



SUOMI—FINLAND

(FI)

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

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 63427
C Patentti myönnetty 10.06.1983
(45) Patent meddelat
(51) Kv. Ik.³/Int. Cl.³ C 08 F 220/26, D 21 H 1/28,
B 32 B 27/00 // C 08 F 212/08,
236/06
(21) Patentihakemus — Patentansöknin 771354
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 28.04.77
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag 28.04.77
(41) Tulut julkisiksi — Blivit offentlig 04.11.77
(44) Nähtävöispanon ja kuuljulkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 28.02.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 03.05.76
USA(US) 682811

(71) Uniroyal, Inc., 1230 Avenue of the Americas, New York, N.Y., 10020,
USA(US)

(72) John Hen, Cheshire, Connecticut, USA(US)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Monomeerisen seoksen kopolymerin muodostama stabiili lateksi ja sen
käyttö sideaineena paperinpäällystysseoksissa - Stabil latex bildad
av en kopolymer av en monomerblandning och dess användning som binde-
medel i pappersbelägningsblandningar

Esillä oleva keksintö koskee lateksia, jonka muodostaa monomee-
rinen seoksen kopolymeri ja lateksin käyttöä paperinpäällystys-
seoksessa.

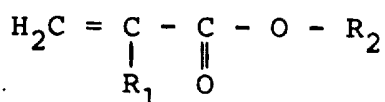
Styreenin ja 1,3-butadieenin sekapolymerien latekseja, joissa
on tai ei ole pieniä määriä yhtä tai useampaa etyleenisesti tyy-
dyttämätöntä karboksyylihappoa, on kehitetty ja käytetty yhdes-
sä tärkkelyksen tai jonkin muun luonnonsideaineen kanssa ns.
lisäsideainetta sisältävissä seoksissa. Paperinpäällystysteol-
lisuudessa on syntynyt useita probleemoja päällystysseoksen
kemiallisen epästabiilisuuden johdosta, mikä aiheutuu moniarvoi-
sen ionin huonosta stabiilisuudesta tai liian suuresta viskootti-
suudesta ja huonoista sitoutumisominaisuuksista, jotka määrätään
märkäsidoslajuuden perusteella. Tämän johdosta olisi erittäin
toivottavaa mikäli olisi olemassa sellainen päällystysseos,
joka pysyisi tehokkaana moniarvoisten metalli-ionien, kuten
Ca⁺⁺, kysymyksen ollessa ja aikaansaisi päällystetyn paperin

63427

hyvän vedenkestävyyden.

Esillä oleva keksintö koskee parannettua lateksiseosta, joka on johdettu määrättyjen monomeerien vesiemulsio-polymeroinnista, jolloin saadaan lateksi, jolla on erinomainen vedenkestävyys ja elektrolyyttikestävyys paperinpäällystystarkoituksessa. Keksinnön mukainen parannettu lateksiseos käsittää kopolymerin vesidisersion, joka saadaan monomeeripanoksesta, joka sisältää painon perusteella laske-
kettuna:

- (A) 35-75 osaa aromaattista monovinylideeni-monomeeria,
- (B) vastaavasti 65-25 osaa alifaattista konjugoitua dieeniä 100 osaa kohden (A) plus (B), jolloin mainitut monomeerit (A) plus (B) muodostavat 75-99,5 % monomeerien kokonaisseoksesta,
- (C) mahdollisesti 0-15 % yhtä tai useampaa muunlaista hydrofiilistä monomeeriä, ja lateksille on tunnusomaista, että se sisältää myös
- (D) 0,5-10 % akryloyylioksi-karboksyylihappo-monomeeriä, jolla on kaava



jossa kaavassa R_1 on vety tai alkyyli-radikaali, jossa on 1-6 hiili-atomia, ja R_2 on

- (1) $-\text{C}_n\text{H}_{2n} - \overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}} - \text{OH}$, jossa n on 1-6
- (2) $-(\text{CH}_2)_x - \overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}} - \text{O} - \text{C}_y\text{H}_y - \text{H}$, jossa x on 1-4 ja y on 2-4 tai
- (3) $-\text{C}_a\text{H}_{2a} - \text{O} - \overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}} - \text{C}_b\text{H}_{2b} - \overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}} - \text{OH}$, jossa a ja b ovat samanlaisia tai erilaisia ja ovat 1-4.

