

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **203673**

(21) Numer zgłoszenia: **357101**

(13) **B1**

(22) Data zgłoszenia: **17.07.2000**

(51) Int.Cl.

C09D 157/00 (2006.01)

(86) Data i numer zgłoszenia międzynarodowego:

17.07.2000, PCT/EP00/06790

(87) Data i numer publikacji zgłoszenia międzynarodowego:

01.02.2001, WO01/07714

PCT Gazette nr 05/01

(54) **Pigmentowa kompozycja powłokowa, zastosowanie tej kompozycji
oraz polimer rozpuszczalny w wodzie**

(30) Pierwszeństwo:

27.07.1999,GB,9917508.5

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

12.07.2004 BUP 14/04

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.10.2009 WUP 10/09

(73) Uprawniony z patentu:

**CIBA SPECIALTY CHEMICALS WATER
TREATMENTS LIMITED,Bradford,GB**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**Philip Mark Weston,Bradford,GB
Robert Cockcroft,Bradford,GB**

(74) Pełnomocnik:

**Górczak Jolanta, Rzecznik Patentowy,
JAN WIERZCHOŃ & PARTNERZY, BIURO
PATENTÓW I ZNAKÓW TOWAROWYCH**

PL 203673 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest pigmentowa kompozycja powłokowa, zastosowanie tej kompozycji oraz polimer rozpuszczalny w wodzie. W szczególności, przedmiotem wynalazku jest kompozycja pigmentowa do powlekania artykułów celulozowych, zwłaszcza do preparowania papieru, kartonu, i innych materiałów celulozowych. Wynalazek dotyczy też nowych polimerów, które mogą być stosowane w kompozycjach powłokowych.

Znane jest nanoszenie pigmentowych kompozycji powłokowych na powierzchnię uformowanego papieru lub kartonu, na przykład w celu poprawienia charakterystyk drukowności, połysku i charakterystyk optycznych. Taka pigmentowa kompozycja powłokowa jest znana jako powłoka pigmentowa. Zwykle powłoka pigmentowa jest nanoszona jako wodna dyspersja zawierająca mieszanekę pigmentu(ów) ze spoiwem.

Ogólnie pigmentowa kompozycja powłokowa zawiera jeden lub więcej pigmentów, fluorescencyjny rozjaśniacz (FWA), spoiwo, modyfikator reologiczny i ewentualnie inne środki chemiczne. Pigmentem jest zwykle biały, nieorganiczny materiał ziarnisty, na przykład węgiel wapnia lub kaolin, i zwykle stanowi co najmniej 75%, często co najmniej 85% wagowych zdyspergowanych ciał stałych w pigmentowej kompozycji powłokowej. Fluorescencyjne rozjaśniacze (FWA), znane również jako wybielacze optyczne (OBA) zwiększają jakość odbijania światła, a zatem ulepszają białosć i jaskrawość powlekanego arkusza. Zadaniem spoiwa jest przymocowanie pigmentu do powlekanego arkusza papieru lub kartonu i zwykle spoiwem jest adhezyjny materiał polimerowy. Spoiwem może być wodny lateks zawierający zdyspergowane cząstki nierozpuszczalnego w wodzie adhezyjnego polimeru. Alternatywnie spoiwem może być wodna kompozycja zawierająca skrobię rozpuszczalną w wodzie. Możliwe jest również, że spoiwo zawiera zarówno wodny lateks polimerowy jak i skrobię. Reologię pigmentowej kompozycji powłokowej zwykle koryguje się tak, aby dostosować do specyfiki nanoszenia.

Zwykle pigmentowa kompozycja powłokowa jest nanoszona na powierzchnię arkusza papieru lub kartonu za pomocą aplikatora pigmentu, którym może być pręt lub ostrze. Ostrza pigmentowe są popularne, ponieważ mogą powlekać przy szybkościach przekraczających 1200 m/min. (3930 stóp/min,) i wykorzystują powlekające ciało stałe w do 70%. Ponadto, ostrze daje równomierne rozprowadzenie powłoki na powierzchni arkusza papieru lub kartonu, a nadmiar powłoki jest usuwany pozostawiając gładką, płaską powleczoną powierzchnię. Ważne jest, aby powłoka miała gładką płaską powierzchnię, aby ulepszyć drukowność.

Zwykle jest konieczne skorygowanie reologii w obrębie stosunkowo wąskiego zakresu parametrów, aby osiągnąć najbardziej właściwą reologię do nanoszenia. Ponieważ nanoszenie kompozycji powłokowej zazwyczaj wiąże się z ekspozycją jej na silne ścinanie, to jest bardzo istotne, aby kompozycja powłokowa wykazywała odpowiednie właściwości płynności i właściwości retencji wody. Z tego powodu standardową praktyką jest dołączanie modyfikatorów reologicznych do pigmentowej kompozycji powłokowej. Zdolność do zatrzymywania wody pigmentowej kompozycji powłokowej wiąże się ze zdolnością kompozycji do utrzymywania wody. Uwalnianie wody do arkusza papieru lub kartonu musi być stosunkowo powolne, aby uzyskać gładką powierzchnię powłoki. Szybka penetracja wody do arkusza papieru lub kartonu spowodowałaby usuwanie nadmiernych ilości wody z powłoki, zanim powłoka zetknie się z ostrzem, co ograniczyłoby zdolność ostrza do odpowiedniego wygładzenia powłoki. Co więcej, nadmierne uwalnianie wody do arkusza może prowadzić do nierównomiernego rozprowadzenia spoiwa, zwanego często migracją spoiwa. Zwykle migracja spoiwa zachodzi w kierunku z powłoki. Konsekwencją migracji spoiwa jest uszkodzenie właściwości powierzchni.

