joista kullakin oli heterogeeninen kaksikerroshiukkasrakenne.

Taulukossa 1 esitetyt sekapolymeeriemulsiot B, C, G ja H valmistettiin käyttämällä kaikkia monomeereja ensimmäisessä vaiheessa.

Taulukossa 1 esitetty alkaliherkkä sekapolymeeriemulsio D valmistettiin seuraavasti: 70 osaa vettä, 0,8 osaa hiukkaslateksia, jonka keskimääräinen hiukkahalkaisija on 250Å (styreeniakryylihapposekapolymeeriemulsiossa on 96 % styreeniä ja 4 % akryylihappoa), 0,1 osaa natriumdodesyylibentseenisulfonaattia ja 0,05 osaa natriumetyleenidiamiinitetra-asetaatia laitettiin painevarmaan polymerointiastiaan, jossa oli tiputus-suppilo ja sekoituslaite, ja nämä ainekset lämmitettiin lämpötilaan 90°C. Tämän jälkeen astian sisäosassa suoritettiin typpisubstituutio ja paineen alennus. Taulukon 1 yläsarakeessa esitetty monomeeriseos ja liuos, jossa oli 0,3 osaa tert-dodesyylimerkaptania, 50 osaa vettä, 0,1 osaa natriumdodesyylibentseenisulfonaattia, 0,15 osaa natriumhydroksidia ja 0,5 osaa kaliumpersulfaattia, tiputettiin samanaikaisesti kuuden tunnin ajan ja lämpötila pidettiin 90°C:ssa. Tällöin saatiin vesidispersio, jonka keksimääräinen hiukkahalkaisija oli 0,17 mikronia, pH-arvo 4,0 ja polymerointiaste 99,0 %.

Tämän jälkeen taulukon 1 alasarakeessa esitetty monomeeriseos ja liuos, jossa oli 24 osaa vettä, 0,017 osaa natriumdodesyylibentseenisulfonaattia ja 0,07 osaa kaliumpersulfaattia tiputettiin mainittuun vesidispersioon samanaikaisesti kolmen tunnin aikana ja lämpötila pidettiin 85°C:ssa. Tällöin saatiin alkaliherkkä sekapolymeeriemulsio D, jonka keskimääräinen hiukkahalkaisija oli 0,2 mikronia, pH-arvo 3,2 ja polymerointiaste 99,5 %.

Taulukko 1

| Sekapolymeeriemulsiot                                                              | A  | B   | C   | D   | E  | F  | G    | H   | I    |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|-----|-----|-----|----|----|------|-----|------|
| akrylonitrili                                                                      | 12 | 25  | 6   | 37  | 5  | 0  | 46   | 0   | -    |
| butadieeni                                                                         | 36 | 28  | -   | 35  | 10 | 35 | 37,5 | 25  | 25   |
| $\alpha$ -metyylistyreeni                                                          | -  | 10  | -   | -   | 20 | 20 | -    | -   | -    |
| styreeni                                                                           | 29 | 10  | 27  | 10  | 10 | 22 | -    | 48  | 40   |
| emulsiopolyme-<br>roinnin ensim-<br>mäisessä vai-<br>heessa käytetyt<br>monomeerit | -  | 5   | 30  | -   | 10 | -  | -    | 15  | -    |
| n-butyyliaakrylaatti                                                               | -  | 20  | 30  | 6   | 34 | -  | 15   | 10  | 9    |
| metyyliimetakrylaatti                                                              | -  | -   | 2   | -   | 1  | -  | -    | -   | -    |
| $\beta$ -hydroksietyyli-<br>akrylaatti                                             | -  | -   | 2   | -   | -  | -  | -    | -   | -    |
| akryylihapo                                                                        | -  | -   | 3   | 2   | -  | -  | 0,5  | -   | -    |
| fumaarihappo                                                                       | 3  | -   | -   | -   | -  | 3  | -    | -   | 1    |
| itakonihappo                                                                       | -  | 2   | 2   | -   | -  | -  | -    | 2   | -    |
| Kokonaismäärä (osaa)                                                               | 80 | 100 | 100 | 90  | 70 | 80 | 100  | 100 | 50   |
| styreeni                                                                           | 20 | -   | -   | -   | 9  | 20 | -    | -   | 11,5 |
| butadieeni                                                                         | -  | -   | -   | -   | 5  | -  | -    | -   | 20   |
| akrylonitrili                                                                      | -  | -   | -   | -   | 10 | -  | -    | -   | 6    |
| emulsiopolyme-<br>roinnin toisessa<br>vaiheessa käytetyt<br>monomeerit             | -  | -   | -   | -   | 5  | -  | -    | -   | -    |
| n-butyyliaakrylaatti                                                               | -  | -   | -   | -   | 1  | -  | -    | -   | 1,5  |
| akryylihapo                                                                        | -  | -   | -   | 2,5 | -  | -  | -    | -   | -    |
| vinyyliasetaat                                                                     | -  | -   | -   | 2,5 | -  | -  | -    | -   | -    |
| metyyliimetakrylaatti                                                              | -  | -   | -   | 4,0 | -  | -  | -    | -   | 11   |
| metakrylonitrili                                                                   | -  | -   | -   | 1,0 | -  | -  | -    | -   | -    |
| Kokonaismäärä (osaa)                                                               | 20 | -   | -   | 10  | 30 | 20 | -    | -   | 50   |