Keksinnön mukainen lateksiseos saadaan kopolymeroimalla esitettyjen monomeerien (A), (B) ja (D) seosta (mahdollisesti (C):n kanssa) käyttäen esitettyjä määriä ja vesiemulsiopolymerointia. Haluttaessa voidaan käyttää useampaa kuin yhtä monomeereistä (A), (B), (C) ja (D). Komponenttien (A), (B) ja (C) muodostama lateksi tunnetaan kuulutusjulkaisusta DE-1 495 428, mutta lisäämällä komponenttia (D) on yllättäen huomattu, että saadaan pysyvä lateksiseos, jolla on odottamattoman edulliset ominaisuudet paperinpäällystystarkoituksissa, jolloin samalla käytetään luonnon sideaineita, kuten tärkkelystä, tai nämä jätetään pois. Näillä latekseilla on huomattavasti parantunut kesto-

kyky elektrolyyttien suhteen erikoisesti mitä tulee epäorgaanisiin kationeihin, kuten Ca^{++} , jota mahdollisesti on läsnä pigmentoidun paperin päällystysseoksessa. Tällä parannetulla lateksiseoksella päällystetyllä paperilla on myös yllättäen parantunut vedenkestävyys.

Käytettyjä aromaattisia monovinylideenimonomeerejä (A) ovat esimerkiksi styreeni, substituoidut styreenit (kuten sellainen styreeni, jossa on halogeeni-, alkoksi-, syano- tai alkyyli-substituentteja), ja vinyylinaftaliini. Muutamia esimerkkejä substituoiduista styreenistä ovat alfa-metyylistyreeni, ar-metyylistyreeni, ar-etyyli-styreeni, alfa-ar-di-metyylistyreeni, ar,ar-dimetyylistyreeni, ar-t-butyylistyreeni, metoksistyreeni, syanostyreeni, asetyylistyreeni, monoklooristyreeni ja diklooristyreenit.

Käytettyjä alifaattisia konjugoituja dieenejä (B) ovat butadieeni, substituoidut butadieenit ja muut asykliset yhdisteet, joissa on vähintään kaksi konjugoitua, etyleenisesti tyydyttämätöntä sidosta. Esimerkkejä näistä ovat isopreeni, kloropreeni, 2,3-dimetyylibutadieeni, 1,3-metyylipentadieeni, erikoisesti 1,3-butadieeni.

Edellä esitetyn kaavan mukaisia akryloyylioksi-karboksyylihappotyyppisiä monomeerejä (D) ovat substituoidut akryloyylioksi-karboksyylihappotyyppit, ja tällaisia ovat esimerkiksi seuraavat yhdisteet:

(1) alfa-akryloyylioksietikkahappo, beta-akryloyylioksi-propionihappo, beta-metakryloyylioksi-propionihappo, beta-etakryloyylioksi-propionihappo, beta-propakryloyylioksi-propionihappo, beta-butakryloyylioksi-propionihappo, beta-akryloyylioksibutaanihappo, gamma-akryloyylioksibutaanihappo, beta-metakryloyylioksibutaanihappo, delta-akryloyylioksipentaanihappo, epsilon-akryloyylioksiheksaanihappo;

(2) (beta-akryloyylioksi-beta-propionoksi)-propionihappo, (beta-metakryloyylioksi-beta-propionoksi)-propionihappo, (beta-akryloyylioksi-beta-propionoksi-beta-propionoksi)-propionihappo, (beta-akryloyylioksi-beta-propionoksi-beta-propionoksi-beta-propionoksi)-propionihappo, (beta-akryloyylioksi-beta-pentanoksi-beta-bentanoksi-beta-pentaoksi)-pentaanihappo;

(3) beta-akryloyylioksietyylimmeripihkahappo, beta-metakryloyylioksietyylimmeripihkahappo, gamma-akryloyylioksi-propyyylimmeripihkahappo,

63427

gamma-akryloyylioksiipropyylioglutaarihappo, gamma-akryloyylioksietyylioglutaarihappo, gamma-akryloyylioksietyyliadiipiinihappo. Useissa tapauksissa on edullista käyttää 0,7-5 paino-% tyyppiä (D) olevaa monomeeria kopolymeriä valmistettaessa.

Lisänä käytetyistä erilaisista hydrofiilisistä monomeerisistä yhdisteistä (C), joita mahdollisesti on läsnä kopolymerissä, ovat esimerkkejä akryylihappo, metakryylihappo ja itakonihappo. Tarkoitukseen sopivat myös tunnettujen periaatteiden mukaisesti lukuisat akrylaatit, metakrylaatit ja itakonaatit.

Näitä parannettuja seoksia voidaan valmistaa jaksottain, puoli-jatkuvasti tai jatkuvasti emulsiopolymeroimismenetelmää käyttäen. Emulsiopolymeroimismenetelmä toteutetaan vesipitoisessa väliaineessa johon on lisätty vapaan radikaalin muodostava katalyytti, tavallisesti määrässä 0,01-3,0 prosenttia monomeerien kokonaispainosta pH-arvossa 1,5-7,0 ja edullisesti käyttäen ketjunsiiirtoainetta ja emulgoimisainetta. Vapaan radikaalin aikaansaavista katalyyteistä mainittakoon perhappiyhdisteet, joihin sisältyvät epäorgaaniset persulfaattiyhdisteet, kuten kaliumpersulfaatti, ammoniumpersulfaatti, peroksidit, kuten vetyperoksidi, orgaaniset vetyperoksidit ja orgaaniset peroksidit. Nämä katalyytit voivat joskus olla aktivoituja vesiliukoisen pelkistysaineen avulla.