Różne materiały polimerowe są stosowane w celu ulepszenia charakterystyk reologicznych i retencji wody pigmentowych kompozycji powłokowych oraz powstałych z nich powłok. Ogólnie znane jest stosowanie polimerów naturalnych, takich jak karboksymetyloceluloza sodowa, hydroksyetyloceluloza, metylceluloza i alginian sodu. Ponadto proponowano do tego celu rozmaite polimery syntetyczne, a w tym alkohol poliwinylowy i polimery akrylowe. Na przykład opis patentowy U.S. 4.423.118 ujawnia pigmentową kompozycję powłokową zawierającą jako zagęstnik kopolimer etylenowo nienasyconego kwasu karboksylowego, etylenowo nienasyconego amidu i hydrofobowego monomeru o ograniczonej rozpuszczalności w wodzie. Korzystne kopolimery zawierają pomiędzy 30 i 97% wagowych kwasu akrylowego, 1 do 50% wagowych akrylamidu i 2 do 70% wagowych akrylonitrylu.

Przy uzyskiwaniu optymalnych charakterystyk płynności i retencji wody pigmentowej kompozycji powłokowej, powlekany arkusz papieru lub kartonu może być narażony na pogorszenia właściwości optycznych. A zatem jest pożądane dostarczenie pigmentowej kompozycji powłokowej, którą wciąż

wykazując optymalne właściwości reologiczne z wysokim stopniem retencji wody, pozwoli zapewnić, aby powlekany arkusz papieru lub kartonu miał ulepszone właściwości optyczne.

Według wynalazku, pigmentowa kompozycja powłokowa zawierająca wodną dyspersję:

- (a) pigmentu,
- (b) spoiwa,
- (c) fluorescencyjnego rozjaśniacza oraz

(d) rozpuszczalnego w wodzie polimeru utworzonego z rozpuszczalnego w wodzie etylenowo nienasyconego monomeru lub mieszanki monomerowej,

charakteryzuje się tym, że tym, że rozpuszczalny w wodzie polimer złożony jest z:

(i) 90 do 100% molowych hydrofilowych, niejonowych, powtarzających się jednostek oraz

(ii) 0 do 10% molowych powtarzających się jednostek anionowych i ma przeciętny ciężar cząsteczkowy pomiędzy 50.000 i 500.000.

Korzystnie, rozpuszczalny w wodzie polimer zawiera hydrofilowe, niejonowe powtarzające się jednostki, które pochodzą z rozpuszczalnych w wodzie monomerów wybranych z grupy obejmującej akrylamid, metakrylamid, N-winylopirolidon, N-winylokaprolaktam, akrylan hydroksyetylu i metakrylan hydroksyetylu.

Korzystnie, rozpuszczalny w wodzie polimer zawiera anionowe powtarzające się jednostki, które pochodzą z rozpuszczalnego w wodzie anionowego monomeru wybranego z grupy obejmującej kwas akrylowy, kwas metakrylowy, kwas maleinowy, kwas itakonowy, kwas krotonowy, kwas 2-akrylamido-2-metylopropanosulfonowy, kwas allilosulfonowy i kwas winylosulfonowy, oraz który to monomer znajduje się w postaci wolnego kwasu lub rozpuszczalnej w wodzie soli metalu alkalicznego lub amonowej/amoniowej.

Korzystnie, rozpuszczalny w wodzie polimer jest złożony z:

(i) 90 do 99,5% molowych hydrofilowych, niejonowych powtarzających się jednostek, oraz

(ii) 0,5 do 10% molowych anionowych powtarzających się jednostek.

Korzystnie, rozpuszczalny w wodzie polimer jest złożony z:

(i) 92,5 do 99% molowych hydrofilowych, niejonowych powtarzających się jednostek, oraz

(ii) 1 do 7,5% molowych anionowych powtarzających się jednostek.

Korzystnie, rozpuszczalny w wodzie polimer jest złożony z:

(i) 95 do 97,5% molowych hydrofilowych, niejonowych powtarzających się jednostek, oraz

(ii) 2,5 do 5% molowych anionowych powtarzających się jednostek.

Korzystnie, rozpuszczalny w wodzie polimer ma przeciętny ciężar cząsteczkowy pomiędzy 50.000 i 300.000.

Korzystnie, rozpuszczalny w wodzie polimer ma przeciętny ciężar cząsteczkowy pomiędzy 100.000 i 250.000.

Według wynalazku, pigmentowa kompozycja powłokowa, określona powyżej, jest stosowana do powlekania artykułów celulozowych.