Esimerkit 1 - 10 ja vertailuesimerkit 1 - 10.

Päällystetyn paperin peruspaperi 50 g/m<sup>2</sup> saatiin paperikoneesta pH:n ollessa neutraali ja siinä oli 0,1 osaa alkyyliketeneidimeeriä ("Hercon" valmistaa Dic Hercules Co., Japani), 0,05 osaa polyamidiepikloorihydriini-sideainetta ("Kymene" valmistaa Dic Hercules Co., Japani), 1,0 osaa kationista tärkkelystä olevaa paperinjäykistysainetta (valmistaa Oji-National Co., Japani) ja 10 osaa jauhattua luonnonkalsiumkarbonaattia olevaa täyteainetta, jonka ominaispinta-ala oli 0,8 m<sup>2</sup>/g, jolloin nämä ainekset lisättiin vastaavasti massasuspensioon, jonka muodosti 35 osaa kiviä jauhattua massaa, 40 osaa valkaistua pehmeää tai havupuusulfaattiselluloosaa ja 25 osaa valkaistua kovaa tai lehtipuusulfaattiselluloosaa. ("Osat" näitä massoja ovat vain osia uunikuivina).

Kumpikin päällystysseos saatiin sekoittamalla taulukossa 2 esitetyt pigmentit Cowles-liuotussäiliössä, jolloin sekapolymeeri-emulsiossa oli taulukossa 1 esitetyt monomeerit ja taulukossa 2 esitetty apuaine sekoitussuhteen ollessa taulukossa 2 esitetty.

Kunkin esimerkin tai vertailuesimerkin mukainen päällystetty paperi valmistettiin seuraavasti: Kumpaakin päällystysseosta levitettiin mainitun peruspaperin molempiin pintoihin automaattisella teräpäällä nopeudella 800 m/minuutti, jolloin saatiin kuivapäällä paino (yhteensä molemmille pinnoille) 36 g/m<sup>2</sup>. Kuivauksen jälkeen paperi rullattiin tai kelattiin ja viimeisteltiin superkalanterissa.

Kummankin päällystysseoksen viskositeetti, juoksevuus tai toimintavalmius kummankin päällystysseoksen levittämiseksi sekä päällystetyn paperin laatu ennen ja jälkeen painatuksen on esitetty taulukossa 2.

Esimerkit 11 ja 12 ja vertailuesimerkki 11.

Päällystetyn paperin peruspaperi  $45 \text{ g/m}^2$  saatiin paperikoneesta, jolloin siinä oli 0,3 osaa hartsiliimaa, 3 osaa alunaa ja 10 osaa talkkitäyteainetta, jotka vastaavasti lisättiin massasuspensioon, jonka muodosti 40 osaa pehmeää tai havupuusulfaattiselluloosaa ja 60 osaa kovaa tai lehtipuusulfaattiselluloosaa ("Osat" näitä massoja tarkoittavat paino-osia uunikuivana), jolloin paperi tämän jälkeen pintaliimattiin pintaliimausnestellä, jonka muodosti 2 osaa hapetettua tärkkelystä ja 1 osa karboksyloitua polyvinyylialkoholia.