Tavallisesti vähintään yksi anioninen emulgoimisaine ja/tai yksi tai useampi tunnettu ei-ioninen emulgoimisaine voi myös olla läsnä polymeroimispanoksessa. Tyypillisiä anionisten emulgoimisaineiden luokkia ovat alkalimetalli-alkyyliaryylisulfonaatit, alkalimetalli-alkyyლისulfaatit, sulfonoidut alkyyliesterit yms. Tyypillisiä esimerkkejä tällaisista hyvin tunnetuista emulgoimisaineista ovat natriumdodesyylibentseenisulfonaatti, natriumlauryylisulfaatti, dinatriumdodesyylidifenyylietteridisulfonaatti, N-oktadesyylidinatriumsulfosukkinaatti, dioktyyli-natriumsulfosukkinaatti ja disykloheksyyli-natriumsulfosukkinaatti.

Mahdollisesti voidaan käyttää myös muita sellaisia aineosia, jotka ovat hyvin tunnettuja emulsiopolymeroinnista, kuten kelatoimisaineita, puskureita, kiihdytysaineita, hapetuspelkistysaineita, epäorgaanisia suoloja, sakeutusaineita, ketjunsiiirtoaineita ja pH-arvon säätöaineita.

Tällaisia latekseja valmistettaessa on polymerointilämpötila tavallisesti yli 40°C ja edullisesti alueella 50-98°C.

Vesipitoisen väliaineen pH pidetään polymeroinnin aikana arvossa noin 1,5-7,0 ja edullisesti noin 3-5.

Kuvatun emulsiopolymeroinnin avulla valmistettujen lateksiseosten kiinteäainepitoisuus voi olla laajalla alueella vaikkakin kiinteäainepitoisuus on tavallisesti yli 40 paino-%, vielä tyypillisemmin noin 45-65 %. Tällaisilla latekseilla on parantunut Ca^{++} -stabiilisuus. Ca^{++} -stabiilisuus tarkoittaa tässä yhteydessä sen geelin prosenttimäärää, joka on muodostettu lisättäessä 2 ml 6 %:sta CaCl_2 -liuosta 20 grammaan lateksia, jonka kokonaiskiinteäainepitoisuus on 45 % ellei muuta ole esitetty.

Keksinnön mukaisesti valmistetut lateksiseokset ovat erittäin edullisia paperin ja pahvin päällystysseoksia ainoana sideaineena tai muiden sideaineiden ohella yhdessä tavanomaisten pigmenttien kanssa. Tavallisesti käytetyt pigmentit ovat hienojakoisia materiaaleja, jotka ovat luonteeltaan pääasiallisesti mineraaleja, mutta voivat joskus olla myös osaksi orgaanisia. Pigmenttijärjestelmä muodostuu

pääasiallisesti erittäin hienojakoisista savista, varsinkin kaoliini-tyyppisistä. Pienempiä määriä kalsiumkarbonaattia, titaanidioksidia, talkkia, "blankfixiä" ja senkaltaisia pigmenttimäisiä aineita voidaan myös käyttää määrättyjen edullisten ominaisuuksien antamiseksi päällystetylle paperille, kuten parantuneen valkoisuuden ja opasiteetin aikaansaamiseksi.

Pigmentti tai pigmenttiseos dispergoidaan edullisesti ensin veteen käyttäen dispergoimisainetta, kuten natriumheksametafosfaattia, ja pH säädetään halutulle alueelle ennen sekoittamista mainitun lateksin kanssa vesipitoisen päällystysseoksen muodostamiseksi.

Päällystysseos sisältää käyttövalmiina pigmenttejä, liimoja, lisäaineita ja vettä ja sitä nimitetään "päällystysväriksi". Liima-aineen ja pigmentin suhde, jota käytetään paperinpäällystysvärissä, on tavallisesti noin 1-30 osaa kuivaa liimaa kutakin 100 osaa kohden kuivaa pigmenttiä. Keksinnön mukainen lateksiseos voi haluttaessa olla ainoa päällystysvärissä käytetty sitova liima-aine. Muita tältä alalta tunnettuja liima-aineita, kuten tärkkelystä, kaseiinia, soijapapuproteiineja tai muita synteettisiä latekseja, voidaan käyttää yhdessä keksinnön mukaisen lateksiseoksen kanssa ns. sekoitetussa tai useampia sideaineita sisältävässä liimajärjestelmässä.