Według wynalazku, polimer rozpuszczalny w wodzie, utworzony z mieszanki rozpuszczalnych w wodzie etylenowo nienasyconych monomerów, charakteryzuje się tym, że polimer rozpuszczalny w wodzie jest złożony z:

(i) 90 do 99,5% molowych hydrofilowych, niejonowych powtarzających się jednostek, oraz

(ii) 0,5 do 10% molowych anionowych powtarzających się jednostek,

oraz ma ciężar cząsteczkowy pomiędzy 50.000 i 500.000.

Pigmentami, zawartymi w kompozycji, mogą być materiały nieorganiczne, takie jak węgiel wapnia, glina kaolinowa, krzemiany glinu lub magnezu, takie jak glina biała, siarczan baru, biel satynowa, dwutlenek tytanu, talk, gips i mika potasowa. Alternatywnie pigmentem może być polimeryczny pigment plastyczny zawierający mikrosfery, na przykład o średnicy 0,1-1,0 μm , które są zarówno puste w środku jak i wypełnione. Takie polimerowe pigmenty plastyczne mogą być na bazie polistyrenu, z polimerami niekiedy zawierającymi komponenty butadienowe lub akrylowe. Jednakże korzystnie, pigmentem jest związek nieorganiczny, bardziej korzystnie węgiel wapnia lub glina, takie jak kaolin, lub mieszanki węgla wapnia z gliną. Wybór pigmentu lub mieszanki pigmentów jest zwykle zdefiniowany przez konkretne zastosowanie. Na przykład komponent pigmentowy pojedynczych powłok do papierów lekko powlekanych (LWC) może być złożony wyłącznie z gliny. Może być również wymagane nanoszenie warstw wielokrotnych powłoki na powierzchnie papieru lub kartonu. Pierwsze powłoki (warstwy podkładowe) mogą dogodnie składać się w 100% z węgla wapnia jako komponenta pigmentowego, natomiast do zewnętrznych powłok zgodnie z oczekiwaniem mogą być stosowane mieszanki węgla wapnia i gliny, jako komponent powłokowy. Pigment jest zwykle dostarcza-

ny jako wodna dyspersja o zawartości zwykle co najmniej 40 lub 50% ciał stałych. Korzystnie dyspersja pigmentowa zawiera co najmniej 60 lub 70% ciał stałych, które mogą stanowić aż do 80%. Szczególnie korzystna dyspersja pigmentowa zawiera od 70 do 72% węgla wapnia.

W celu wspomoczenia stabilności dyspersji pigmentowej niekiedy jest celowe dołączenie środka dyspergującego. Środkiem dyspergującym może być surfaktant, aczkolwiek bardziej korzystnym środkiem dyspergującym jest polimerowy środek dyspergujący, na przykład o stosunkowo niskim ciężarze cząsteczkowym polimer anionowy rozpuszczalny w wodzie. Szczególnie korzystne są poliakrylany sodu o ciężarze cząsteczkowym w zakresie 1.000 do 6.000, na przykład ujawnione w EP-B-129329.

Pigment zwykle stanowi co najmniej 75% wagowych, na przykład co najmniej 85% lub 90% wagowych całości substancji stałych znajdujących się w pigmentowej kompozycji powłokowej.

Spoiwem może być na przykład wodna lateksowa dyspersja polimerowa oparta na polimerach butadieno/styrenowych, akrylonitrylo/butadieno/styrenowych, estrów kwasu akrylowego, kwasu akrylowego i estrów/styreno/akrylonitrylowych, etyleno/chloru winylu i etyleno/octanu winylu; lub homopolimerach, takich jak polichlorek winylu, polichlorek winylidenu, polietylen i polioctan winylu lub poliuretany. Dyspersje spoiw mogą być otrzymywane drogą polimeryzacji emulsyjnej. Korzystne spoiwa zawierają kopolimery styreno/akrylanu butylu lub styreno/butadieno/kwasu akrylowego lub kauczuki styreno/butadienowe. Inne lateksy polimerowe, które mogą być stosowane w wynalazku, są ujawnione na przykład w opisach patentowych U.S. 3.265.654, 3.657.174, 3.547.899 i 3.240.740. Zwykle dyspersje zawierają cząstki o rozmiarach od 0,05 do 2 mikronów, a zawartość spoiwa wynosi 40 do 55% wagowych.

Fluorescencyjnym rozjaśniaczem (FWA) może być jakakolwiek substancja chemiczna o zdolności fluorescencyjnej do pochłaniania światła w zakresie ultrafioletowym widma światła i emitowania w zakresie widzialnym. Korzystnie fluorescencyjnymi rozjaśniaczami są stilbenowe rozjaśniacze fluorescencyjne, takie jak ujawnione w GB-A-2026566 i GB-A-2026054 lub bis-stilbenowe rozjaśniacze fluorescencyjne, takie jak ujawnione w EP-A-624687. Fluorescencyjny rozjaśniacz zawiera pochodne kwasu diaminostilbeno-disulfonowego oraz pochodne distyrylo-bifenylu. Korzystnie fluorescencyjne rozjaśniacze są dostarczane w postaci stężonej wodnej zawiesiny, zwykle o zawartości co najmniej 30% wagowych, na przykład około 60% wagowych.