Päällystysseokset valmistettiin Cowles Dissolver-liuotusastian avulla samalla tavoin kuin yllä mainituissa esimerkeissä ja vertailuesimerkeissä.

Kummankin esimerkin 11 ja 12 vertailuesimerkin 11 mukainen päällystetty paperi valmistettiin seuraavasti: Kumpaakin päällystysseosta levitettiin mainitun peruspaperin molempiin pintoihin automaattisella teräpäällystimellä nopeudella  $1000 \text{ m/minuutti}$ , jolloin saatiin kuiva päällystepaino (yhteinen molemmille pinnoille)  $18 \text{ g/m}^2$ . Kuivauksen jälkeen paperi kelattiin ja viimeisteltiin superkalanterissa.

Kummankin päällystysseoksen viskositeetti, juoksevuus ja päällystetyn paperin laatu ennen ja jälkeen painatuksen on esitetty taulukossa 2. Taulukossa 2 esitetyt aineet on eritelty seuraavasti:

Esimerkeissä 1, 8 ja 11 ja vertailuesimerkeissä 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ja 11 käytetty kaoliini oli "Amazon 88" (valmistaa Caulim da Amazonia Ltda., Brasilia), johon lisättiin tetranatriumpyrofosfaattia (TSPP) suhteen ollessa 0,35 % kaoliinista.

Esimerkeissä 2 ja 12 käytetty kaoliini oli "Ultra White 90" (valmistaa Engelhard Minerals & Chemicals Corporation, USA), johon TSPP:tä lisättiin suhteen ollessa 0,05 %.

Esimerkissä 3 käytetty kaoliini oli "HT" (valmistaa EMC, USA), johon TSPP:tä lisättiin suhteen ollessa 0,05 %.

Esimerkissä 10 käytetty kaoliini oli "Ultra Gloss" (valmistaa EMC, USA), johon TSPP:tä lisättiin suhteen ollessa 0,05 %.

Vertailuesimerkissä 1 käytetty kaoliini oli "S-23" (valmistaa EMC, USA), johon TSPP:tä lisättiin suhteen ollessa 0,05 %.

Vertailuesimerkissä 2 käytetty kaoliini oli "Klondyke" (valmistaa EMC, USA), johon TSPP:tä lisättiin suhteen ollessa 0,05 %.

Esimerkeissä 4, 5, 6, 7 ja 9 käytetty kaoliini valmistettiin laboratoriossa sekoittamalla "Amazon 88" kaoliini ja "Ultra White 90" kaoliini, lisäämällä niihin TSPP:tä osuuden ollessa 0,35 % kaoliinien kokonaismäärästä, käsittelemällä seos kollerimyllyllä ja lajittelemalla seos.

Esimerkeissä 1, 2, 3, 10, 11 ja 12 ja vertailuesimerkeissä 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8 ja 11 käytetty jauhettu luonnonkalsiumkarbonaatti oli "Carbital 90" (valmistaa Fuji Kaolin Co. Ltd, Japani).

Esimerkeissä 4, 5, 6, 7, 8 ja 9 ja vertailuesimerkeissä 4 ja 10 käytetty jauhettu luonnonkalsiumkarbonaatti valmistettiin jauhamalla luonnonkalsiumkarbonaattia mikronimyllyllä, jolloin saatiin alle kahden mikronin hiukkaspitoisuudeksi 35 %, saattamalla kalsiumkarbonaatti lietteeksi tai suspensioksi natriumpolyakrylaattia olevalla dispergoivalla aineella määrän vastatessa 0,9:ää % mainittua luonnonkalsiumkarbonaattia ja edelleen jauhamalla liete kollerimyllyllä ("Perl Mill" valmistaa Draiswerke GmbH, Länsi-Saksa).

Vertailuesimerkissä 9 käytetty luonnonkalsiumkarbonaatti oli "Escalon 1500" (valmistaa Sankyo Seihun KK, Japani).