Päällystysvärin kokonaiskiinteäainepitoisuus voi vaihdella alueella noin 8-65 %, tavallisesti noin 40-65 paino-%, riippuen huomattavasti käytetyn päällystyslaitteen laadusta.

Päällystysvärin viskositeetti mitataan tavallisesti ennen paperinpäällystämistä käyttäen voimakkaasti leikkaavaa Hercules-viskositeettimittaria.

Päällystysväri lisätään paperille tai pahville tavanomaisella tavalla kuten käyttäen offset-telapäällystystä, liimapuristinta, kirjainpainopuristinta, ilmaveistä tai levypäällystyslaitetta.

Kuivasidoslujuus ja märkäsidoslujuus voidaan mitata tavanomaisella IGT-painantamittarilla, jonka on kehittänyt Institute of Graphic and Allied Industries of Amsterdam, Hollanti. Lyhyesti sanoen käsittelee IGT-märkäsidoskoe 0,3 mikronia paksun tasaisen, ohuen, vesikalvon johtamisen offset-telalle, joka saatetaan sitten kosketuksiin

koepaperin kanssa. Kostutettu paperi painetaan sitten vakionopeudella käyttäen toista offset-telaa ja käyttäen tavanomaista offset-mustetta. Tämä käsittely jäljittelee kaksiväri-offset-kivipainantaa. Saatuja koepapereita verrataan vertailupapereihin ja annetaan vertailuarvot, jolloin 1 on erinomainen ja 10 erittäin huono. IGT-kuivasidoskoe käsittää kokeiltavan paperin painamisen suurella nopeudella tavanomaista mustetta käyttäen. Määrätyn päällysteen vastustuskykyä musteen leviämistä vastaan suuria painatusnopeuksia käytettäessä nimitetään kuivasidosvastukseksi. Se mitataan toteamalla se painatusnopeus, jossa tarttuminen ensin tapahtuu. Mitä suurempi on se nopeus, jossa tarttuminen tapahtuu, sitä parempi on kuivasidoslujuus.

On ymmärrettävää, että termi "paperi", jota käytetään tässä yhteydessä, käsittää erilaiset paperituotteet perustuvatpa ne sitten ohueen paperiin tai pahviin tai tämänkaltaisiin tuotteisiin.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöä. Kaikki osat ja suhteet, jotka jäljempänä on esitetty, perustuvat painoon ellei muuta ole mainittu.

Esimerkki 1

Tämä esimerkki kuvaa keksinnön mukaisen parannetun lateksiseoksen valmistamista käyttäen seuraavia perusaineosia:

100 osaa vettä

3 osaa dodekyylibentseeninatriumsulfonaattia

1 osa kaliumpersulfaattia

0,7 osaa natriumbikarbonaattia

0,5 osaa hiilitetrakloridia

2,7 osaa beta-akryloyylioksiopropionihappoa

59 osaa styreeniä

38,3 osaa 1,3-butadieeniä

0,2 osaa etyleenidiamiinitetraetikkahapposuolaa.

Edellä mainitut aineosat johdetaan polymerointi-reaktioastiaan.

Astia kuumennetaan sitten lämpötilaan 60°C ja polymeroinnin annetaan jatkua tässä lämpötilassa 17 tuntia samalla sekoittaen jolloin saadaan erittäin pysyvä lateksi, jonka pH-arvo on 3,5 ja joka sisältää 50 % kiinteitä aineita. (Katso lateksinäytettä 1 taulukossa I

jäljempänä.) Toinen lateksiseos (jota nimitetään taulukossa I lateksinäytteeksi 2), valmistetaan samalla tavoin käyttäen oleellisesti samaa reseptiä sillä eroavaisuudella, että 2,7 osaa beta-akryloyylioksisipropionihappoa korvataan seoksella, jossa on 1,1 osaa itakonihippaa ja 1,6 osaa akryylihappoa.

Taulukko I

	Lateksi näyte 1	Lateksi näyte 2
Beta-akryloyylioksisipropionihappo	2,7	-
Itakonihappo	-	1,1
Akryylihappo	-	1,6
Ca ⁺⁺ stabiilisuus (%) (a)	25,6	36,7
Hercules-viskoottisuus (poise) (b)	0,45	0,57
IGT-märkäsidoslujuus	2,8	5,2

(a) koaguloitumis-% lisättäessä 2 ml 6 %:sta CaCl₂-liuosta 20 grammaa 45 %:sta T.S.lateksia pH-arvossa 9,5.

(b) päällystysväri arvossa 6l % T.S.; leikkausnopeus = 4140 sek⁻¹.