Pigmentowa kompozycja powłokowa według niniejszego wynalazku korzystnie zawiera 10 do 70% wagowych pigmentu. Spoiwo jest korzystnie stosowane w ilości, jaka jest wystarczająca do uzyskania suchej zawartości związku polimerowego pomiędzy 1 i 30% wagowych, korzystnie 5 do 25% wagowych, bardziej korzystnie 7 do 20% wagowych pigmentu. Stosowana ilość fluorescencyjnego rozjaśniacza jest tak obliczona, aby fluorescencyjny rozjaśniacz znajdował się korzystnie w ilościach od 0,01 do 1% wagowego, bardziej korzystnie 0,05 do 1% wagowego względem ciężaru pigmentu. Modyfikator reologiczny korzystnie jest stosowany w ilości 0,01 do 5% wagowych, korzystnie 0,05 do 2% wagowych, bardziej korzystnie 0,1 do 2% wagowych względem pigmentu. Wodna dyspersja może zawierać 50 do 80% ciał stałych względem całości ciężaru dyspersji, aczkolwiek korzystnie dyspersje zawierają około 70% ciał stałych.

Korzystny sposób przygotowania pigmentowej kompozycji powłokowej według wynalazku polega na połączeniu wodnej emulsji spoiwa i wodnej dyspersji pigmentu w ilościach, które zapewniają właściwe proporcje pigmentu i spoiwa, a następnie dodanie wodnej dyspersji fluorescencyjnego rozjaśniacza przy energicznym mieszaniu, aby pigment, spoiwo i fluorescencyjny rozjaśniacz zostały równomiernie rozprowadzone w środowisku wodnym. Następnie może być konieczne dodanie dalszej ilości wody w celu uzyskania właściwej zawartości ciał stałych. Korzystnie polimer rozpuszczalny w wodzie (komponent (d)) jest dodawany do wodnej dyspersji po tym, jak inne komponenty zostaną wystarczająco wymieszane, aby zapewnić równomierne rozprowadzenie innych komponentów, a jeśli konieczne dodaje się więcej wody. Jednakże, możliwe jest zmieszanie komponentów razem w inny sposób. Na przykład preparat rozjaśniacza fluorescencyjnego może być dołączony do spoiw, na przykład za pomocą emulgowania w stopie.

Pigmentowa kompozycja powłokowa według wynalazku wykazuje optymalne właściwości reologiczne, a w tym dobre właściwości retencji wody, i dostarcza arkusz papieru lub kartonu o ulepszonych właściwościach optycznych, zwłaszcza ulepszonej jaskrawości i białości. Nieoczekiwaną cechą wynalazku jest to, że te ulepszenia stanowią konsekwencję wykorzystania polimeru (komponenta (d)), który ma szczególną kombinację cech 1) zawiera zasadniczo 90 do 100% molowych hydrofilowych zasadniczo niejonowych powtarzających się jednostek i 0 do 10% molowych anionowych powtarzających się jednostek oraz 2) ma ciężar cząsteczkowy w konkretnym zakresie 50000 do 500000.

Rozpuszczalny w wodzie polimer, komponent (d), spełnia rolę modyfikatora reologicznego lub środka wspomagającego retencję wody w pigmentowej kompozycji powłokowej. Jednakże jest oczywiste, że ten polimer również ulepsza właściwości optyczne powlekanego papieru lub kartonu, a zatem nie powinien być uważany wyłącznie za modyfikator reologiczny. W rezultacie rozpuszczalny w wodzie polimer (komponent (d)) może być traktowany jako funkcjonujący adiuwant ulepszający właściwości optyczne.

Rozpuszczalny w wodzie polimer jest tworzony z mieszanki rozpuszczalnych w wodzie monomerów. Korzystnie, rozpuszczalność w wodzie monomerów wynosi powyżej 5 g/100 ml, bardziej korzystnie co najmniej 10 g/100 ml. Zasadniczo, mieszanka monomerowa nie powinien zawierać monomerów nierozpuszczalnych w wodzie, gdyż to może osłabić sprawność pigmentowej kompozycji powłokowej.

Rozpuszczalny w wodzie komponent polimerowy, w kompozycji powłokowej według wynalazku, składa się zasadniczo z 90 do 100% molowych hydrofilowych zasadniczo niejonowych powtarzających się jednostek oraz 0 do 10% molowych anionowych powtarzających się jednostek. Polimer może być pochodną mieszanki rozpuszczalnego w wodzie etylenowo nienasyconego monomeru z rozpuszczalnym w wodzie anionowym etylenowo nienasyconym monomerem. Alternatywnie, anionowe powtarzające się jednostki mogą być generowane z poreakcyjnych powtarzających się jednostek, które mogą być przekształcone w grupy anionowe. Na przykład powtarzające się jednostki zawierające boczną grupę amidową mogą być zhydrolizowane pod działaniem alkaliów z wytworzeniem odpowiadającego kwasu karboksylowego.