Esimerkissä 7 käytetty alumiinihydroksidi oli "Higilite" (valmistaa Showa Denko KK, Japani).

Esimerkissä 8 käytetty kalsiumkarbonaatti oli "Escalon 1500" (valmistaa Sankyo Seihun KK, Japani).

Vertailuesimerkissä 8 käytetty saostettu kalsiumkarbonaatti oli "Brilliant" (valmistaa Shiraishi Kogyo KK, Japani), ja se lyhennetään "PCC" taulukossa 2.

Vertailuesimerkissä 10 käytetty kalsiumkarbonaatti oli "Softon 2200" (valmistaa Bihoku Funka KK, Japani).

Esimerkissä 7 yhdessä sekapolymeeriemulsion E kanssa käytetty vinyylasetaattemulsio oli "Mowinyl 630" (valmistaa Hoechst Gosei KK, Japani), ja se lyhennetään "VAE" taulukossa 2.

Mitä tulee taulukon 2 apuaineisiin, karboksimeetyyliselluloosa lyhennetään "CMC", hydroksietyyyliselluloosa lyhennetään "HEC" ja natriumalginaatti lyhennetään "Na-AG".

Taulukko 2

| Esimerkki no                                        | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6               | 7                                | 8                            | 9     | 10       | 11   | 12   |
|-----------------------------------------------------|------|------|------|------|------|-----------------|----------------------------------|------------------------------|-------|----------|------|------|
| Kaoliinin suhde (osaa)                              | 20   | 20   | 20   | 50   | 50   | 50              | 30                               | 10                           | 80    | 20       | 20   | 20   |
| alle 1 $\mu\text{m}^1$                              | 94   | 73   | 58   | 85   | 75   | 75              | 75                               | 94                           | 85    | 90       | 94   | 73   |
| alle 0,5 $\mu\text{m}^1$                            | 70   | 44   | 32   | 50   | 45   | 45              | 45                               | 70                           | 55    | 73       | 70   | 44   |
| Suurleikkausviskositeetti *2                        | 1,2  | 8,0  | 14,0 | 4,5  | 3,5  | 3,5             | 3,5                              | 1,2                          | 1,0   | 18,0     | 1,2  | 8,0  |
| Luonnonkalsiumkarbonaatin suhde (osaa)              | 80   | 80   | 80   | 50   | 50   | 50              | 60                               | 70                           | 20    | 80       | 80   | 80   |
| alle 2 $\mu\text{m}^1$                              | 90   | 90   | 90   | 75   | 93   | 93              | 93                               | 85                           | 100   | 90       | 90   | 90   |
| alle 1 $\mu\text{m}^1$                              | 68   | 68   | 68   | 60   | 75   | 75              | 75                               | 60                           | 95    | 68       | 68   | 68   |
| Muu pigmentti                                       | -    | -    | -    | -    | -    | -               | alumiini-<br>nähkyd-<br>rokssidi | calcium-<br>karbo-<br>naatti | -     | -        | -    | -    |
| Suhde (osaa)                                        | -    | -    | -    | -    | -    | -               | 10                               | 20                           | -     | -        | -    | -    |
| Sekapolymeriemulsio                                 | A    | A    | A    | B    | C    | D               | E+VAE                            | B+F                          | B     | A        | A    | I    |
| Suhde pigmenttipitoisuuteen                         | 12   | 12   | 12   | 12   | 12   | 12              | 10+2                             | 5+3                          | 18    | 12       | 12   | 14   |
| Apuaaineet                                          | CMC  | CMC  | CMC  | HEC  | HEC  | ammoni-<br>akki | tärk-<br>kelys                   | -                            | Na-AG | guarkumi | CMC  | CMC  |
| Suhde (osaa)                                        | 0,2  | 0,2  | 0,2  | 0,1  | 0,1  | pH9,0           | 0,3                              | -                            | 0,3   | 0,2      | 0,2  | 0,2  |
| Päällystysseoksen pitoisuus                         | 70   | 70   | 70   | 67   | 67   | 67              | 67                               | 78                           | 65    | 67       | 70   | 70   |
| Brookfield viskositeetti *3                         | 2300 | 2500 | 2700 | 1700 | 1800 | 1900            | 1700                             | 3500                         | 3200  | 2600     | 2300 | 2800 |
| Päällyspaino (per sivu)                             | 18   | 18   | 18   | 18   | 18   | 18              | 18                               | 18                           | 18    | 18       | 9    | 9    |
| Juoksevuus *4                                       | ⊙    | ○    | ○    | ○    | ⊙    | ⊙               | ⊙                                | ○                            | ○     | ○        | ⊙    | ○    |
| Päällystetyn paperin kiilto ennen painatusta *5     | 78   | 73   | 70   | 68   | 70   | 71              | 67                               | 75                           | 74    | 77       | 62   | 65   |
| Päällystetyn paperin sileyks ennen painatusta *6    | ⊙    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○               | ○                                | ⊙                            | ⊙     | ⊙        | ○    | ○    |
| Päällystetyn paperin kiilto painatuksen jälkeen *7  | 65   | 62   | 60   | 65   | 60   | 64              | 61                               | 65                           | 67    | 64       | 55   | 58   |
| Päällystetyn paperin sileyks painatuksen jälkeen *8 | ⊙    | ⊙    | ○    | ○    | ○    | ⊙               | ○                                | ⊙                            | ⊙     | ⊙        | ○    | ○    |