Arvioituna Ca⁺⁺-stabiilisuuskokeen avulla on lateksin näytteellä 1 (esillä oleva keksintö) parempi Ca⁺⁺-stabiilisuus kuin lateksinäytteellä 2. Päällystysvärit valmistetaan kummastakin näistä kahdesta lateksista käyttäen 13 osaa lateksia (kuivana) kutakin 100 osaa kohden päällystysssavea n:o 2 ja lisätään erikseen paperille, kuivataan ja kokeillaan märkäsidoslujuus. IGT-märkäsidoslujuus osoittaa lateksinäytteen 1 olevan huomattavasti paremman kuin lateksinäytteen 2, joka on aikaisemmin tunnettu, ja että paranemista sekä kemiallisessa stabiilisuudessa että märkäsidoslujuudessa voidaan aikaansaada käytettäessä beta-akryloyylioksisipropionihappoa tavanomaisten monoetyleenisesti tyydyttämättömien karboksyylihappon, kuten akryylihapon ja itakonihapon, sijasta.

Sellaiset lateksit, jotka valmistettiin samalla tavoin kuin näyte 1, mutta käyttäen (beta-akryloyylioksi-beta-propionoksi)propionihappoa tai (beta-metakryloyylioksi-beta-propionoksi)propionihappoa beta-akryloyylioksisipropionihapon sijasta, aikaansaavat samankaltaisia tuloksia.

Esimerkki 2

Tämä esimerkki kuvaa sitä vaikutusta, joka aikaansaadaan lisättäessä hydrofiilinen monomeeriyhdiste (C), so. monobeta-hydroksietyyli-maleaatti (1 moolin maleiinihappoanhydridiä reaktiotuote 1 moolin kanssa etyleeniglykolia) lateksiseokseen (lateksinäyte 1), joka on esitetty esimerkissä 1. Vertailu suoritettiin kahden tunnetun näytteen kanssa (lateksinäyte 3, vast. lateksinäytteet 4 ja 5 taulukossa II).

Taulukko II

	Lateksi näyte 3	Lateksi näyte 4	Lateksi näyte 5
Beta-akryloyylioksi- propionihappo	2,7	-	-
Itakoni- happo	-	1,1	-
Akryyli- happo	-	1,6	-
Mono-beta-hydroksietyyli- maleaatti	2,0	2,0	-
Ca ⁺⁺ -stabiilisuus (%) (a)	6,7	16,7	24,5
Hercules-viskositeetti (poisea) (b)	0,7	0,9	>1,0
IGT-märkäsidoskestävyys	1,5	3,8	3,2

- (a) koaguloitumis-%, joka saatiin lisättäessä 2 ml 6 %:sta CaCl₂-liuosta 20 grammaa lateksia, jonka kokonaiskiinteäainepitoisuus oli 45 %, pH-arvossa 9,5.
- (b) Päälystysväri kiinteiden aineiden kokonaismäärän ollessa 61 %. Leikkausnopeus 4140 sek⁻¹.
- (c) Kaupan oleva tuote, jonka oletetaan perustuvan styreenin, butadieenin ja tavanomaisen karboksyylihappomonomeerin kopolymeriin ("Gen Flo 5057"; tavaramerkki).

Taulukossa II esitetyt Ca⁺⁺-stabiilisuustulokset osoittavat, että lateksinäyte 3, joka sisältää beta-akryloyylioksi-
propionihappoa, (esillä olevan keksinnön mukaisesti) omaa huomattavasti paremman Ca⁺⁺-stabiilisuuden kuin molemmat aikaisemmin tunnetut lateksit. Paperinpäälystysvärit valmistettiin samalla tavoin kuin esimerkissä I. Kustakin kolmesta mainitusta lateksista peräisin olevat päälystysvärit lisättiin erikseen paperiin, kuivattiin ja kokeiltiin IGT-märkäsidoslujuuden suhteen. Tulokset on esitetty taulukossa II ja ne osoittavat, että paperi, joka päälystettiin keksinnön mukaisella päälystysväriseoksella, on ylivoimainen aikaisemmin tunnettuihin verrattuna.

Esimerkki 3

Tämä esimerkki kuvaa akryloyylioksihapon vaikutusta aikaansaamaan hyvä kemiallinen stabiilisuus lateksiseoksen läsnäollessa verrattuna akryloyylioksihapon esteriin, joka on epätyydyttävä tässä suhteessa.