Rozpuszczalny w wodzie polimer jest korzystnie dostarczany jako wodny roztwór, na przykład o stężeniu 10 do 25%, bardziej korzystnie 15 do 20%. Polimer może być wytworzony za pomocą jakiegokolwiek odpowiedniej techniki polimeryzacji, takiej jak polimeryzacja żelowa, perełkowa, emulsyjna w fazach odwróconych lub korzystnie w roztworze. A zatem polimer może być dostarczony w postaci proszku, perełek, wodnego roztworu, emulsji w fazach odwróconych lub jako odwodniona emulsja w fazach odwróconych (ciekła dyspersja polimerowa).

Hydrofilowe zasadniczo niejonowe powtarzające się jednostki rozpuszczalnego w wodzie komponenta polimerowego korzystnie pochodzą od rozpuszczalnego w wodzie monomeru lub mieszanki monomerów wybranych z grupy obejmującej akrylamid, metakrylamid, N-winylopirolidon, N-winylokaprolaktam, akrylan hydroksyetylu i metakrylan hydroksyetylu.

Dogodnie anionowe powtarzające się jednostki rozpuszczalnego w wodzie komponenta polimerowego pochodzą od rozpuszczalnego w wodzie anionowego monomeru lub mieszanki monomerów wybranych z grupy obejmującej kwas akrylowy, kwas metakrylowy, kwas maleinowy, kwas itakonowy, kwas krotonowy, kwas 2-akrylamido-2-metylopropanosulfonowy, kwas allilosulfonowy i kwas winylosulfonowy. Monomer(y) anionowy(e) może znajdować się w postaci wolnego kwasu lub rozpuszczalnej w wodzie soli metalu alkalicznego lub amonowej/amoniowej.

W korzystnej postaci, rozpuszczany w wodzie komponent polimerowy pigmentowej kompozycji powłokowej jest zasadniczo złożony z:

(i) 90 do 99,5, bardziej korzystnie 92,5 do 99% molowych hydrofilowych zasadniczo niejonowych powtarzających się jednostek, oraz

(ii) 0,5 do 10, bardziej korzystnie 1 do 7,5% molowych anionowych powtarzających się jednostek.

Stwierdzono, że sprawność pigmentowej kompozycji powłokowej jest dalej zwiększana, jeśli rozpuszczalny w wodzie komponent polimerowy zawiera pomiędzy 2,5 i 5% molowych anionowych powtarzających się jednostek. A zatem w szczególnie korzystnej postaci, pigmentowa kompozycja powłokowa według wynalazku zawiera rozpuszczalny w wodzie polimer złożony zasadniczo z:

(i) 95 do 97,5% molowych hydrofilowych zasadniczo niejonowych powtarzających się jednostek, oraz

(ii) 2,5 do 5% molowych anionowych powtarzających się jednostek.

Korzystnie rozpuszczalny w wodzie komponent polimerowy pigmentowej kompozycji powłokowej ma przeciętny ciężar cząsteczkowy między 50.000 i 300.000, bardziej korzystnie między 100.000 i 250.000, zwłaszcza w zakresie 150.000 do 250.000, szczególnie 180.000 do 230.000, a najbardziej korzystnie około 200.000.

Artykuły celulozowe, powleczone określoną powyżej pigmentową kompozycją powłokową, posiadają ulepszone charakterystyki drukowności, połysku, jaskrawości i białości. Korzystnie powleczonym artykułem celulozowym jest powleczony papier lub powleczony karton.

Zwykle powleczony artykuł celulozowy może być dostarczony poprzez przepuszczenie nie powleczanego artykułu nad aplikatorem powlekającym, z którego może być naniesiona pigmentowa

powłoka. Powłokę pozostawia się do wyschnięcia, ewentualnie z użyciem podgrzewanych suszarni powietrznych. W korzystnej postaci, gdy powlekanym artykułem celulozowym jest powlekany papier lub powlekany karton, nie powleczony arkusz papieru lub kartonu może być przepuszczany nad aplikatorem powlekającym, którym może być powlekający pręt lub ostrze, z którego pigmentowa kompozycja powłokowa jest наносzona na powierzchnię papieru lub kartonu. Dogodnie powłoka na papierze lub kartonie jest suszona z użyciem podgrzewanych suszarni powietrznych. Dodatkowa warstwa powłokowa może być następnie dogodnie naniesiona na nie powleczoną powierzchnię papieru lub kartonu. Dogodne może być również nanoszenie kilku powłok na powierzchnie papieru lub kartonu w celu wytworzenia powłoki wielowarstwowej. Dogodne może być również polerowanie powłoki, na przykład z użyciem urządzenia kalandrującego. Zwykle powleczony arkusz papieru lub kartonu jest przepuszczany pomiędzy dwoma walcami, z których jeden jest przeznaczony do ślizgania się względem powleczonej powierzchni, która ma być polerowana. Ten efekt poślizgowy jest zaprojektowany w celu dostarczenia wysoce wypolerowanej powierzchni powleczonemu arkuszowi.