Taulukko 2 (jatkuu ed. sivulta)

| Vertailuesimerkki no                                          | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8     | 9    | 10                  | 11   |
|---------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|---------------------|------|
| Kaoliinin suhde (osaa)                                        | 20   | 20   | 85   | -    | 20   | 20   | 20   | 20    | 50   | 20                  | 20   |
| alle 1 $\mu\text{m}$ <sup>*1</sup>                            | 47   | 42   | 94   | -    | 94   | 94   | 94   | 94    | 94   | 94                  | 94   |
| alle 0,5 $\mu\text{m}$ <sup>*1</sup>                          | 26   | 21   | 70   | -    | 70   | 70   | 70   | 70    | 70   | 70                  | 70   |
| Suurleikkausviskositeetti <sup>*2</sup>                       | 5,0  | 8,5  | 1,2  | -    | 1,2  | 1,2  | 1,2  | 1,2   | 1,2  | 1,2                 | 1,2  |
| Luonnonkalsiumkarbonaatin suhde (osaa)                        | 80   | 80   | 15   | 100  | 80   | 80   | 80   | 20    | 50   | 40                  | 80   |
| alle 2 $\mu\text{m}$ <sup>*1</sup>                            | 90   | 90   | 90   | 93   | 90   | 90   | 90   | 90    | 67   | 93                  | 90   |
| alle 1 $\mu\text{m}$ <sup>*1</sup>                            | 68   | 68   | 68   | 75   | 68   | 68   | 68   | 68    | 40   | 75                  | 68   |
| Muu pigmentti                                                 | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | PCC   | -    | calcium karbonaatti | -    |
| Suhde (osaa)                                                  | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 60    | -    | 40                  | -    |
| Sekapolymeriemulsio                                           | A    | A    | A    | C    | A    | F    | G    | A     | B    | B                   | H    |
| Suhde pigmenttipitoisuuteen                                   | 12   | 12   | 12   | 12   | 12   | 12   | 12   | 12    | 12   | 12                  | 12   |
| Apuaaine                                                      | CMC  | CMC  | CMC  | CMC  | -    | HEC  | HEC  | CMC   | -    | -                   | CMC  |
| Suhde (osaa)                                                  | 0,2  | 0,2  | 0,2  | 0,2  | -    | 0,1  | 0,1  | 0,1   | -    | -                   | 0,1  |
| Päällystysseoksen pitoisuus                                   | 70   | 70   | 66   | 66   | 64   | 70   | 70   | 70    | 70   | 81                  | 70   |
| Brookfield viskositeetti <sup>*3</sup>                        | 2500 | 2400 | 3400 | 2000 | 1700 | 2400 | 4200 | 10000 | 2500 | 10000               | 2600 |
| Päällyspaino (per sivu)                                       | 18   | 18   | 18   | 18   | 18   | 18   | 18   | 18    | 18   | 18                  | 9    |
| Juoksevuus <sup>*4</sup>                                      | ○    | ○    | X    | ⊙    | ⊙    | ⊙    | X    | X     | ⊙    | X                   | ⊙    |
| Päällystetyn paperin kiilto ennen painatusta <sup>*5</sup>    | 59   | 55   | -    | 62   | 66   | 73   | -    | -     | 50   | -                   | 60   |
| Päällystetyn paperin sileys ennen painatusta <sup>*6</sup>    | △    | △    | -    | △    | △    | ○    | -    | -     | △    | -                   | ○    |
| Päällystetyn paperin kiilto painatuksen jälkeen <sup>*7</sup> | 46   | 42   | -    | 51   | 56   | 53   | -    | -     | 42   | -                   | 44   |
| Päällystetyn paperin sileys painatuksen jälkeen <sup>*8</sup> | △    | △    | -    | △    | △    | △    | -    | -     | △    | -                   | △    |