	Lateksinäyte 6 paino-osaa	Lateksinäyte 7 paino-osaa
Vettä	100	100
Dodekyylibentseeninatrium-sulfonaattia	3	3
Kaliumpersulfaattia	1	1
Natriumbikarbonaattia	0,75	0,75
Hiilitetrakloridia	0,5	0,5
Beta-akryloyylioksi- propionihappoa	4,0	-
Beta-akryloyylioksi- propionihapon metyyliesteriä	-	4,0
Styreeniä	56	56
Butadieeniä	40	40
Etyleenidiamiinitetraetikkahappo- suolaa	0,2	0,2

Kutakin edellä mainittua lateksia emulsiopolymeroititiin lämpötilassa 55°C 20 tuntia edellä esitettyä koostumusta käyttäen. Lateksinäytteen 6 (keksinnön mukainen) ollessa täysin pysyvän reaktorissa, voitiin lateksinäytteessä 7 todeta koaguloitunutta ainetta reaktorissa 1,6 grammaa 100 grammaa kohden polymeerin kiinteitä aineita. Taulukossa III esitetyt Ca^{++} -stabiilisuuskoetulokset osoittavat, että lateksinäytteellä 6 on paljon parempi stabiilisuus kuin lateksinäytteellä 7.

Taulukko III

	Lateksinäyte 6	Lateksinäyte 7
Reaktorissa oleva geeli, PHR	0	1,6
Ca^{++} -stabiilisuus, (%) (a)	9,6	82,5
<u>IGT-märkäsidoslujuus</u>		
Yksi sidosaine	2	5,5
Tärkkelys/lateksi-sidosaine	2,5	3,7

(a) geeli-%, joka saatiin lisättäessä 2 ml 6 %:sta CaCl_2 -liuosta 20 grammaan lateksia, jonka kiinteäainepitoisuus 40 %.

Latekseja verrattiin sitten paperinpäällystyskäsittelyssä valmistamalla kaksi erilaista päällystysväriä (1) käyttäen yhtä lateksidosainetta ja (2) käyttäen tärkkelys/lateksi-sideaineseosta, kuten seuraavassa on esitetty:

	Yhtä sideainetta sisältävä seos	Kahta sideai- netta sisältä- vä seos
	Paino-osaa	Paino-osaa
Lateksia	13	11
Tärkkelystä	-	6
keskisuuri viskositeetti		
Päällystyssavea n:o 2	100	100
Natriumheksametafosfaattia	0,3	0,3
Alkaliherkkää sakeutusainetta*	0,2	-
pH säädettiin NH_3 :n avulla arvoon	8,8	8,8
Vettä T.S.**-%:n säätämiseksi arvoon	60	60

*Polyakryylihapoemulsio

**Kiinteiden aineiden paino-% määrä.

Päällystysvärit lisättiin erikseen paperille, kuivattiin ja kokeiltiin IGT-märkäsidoslujuus. Taulukossa III esitetyt märkäsidoslujuuden tulokset osoittavat, että sekä yhtä sideainetta sisältävässä lateksissa että tärkkelys/lateksi sideaineseoksessa lateksinäyte 6 on ylivoimainen lateksinäytteeseen 7 nähden.

Esimerkki 4

Tämä esimerkki esittää useiden muiden akryloyylioksihappojen tehokkuuden kun niitä käytetään yhdessä hydrofiilisen monomeerisen yhdisteen kanssa keksinnön mukaisissa SBR-lateksipäällystysseoksissa.

	Lateksinäyte 8 paino-osaa	Lateksinäyte 9 paino-osaa
Beta-akryloyylioksietyylimeripihkahappo	2,7	-
Beta-metakryloyylioksietyylimeripihkahappo	-	2,7
Kaliumpersulfaatti	1,0	1,0
Natriumbikarbonaatti	0,7	0,7
Dodekyylibentseeninatrium-sulfonaatti	3,0	3,0
Etyleenidiamiini-tetraetikkahapposuola	0,2	0,2
Hiilitetrakloridi	0,5	0,5
Vesi	100	100
Styreeni	59	59
Butadieeni	36,3	36,3
Mono-beta-hydroksietyylimaleaatti	2,0	2,0

Emulsiopolymeroimismenetelmä on sama, joka on kuvattu esimerkissä 1. Tällöin saadaan erittäin pysyviä latekseja, joiden kiinteäainepitoisuus on noin 50 %. Kuten taulukosta 4 ilmenee, niin kunkin lateksin Ca^{++} -stabiilisuus on parempi kuin kaupan olevalla SBR-lateksi-seoksella (katso lateksinäytettä 5 esimerkissä 2). Yksi lateksisideaine-paperinpäällystysväri valmistetaan kummastakin lateksista käyttäen esimerkissä 3 kuvattua yhtä sideainetta sisältävää koostumusta. Päällystysvärit päällystetään paperille, kuivataan ja kokeillaan IGT-märkäsidoslujuuden suhteen. Tulokset osoittavat, että jokaisella päällystysvärillä on erinomainen märkäsidoslujuus, ja kussakin tapauksessa tämä on ylivoimainen aikaisemmin tunnettuihin päällystysväriin nähden, joista esimerkkejä ovat lateksinäyte 4 ja lateksinäyte 5 esimerkissä 2.