Komponent polimerowy pigmentowej kompozycji powłokowej jest związkiem nowym. A zatem ten aspekt wynalazku jest nakierowany na rozpuszczalny w wodzie polimer utworzony z mieszanki rozpuszczalnych w wodzie etylenowo nienasyconych monomerów, i charakteryzuje się tym, że rozpuszczalny w wodzie polimer jest zasadniczo złożony z

(i) 90 do 99,5% molowych hydrofilowych zasadniczo niejonowych powtarzających się jednostek, oraz

(ii) 0,5 do 10% molowych anionowych powtarzających się jednostek

i ma przeciętny ciężar cząsteczkowy pomiędzy 50.000 i 500.000. Ponadto, wszystkie korzystne postaci komponenta polimerowego pigmentowej kompozycji powłokowej są również włączone do tego aspektu według wynalazku.

Rozpuszczalny w wodzie polimer jest korzystnie dostarczany jako wodny roztwór, na przykład o stężeniu pomiędzy 10 i 25%, najbardziej korzystnie 15 do 20%. Polimer może być wytwarzany za pomocą jakiegokolwiek odpowiedniej techniki polimeryzacji, takie jak polimeryzacja żelowa, perełkowa lub w roztworze. Jednakże, polimeryzacja w wodnym roztworze monomeru lub mieszanki monomerów może być najbardziej dogodną techniką, ponieważ unika się dodatkowego etapu rozpuszczania, który byłby wymagany, aby dostarczyć polimer o właściwym stężeniu do nanoszenia. A zatem wodny roztwór rozpuszczalnego w wodzie polimeru może być dogodnie dostarczony poprzez dodanie wodnego roztworu inicjatorów, na przykład nadsiarczanu amonu, do 15 do 20% wodnego roztworu monomerów lub mieszanki monomerów, mieszanego dla zapewnienia właściwego rozprowadzenia inicjatorów i materiału polimeryzującego i, umożliwiając zajście polimeryzacji.

Poniższe przykłady ilustrują wynalazek.

P r z y k ł a d 1

Otrzymywanie polimeru A

Przygotowano mieszanę monomerową zawierającą 720 kg akrylamidu i 18 kg kwasu akrylowego rozpuszczonych w 735 kg wody. 2300 kg wody załadowano do reaktora i dodano do niej 0,12 kg nadsiarczanu amonu rozpuszczonego w 6 kg wody, i mieszaninę starannie wymieszano. Mieszanę monomerową dodawano do reaktora przez 1,5 godziny kontynuując mieszanie w reaktorze. Jednocześnie z rozpoczęciem dodawania monomeru, dodawano 1,41 kg nadsiarczanu amonu rozpuszczonego w 150 kg wody przez 2 godziny. Po zakończeniu polimeryzacji pH uzyskanego wodnego roztworu polimeru skorygowano z użyciem 46% roztworu wodorotlenku sodu.

Otrzymywanie polimeru B

Powtórzono procedurę ujawnioną w przypadku otrzymywania polimeru A, z tym, że użyto 702 kg akrylamidu i 36 kg kwasu akrylowego.

Charakterystyka komponentów polimerowych użytych do przygotowania powłoki pigmentowej.

Polimerami A i B są kopolimery akrylamidu z akrylanem sodu, jak podano w preparatyce powyżej. Polimerem C jest kopolimer akrylamidu z akrylanem amonu a polimerem D jest kopolimer 50% wagowych akrylanu etylu i 50% wagowych kwasu metakrylowego otrzymany jako wodna emulsja, a następnie rozpuszczony w wodnym wodorotlenku sodu w celu zmydlenia grup estrowych. Charakterystyki polimerów są zestawione w tablicy 1.

T a b l i c a 1

Polimer	Kompozycja (% molowy)				Stężenie polimeru (% wag.)	Przeciętny ciężar cząsteczkowy
	AA	ACM	EA	MAA		
A	2,5 jako sól Na	97,5			19,8	216.000
B	5 jako sól Na	95			19,6	242.000
C	20 jako sól NH ₃	80			16	450.000
D	-	-	46,2	53,8	30	250.000

Objaśnienia

AA	kwas akrylowy
ACM	akrylamid
EA	akrylan etylu
MAA	kwas metakrylowy

P r z y k ł a d 2

Przygotowanie i testowanie pigmentowej kompozycji powłokowej

Receptura 1

Ilości wagowo

Węglan wapnia (rozmiar cząstek: 95% poniżej 2 mikronów)	50 części
Kaolin (rozmiar cząstek: 90% poniżej 2 mikronów)	50 części
Lateks polimeru styreno-butadienowego (Dow DL 935)	10 części
Fluorescencyjny rozjaśniacz (kwas diaminostilbeno-heksasulfonowy Tinopal SPP)	1 część

Pigmentową kompozycję powłokową przygotowano poprzez zmieszanie kaolinu i węglanu wapnia w postaci wodnych dyspersji. Następnie lateks polimerowy styrenowo/butadienowy zmieszano z dyspersją pigmentów i do całości dodano 1 część fluorescencyjnego rozjaśniacza, kwasu diaminostilbeno-heksasulfonowego (Tinopal SPP dostępny z Ciba Specialty Chemicals).

Pobrano cztery próbki dyspersji i dodano do każdego z polimerów A do D w takiej dawce, aby zapewnić lepkość Brookfield'a między 1800 i 2000 mPa.s. Próbkę preparatów powłoki pigmentowej wykazywały 62% ciał stałych i pH 8,2.