Huomautuksia taulukkoon 2:

\*1) Luvut esittävät hiukkaskokojakauman prosentteina (%) mitattuna hiukkaskokojakauman mittauslaitteella, joka on röntgensäde-tyyppinen laite ("Sedigraph 5000-01" valmistaa Shimadzu-Corp., Japani).

\*2) 71 %:in kiintoainepitoisuuden sisältävä dispersio valmistettiin Cowless Dissolver-liuotusastian avulla. Luvut esittävät suurleikkausviskositeettivääntöä ( $10^{-2}$  J) mitattuna suurleikkausviskosimetrillä (valmistaa Kumagai Riki Kogyo Co., Ltd., Japani) leikkausnopeudella 5000 sekuntia<sup>-1</sup> (A-bob, 1100 rpm).

\*3) Luvut esittävät viskositeettia sentipoisina (cps) Brookfield-viskosimetrin akselin n:o 1 kierrosnopeudella 60 rpm.

\*4) Terän särmän aiheuttama stalktiitti, naarmu ja jouvitusaste mitattiin visuaalisesti. Visuaalisten mittausten tulokset on esitetty seuraavin arvoin:

◎ ---- erittäin hyvä

○ ---- jonkin verran ongelmia, mutta jatkuva toiminta on mahdollinen

X ---- toiminta on mahdoton koska tuotteiden saanto on vähäinen.

\*5) Luvut esittävät kiiltoa prosentteina (%) mitattuna 75°/75° peilikiiltomittarilla.

\*6) Päällystetyn paperin sileys ennen painatusta mitattiin visuaalisesti. Visuaalisten mittausten tulokset on esitetty seuraavin arvoin:

(hyvä) ◎ ○ △ X (huono)

\*7) Päällystetty paperi painettiin 0,35 cm<sup>3</sup>:llä mustaa mustetta käyttämällä RI painokoestinta, jota valmistaa Akira Industry Co., Japani. Painetun paperin kiilto mitattiin 60°/60°:ssa peilikiiltomittarilla.

\*8) Kohdassa \*7) saadun painetun paperin sileys mitattiin visuaalisesti. Visuaalisten mittausten tulokset on esitetty seuraavin arvoin:

(hyvä) ◎ ○ △ X (huono)

Kuten taulukosta 2 voidaan havaita, esillä olevan keksinnön kussakin esimerkissä oli päällystysseoksella erinomainen juoksevuus ja sillä päällystetyn paperin kiilto ja sileys oli tyydyttävä, erityisesti painetun pinnan kiilto ja sileys, ja saatiin päällystettyä paperia, joka sopii erinomaisesti rullalta tapahtuvaan offsetpainatukseen karkeutumatta, kuplimatta jne.

Koska keksintö on mahdollista esittää monin eri esimerkein irtautumatta sen keksinnöllisestä ajatuksesta, on selvää, että keksintö ei rajoitu esitettyihin esimerkkeihin, vaan ainoastaan oheisiin patenttivaatimuksiin.