Taulukko IV

	Lateksinäyte 8	Lateksinäyte 9
Ca^{++} -stabiilisuus (%) (a)	10,5	8,9
IGT-märkäsidoslujuus	1,6	1,4

(a) geeli-% lisättäessä 2 ml 6 %:sta CaCl_2 -liuosta 20 grammaan 45 % kiinteitä aineita sisältävää lateksia.

Esimerkki 5

Tämä esimerkki esittää beta-karboksietyyliakrylaatin erilaisten määrien lisäämisen vaikutusta keksinnön mukaiseen SBR-lateksipäällistysseokseen verrattuna sellaiseen SBR-seokseen, jossa ei ole mitään lisäaineita. Oleellisesti käytettiin samaa koostumusta tässä emulsiopolymerointimenetelmässä kuin esimerkissä 1 sillä erotuksella, että käytettiin hieman erilaisia monomeerisuhteita kuten taulukosta V ilmenee. Lateksinäytteiden pH-arvo oli 3,5.

Taulukko V

	Lateksi- näyte 10	Lateksi- näyte 11	Lateksi- näyte 12	Lateksi- näyte 13
	Paino-osaa			
Styreeniä	58	57	56	58
Butadieeniä	40	40	40	42
Beta-akryloyylioksi- propionihappoa	2	3	4	-
<u>Koetulokset</u>				
Ca ⁺⁺ -stabiilisuus (%) (b)	20,0	2,2	0	63
IGT-märkäsidoskestävyys (a)	3,8	2,6	1,6	10,0

(a) Sideainepitoinen väriseos oli sama kuin esimerkissä 3.

(b) pH säädettiin arvoon 8,0.

Taulukon V tulokset osoittavat, että lisättäessä vaihtelevia määriä beta-akryloyylioksi-
propionihappoa SBR-lateksiseokseen paranee märkätarttumislujuus huomattavasti (vertaa lateksinäytteitä 10, 11 ja 12 lateksinäytteeseen 13).

Esimerkki 6

Tämä esimerkki kuvaa styreeni-butadieeni-määrien vaikutusta, kuten taulukosta 6 ilmenee, kemialliseen stabiilisuuteen ja päällystetyn paperin märkäsidoslujuuteen käytettäessä keksinnön mukaisia lateksi-seoksia, jotka sisältävät beta-akryloyylioksi-
propionihappoa.

Taulukko VI

	Näyte 14	Näyte 15	Näyte 16	Näyte 17
	Paino-osaa			
Styreeniä	16	36	56	81
Butadieeniä	80	60	40	15
Beta-akryloyylioksi- propionihappoa	4	4	4	4
<u>Koetulokset</u>				
Ca ⁺⁺ -stabiilisuus (%) (a)	2,6	2,7	8,5	9,6
IGT-kuivasidoslujuus (b)	165	175	180	100
IGT-märkäsidoslujuus (b)	3,5	3,0	2	6

(b) Päälystysseos oli sama kuin esimerkissä 3.

(a) Geeli-% lisättäessä 2 ml 6 %:sta CaCl₂-liuosta 20 grammaan 40 % kiinteitä aineita sisältävää lateksia.

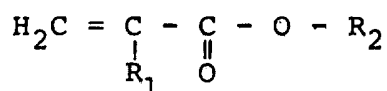
Taulukon 6 arvot osoittavat, että lateksi, joka sisältää erittäin suuren määrän styreeniä (katso näytettä 17), omaa huonon IGT-kuiva- ja märkäsidoskestävyyden mikä tekee sen sopimattomaksi useimpiin tavanomaisiin paperinpäälystystarkoituksiin. Käytettäessä styreeniä kohtalaisesti tai pieniä määriä kopolymeerissä (katso näytteitä 14, 15 ja 16) on IGT-kuiva- ja märkäsidoslujuus erittäin tyydyttävä paperinpäälystystarkoituksia varten.

Keksinnön eräs tärkeä etu aiheutuu siitä, että keksinnön mukaiset lateksit, jotka perustuvat akryloyylioksi-tyyppiseen happomonomeeriin, jolla on edellä esitetty kaava aikaansaavat vedenkestäviä seoksia alhaisemmassa COOH-ekvivalenttisuuspitoisuudessa kuin tavanomaiset happotyyppiset lateksit.