Optymalna dawka dla każdego polimeru jest przedstawiona w tabelicy 2.

T a b l i c a 2

Polimer	Dawka (% wagowy względem pigmentu)
A	0,80
B	1,00
C	1,00
D	0,35

Retencja wody GWR (gsm)

Wartości retencji wody GWR mierzono w gsm grawimetrycznym miernikiem retencji wody z użyciem parametrów: czas przebywania 2 minuty, ciśnienie 1,5 bara, filtry - 5 µm membrana poliwęglanowa. Przedstawiono pomiary dla każdej próbki zawierającej polimery A do D. Pomiary retencji wody przedstawiono w tabelicy 3.

T a b l i c a 3

Polimer	Retencja wody GWR (gsm)
A	130
B	110
C	130
D	144

Lepkość silnego ścinania

Lepkość solnego ścinania zmierzono w mPa.s na stożku ICI i wiskozymetrze płytkowym przy 10000 s^{-1} . Pomiar lepkości dla każdej próbki zawierającej polimery A do D przedstawiono w tabelicy 4.

T a b l i c a 4

Polimer	Lepkość silnego ścinania (mPa.s) @ 10000 s^{-1}
A	220
B	145
C	105
D	60

Sprawność optyczna

Próbkami pigmentowych kompozycji powłokowych, które zawierają odpowiednio polimery A do D, powleczono papier z użyciem pręta k-3, dostarczając powłokę o gramaturze 20 g/m^2 i zmierzono jaskrawość optyczną i białość za pomocą Technibrite ERIC 950. Pomiary jaskrawości i białości przedstawiono w tabelicy 5.

T a b l i c a 5

Polimer	Jaskrawość ISO (%)	Białość CIE (%)
A	81,65	74,24
B	81,35	72,7
C	81,0	72,65
D	79,98	71,0

P r z y k ł a d 3

Przygotowanie i testowanie pigmentowej kompozycji powłokowej

Receptura 2

Węgiel wapnia (rozmiar cząstek: 75% poniżej 2 mikronów)

Lateks polimeru styreno-akrylowego

Fluorescencyjny rozjaśniacz kwas diaminostilbeno-tetrasulfonowy

Ilości wagowo

100 części

11 części

1 część

Pigmentową kompozycję powłokową według receptury 2 przygotowano poprzez zmieszanie odpowiednich komponentów w sposób analogiczny jak podano w przykładzie 2. Pobrano cztery próbki dyspersji i dodano do każdego z polimerów A do D w takiej dawce, aby zapewnić lepkość Brookfield'a między 1100 i 1400 mPa.s . Próbki preparatów powłoki pigmentowej wykazywały 70% ciał stałych i pH 9,0.

Optymalna dawka dla każdego polimeru jest przedstawiona w tabelicy 6.

T a b l i c a 6

Polimer	Dawka (% wagowy względem pigmentu)
A	0,65
B	1,41
C	0,32
D	0,15

Retencja wody GWR (gsm)

Wartości retencji wody GWR mierzono tak jak w przykładzie 2. Pomiary retencji wody przedstawiono w tabelicy 7.

T a b l i c a 7

Polimer	Retencja wody GWR (gsm)
A	180
B	190
C	200
D	191

Lepkość silnego ścinania

Lepkość silnego ścinania zmierzono tak, jak podano w przykładzie 2. Pomiary lepkości silnego ścinania przedstawiono w tablicy 8.

T a b l i c a 8

Polimer	Lepkość silnego ścinania (mPa.s) @ 10000 s ⁻¹
A	80
B	65
C	75
D	80

Sprawność optyczna

Próbkami pigmentowych kompozycji powłokowych, które zawierają odpowiednio polimery A do D, powleczono papier i zmierzono jaskrawość optyczną i białość, tak jak podano w przykładzie 2. Pomiary przedstawiono w tablicy 9.

T a b l i c a 9

Polimer	Jaskrawość ISO (%)	Białość CIE (%)
A	86,7	82,75
B	86,2	81,35
C	85,9	80,65
D	83,38	77,40

Przykład 4

Przygotowanie i testowanie pigmentowej kompozycji powłokowej

Receptura 3

Węglan wapnia (rozmiar cząstek: 99% poniżej 2 mikronów)

Kaolin

Lateks polimeru butadieno-akrylonitrylowego

Fluorescencyjny rozjaśniacz

kwas diaminostilbeno-heksasulfonowy (Tinopal SPP)

Ilości wagowo

20 części

80 części

12 części

1 część

Pigmentową kompozycję powłokową według receptury 3 przygotowano poprzez zmieszanie odpowiednich komponentów w sposób analogiczny jak podano w przykładzie 2. Pobrano cztery próbki dyspersji i dodano do każdego z polimerów A do D w takiej dawce, aby zapewnić lepkość Brookfield'a między 1800 i 2000 mPa.s. Próbki preparatów powłoki pigmentowej wykazywały 61,6% ciał stałych i pH 7,5.

Optymalna dawka dla każdego polimeru jest przedstawiona w tablicy 10.