Patenttivaatimukset

1. Paperin päällystysseos, joka sisältää pigmenttejä ja yhtä tai useampaa liima-ainetta jolla on suuri kiintoainepitoisuus, t u n n e t t u siitä, että

(a) pigmenteissä on kaoliinia 10 - 80 paino-% kokonaispigmenttipitoisuudesta ja luonnonkalsiumkarbonaattia 20 - 90 paino-% kokonaispigmenttipitoisuudesta, jolloin kaoliinin alle yhden mikronin hiukkaspitoisuus on yli 50 paino-%, luonnonkalsiumkarbonaatin alle kahden mikronin hiukkaspitoisuus on 70 - 100 paino-% ja alle yhden mikronin hiukkaspitoisuus on 55 - 95 paino-%.

(b) yhteen tai useampaan liima-aineeseen kuuluu sekapolymeriemulsio, jonka määrä on 3 - 20 paino-% kuivana aineena kokonaispigmenttipitoisuudesta, jolloin mainittu sekapolymeriemulsio saadaan emulsiopolymeroimalla 3 - 40 paino-osaa vinyylisyanidimonomeeria ja 60 - 97 paino-osaa muita monomeereja, ja

(c) kiintoainepitoisuus on 65 - 80 paino-%.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen paperin päällystysseos, t u n n e t t u siitä, että kaoliinin alle yhden mikronin hiukkaspitoisuus on yli 70 paino-% ja alle 0,5 mikronin hiukkaspitoisuus yli 40 paino-% ja sen viskositeetti on alle  $4,0 \times 10^{-2}$  joulea leikkausnopeudella 5000 sekuntia<sup>-1</sup> käytettäessä vesipitoista lietettä, jonka kiintoainepitoisuus on 71 paino-%, ja mainitun luonnonkalsiumkarbonaatin alle kahden mikronin hiukkaspitoisuus on 80 - 100 paino-% ja alle yhden mikronin hiukkaspitoisuus on 60 - 95 paino-%.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen paperin päällystysseos, t u n n e t t u siitä, että mainitun sekapolymeriemulsioon keskimääräinen hiukkashalkaisija on 0,1 - 0,3 mikronia ja se saadaan emulsiopolymeroimalla 3 - 40 paino-osaa mainittua vinyylisyanidimonomeeria, 0 - 45 paino-osaa alifaattista

konjugoitua diolefiinimonomeeria, 0 - 15 paino-osaa etyleenistä tyydyttymätöntä karboksyylihappomonomeeria ja 0 - 97 paino-osaa mainittujen monomeerien kanssa sekapolymeroitavaa mono-olefiinimonomeeria.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen paperin päällystysseos, t u n n e t t u siitä, että mainittu sekapolymeriemulsio saadaan emulsiopolymeroimalla 5 - 30 paino-osaa mainittua vinyylisyanidimonomeeria, 10 - 40 paino-osaa mainittua alifaattista konjugoitua diolefiinimonomeeria, 0,2 - 10 paino-osaa mainittua etyleenistä tyydyttymätöntä karboksyylihappomonomeeria ja 20 - 84,8 paino-osaa mainittua sekapolymeroitavaa mono-olefiinimonomeeria.

5. Paperi, joka on päällystetty päällystysseoksella, joka sisältää pigmenttejä ja yhtä tai useampaa liima-ainetta jolla on suuri kiintoainepitoisuus, t u n n e t t u siitä, että pigmentissä on kaoliinia 10 - 80 paino-% kokonaispigmenttipitoisuudesta ja luonnonkalsiumkarbonaattia 20 - 90 paino-% kokonaispigmenttipitoisuudesta, jolloin kaoliinin alle yhden mikronin hiukkaspitoisuus on yli 50 paino-%, luonnonkalsiumkarbonaatin alle kahden mikronin hiukkaspitoisuus on 70 - 100 paino-% ja alle yhden mikronin hiukkaspitoisuus on 55 - 95 paino-%, yhteen tai useampaan liima-aineeseen kuuluu sekapolymeriemulsio, jonka määrä on 3 - 20 paino-% kuivana aineena kokonaispigmenttipitoisuudesta, jolloin mainittu sekapolymeriemulsio saadaan emulsiopolymeroimalla 3 - 40 paino-osaa vinyylisyanidimonomeeria ja 60 - 97 paino-osaa muita monomeereja, ja kiintoainepitoisuus on 65 - 80 paino-%.