Patenttivaatimukset

1. Monomeerisen seoksen kopolymeerin muodostama stabiili lateksi erityisesti käytettäväksi sideaineena paperinpäällistysseoksissa sisältäen paino-osina laskettuna

- (A) 35-75 osaa aromaattista monovinylideeni-monomeeria,
 (B) vastaavasti 65-25 osaa alifaattista konjugoitua dieeniä
 100 osaa kohden (A) plus (B), jolloin mainitut monomeerit (A) plus (B) muodostavat 75-99,5 % monomeerien kokonaisseoksesta, ja
 (C) mahdollisesti 0-15 % yhtä tai useampaa muunlaista hydrofiilistä monomeeria, t u n n e t t u siitä, että lateksi sisältää myös
 (D) 0,5-10 % monomeeriä, jolla on kaava



jossa kaavassa R_1 on vety tai alkyyliradikaali, jossa on 1-6 hiiliatomia, ja R_2 on

- (1) $-\text{C}_n\text{H}_{2n} - \underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}} - \text{OH}$, jossa n on 1-6
 (2) $-\text{[}(\text{CH}_2)_x \underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}} - \text{O} \text{]}_y - \text{H}$, jossa x on 1-4 ja y on 2-4 tai
 (3) $-\text{C}_a\text{H}_{2a} - \text{O} - \underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}} - \text{C}_b\text{H}_{2b} - \underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}} - \text{OH}$, jossa a ja b ovat samanlaisia tai erilaisia ja ovat 1-4.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lateksi, t u n n e t t u siitä, että (D) on beta-akryloyylioksiipropionihappo, beta-akryloyylioksietyylimmeripihkahappo tai beta-metakryloyylioksietyylimmeripihkahappo.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen lateksi, t u n n e t t u siitä, että (A) on styreeni.

4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen lateksi, t u n n e t t u siitä, että (B) on butadieeni.

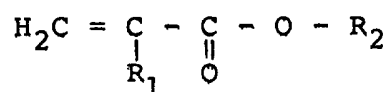
5. Patenttivaatimuksen 1, 2, 3 tai 4 mukainen lateksi, t u n n e t t u siitä, että (C) on läsnä monobetahydroksietyylimaleaattina.

6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaisen lateksin käyttö sideaineena paperinpäällystysseoksessa, joka sisältää myös pigmenttiä ja mahdollisesti muuta sideainetta, jolloin lateksia on läsnä 1-30 paino-osaa 100 pigmentin paino-osaa kohti.

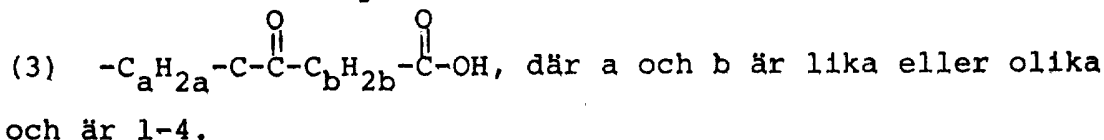
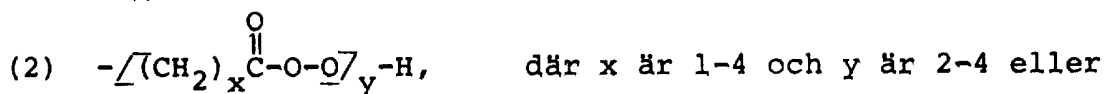
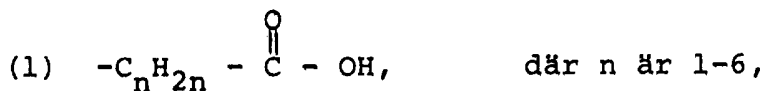
Patentkrav

1. Stabil latex bildad av en kopolymer av en monomerblandning speicellt för användning som bindemedel i en pappersbeläggningblandning, innehållande, räknat som viktdelar

- (A) 35-75 delar av en aromatisk monovinyllidenmonomer
- (B) på motsvarande sätt 65-25 delar av en alifatisk konjugerad dien mot 100 delar (A) plus (B), varvid nämnda monomerer (A) plus (B) bildar 75-99,5 % av den totala monomerblandningen och
- (C) eventuellt 0,15 % av en eller flera hydrofila monomerer av annat slag, k ä n n e t e c k n a d av att latexen också innehåller
- (D) 0,5-10 % av en monomer med formeln



i vilken formel R_1 är väte eller en alkylradikal med 1-6 kolatomer och R_2



2. Latex enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att (D) är betaakryloyloxipropionsyra, betaakryloyloxietylbornstenssyra eller betametakryloyloxietylbornstenssyra.

3. Latex enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d av att (A) är styren.

4. Latex enligt patentkravet 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k -
n a d av att (B) är butadien.
5. Latex enligt patentkravet 1, 2, 3 eller 4, k ä n n e t e c k n a d
av att (C) är närvarande som monobetahydroxietylmaleat.
6. Användning av latexen enligt något av föregående patent-
krav som bindemedel i en pappersbeläggningblandning, som
också innehåller pigment och eventuellt annat bindemedel,
varvid latexen är närvarande i en mängd av 1-30 viktdelar
mot 100 viktdelar pigment.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Saksan Liittotasavalta-Föbunds-
republiken Tyskland(DE) 1 495 428 (C 08 F 212/04).