T a b l i c a 10

Polimer	Dawka (% wagowy względem pigmentu)
A	0,43
B	0,48
C	0,35
D	0,225

Retencja wody GWR (gsm)

Wartości retencji wody GWR mierzono tak jak w przykładzie 2. Pomiary retencji wody przedstawiono w tablicy 11.

T a b l i c a 11

Polimer	Retencja wody GWR (gsm)
A	130
B	110
C	130
D	120

Lepkość silnego ścinania

Lepkość silnego ścinania zmierzono tak, jak podano w przykładzie 2. Pomiary lepkości silnego ścinania przedstawiono w tablicy 12.

T a b l i c a 12

Polimer	Lepkość silnego ścinania (mPa.s) @ 10000 s ⁻¹
A	435
B	250
C	100
D	135

Sprawność optyczna

Próbkami pigmentowych kompozycji powłokowych, które zawierają odpowiednio polimery A do D, powleczono papier i zmierzono jaskrawość optyczną i białość, tak jak podano w przykładzie 2. Pomiary przedstawiono w tablicy 13.

T a b l i c a 13

Polimer	Jaskrawość ISO (%)	Białość CIE (%)
A	80,5	77,7
B	79,88	77
C	79,28	76,7
D	77,90	74,4

Wyniki jasno dowodzą, że polimery A i B zapewniają najlepszą sprawność we wszystkich testach w kategoriach reologii i jaskrawości dla różnych pigmentowych kompozycji powłokowych, zawierających różne rodzaje pigmentów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Pigmentowa kompozycja powłokowa zawierająca wodną dyspersję:
 - (a) pigmentu,
 - (b) spoiwa,
 - (c) fluorescencyjnego rozjaśniacza oraz
 - (d) rozpuszczalnego w wodzie polimeru utworzonego z rozpuszczalnego w wodzie etylenowo nienasyconego monomeru lub mieszanki monomerowej,
znamienna tym, że rozpuszczalny w wodzie polimer złożony jest z:
 - (i) 90 do 100% molowych hydrofilowych, niejonowych, powtarzających się jednostek oraz
 - (ii) 0 do 10% molowych powtarzających się jednostek anionowych i ma przeciętny ciężar cząsteczkowy pomiędzy 50.000 i 500.000.
2. Pigmentowa kompozycja powłokowa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że rozpuszczalny w wodzie polimer zawiera hydrofilowe, niejonowe powtarzające się jednostki, które pochodzą z rozpuszczalnych w wodzie monomerów wybranych z grupy obejmującej akrylamid, metakrylamid, N-winylopirolidon, N-winylokaprolaktam, akrylan hydroksyetylu i metakrylan hydroksyetylu.
3. Pigmentowa kompozycja powłokowa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że rozpuszczalny w wodzie polimer zawiera anionowe powtarzające się jednostki, które pochodzą z rozpuszczalnego w wodzie anionowego monomeru wybranego z grupy obejmującej kwas akrylowy, kwas metakrylowy, kwas maleinowy, kwas itakonowy, kwas krotonowy, kwas 2-akrylamido-2-metylopropanosulfonowy, kwas allilosulfonowy i kwas winylosulfonowy, oraz który to monomer znajduje się w postaci wolnego kwasu lub rozpuszczalnej w wodzie soli metalu alkalicznego lub amonowej/amoniowej.
4. Pigmentowa kompozycja powłokowa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że rozpuszczalny w wodzie polimer jest złożony z:
 - (i) 90 do 99,5% molowych hydrofilowych, niejonowych powtarzających się jednostek, oraz
 - (ii) 0,5 do 10% molowych anionowych powtarzających się jednostek.
5. Pigmentowa kompozycja powłokowa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że rozpuszczalny w wodzie polimer jest złożony z:
 - (i) 92,5 do 99% molowych hydrofilowych, niejonowych powtarzających się jednostek, oraz
 - (ii) 1 do 7,5% molowych anionowych powtarzających się jednostek.
6. Pigmentowa kompozycja powłokowa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że rozpuszczalny w wodzie polimer jest złożony z:
 - (i) 95 do 97,5% molowych hydrofilowych, niejonowych powtarzających się jednostek, oraz
 - (ii) 2,5 do 5% molowych anionowych powtarzających się jednostek.
7. Pigmentowa kompozycja powłokowa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że rozpuszczalny w wodzie polimer ma przeciętny ciężar cząsteczkowy pomiędzy 50.000 i 300.000.
8. Pigmentowa kompozycja powłokowa według zastrz. 7, **znamienna tym**, że rozpuszczalny w wodzie polimer ma przeciętny ciężar cząsteczkowy pomiędzy 100.000 i 250.000.
9. Zastosowanie pigmentowej kompozycji powłokowej, określonej w zastrz. 1, do powlekania artykułów celulozowych.
10. Polimer rozpuszczalny w wodzie, utworzony z mieszanki rozpuszczalnych w wodzie etylenowo nienasyconych monomerów, **znamienny tym**, że polimer rozpuszczalny w wodzie jest złożony z:
 - (i) 90 do 99,5% molowych hydrofilowych, niejonowych powtarzających się jednostek, oraz
 - (ii) 0,5 do 10% molowych anionowych powtarzających się jednostek, oraz ma ciężar cząsteczkowy pomiędzy 50.000 i 500.000.