Patentkrav

1. Bestrykningsblandning för papper, som innehåller pigment och ett eller flera limämnen med en hög halt av fasta ämnen, k ä n n e t e c k n a d därav, att
- (a) pigment innehåller 10 - 80 viktprocent kaolin av den totala pigmenthalten och 20 - 90 viktprocent naturkalcium-karbonat av den totala pigmenthalten, varvid kaolinets partikelhalt under en mikron är över 50 viktprocent, naturkalcium-karbonatets partikelhalt under två mikroner är 70 - 100 viktprocent och partikelhalten under en mikron är 55 - 95 viktprocent,
  - (b) till ett eller flera limämnen hör en sampolymeremulsion i en mängd av 3 - 20 viktprocent som torrsubstans av den totala pigmenthalten, varvid nämnda sampolymeremulsion erhålles genom att emulsionspolymerisera 3 - 40 viktdelar vinylcyanidmonomer och 60 - 97 viktdelar övriga monomerer, och
  - (c) halten av fasta ämnen är 65 - 80 viktprocent.
2. Bestrykningsblandning för papper enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att kaolinets partikelhalt under en mikron är över 70 viktprocent och partikelhalten under 0,5 mikroner är över 40 viktprocent och dess viskositet är under  $4,0 \times 10^{-2}$  joule vid en skärhastighet av 5000 sekunder<sup>-1</sup> vid användning av vattenhaltigt slam, vars halt av fasta ämnen är 71 viktprocent och nämnda natur-kalcium-karbonats partikelhalt under två mikroner är 80 - 100 viktprocent och partikelhalten under en mikron är 60 - 95 viktprocent.
3. Bestrykningsblandning för papper enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den genomsnittliga partikeldiametern för nämnda sampolymeremulsion är 0,1 0,3 mikron och den erhålles genom att emulsionspolymerisera

3 - 40 viktdelar av nämnda vinylcyanidmonomer, 0 - 45 viktdelar alifatisk konjugerad diolefinmonomer, 0 - 15 viktdelar etyleniskt omättad karboxylsyramonomer och 0 - 97 viktdelar mono-olefinmonomer sampolymeriserbar med nämnda monomerer.

4. Bestrykningsblandning för papper enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda sampolymer-emulsion erhålles genom att emulsionpolymerisera 5 - 30 viktdelar av nämnda vinylcyanidmonomer, 10 - 40 viktdelar av nämnda alifatiska konjugerade diolefinmonomer, 0,2 - 10 viktdelar av nämnda etyleniskt omättade karboxylsyramonomer och 20 - 84,8 viktdelar av nämnda sampolymeriserbara mono-olefinmonomer.

5. Papper bestruket med en bestrykningsblandning, som innehåller pigment och ett eller flera limämnen med en hög halt av fasta ämnen, k ä n n e t e c k n a d därav, att pigmenten innehåller 10 - 80 viktprocent kaolin av den totala pigmenthalten och 20 - 90 viktprocent naturkalciumkarbonat av den totala pigmenthalten, varvid kaolinets partikelhalt under en mikron är över 50 viktprocent, naturkalcium-karbonatets partikelhalt under två mikroner är 70 - 100 viktprocent och partikelhalten under en mikron är 55 - 95 viktprocent, till ett eller flera limämnen hör en sampolymeremulsion i en mängd av 3 - 20 viktprocent som torrs substans av den totala pigmenthalten, varvid nämnda sampolymeremulsion erhålles genom att emulsionspolymerisera 3 - 40 viktdelar vinylcyanidmonomer och 60 - 97 viktdelar övriga monomerer, och halten av fasta ämnen är 65 - 80 viktprocent.

#### Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan Liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 316 658 (D 21 H 1/22).

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Suomi-Finland(FI) 64 208 (D 21 H 1/22). Norja-Norge(NO) 133 905 (D 21 H 1/22).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 57 458 (D 21 H 1/10), 63 614 (D 21 H 1/22).