

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

81385

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 18.12.1970 (P. 145096)

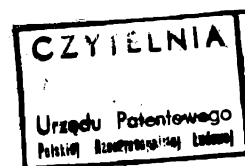
Pierwszeństwo: 19.12.1969 dla zastrz. 2, 4, 5
09.07.1970 dla zastrz. 1, 3
Austria

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.05.1976

MKP C08f 15/40

Int. Cl². C08F 218/08



Twórcy wynalazku: Herbert Zima, Josef Forstner

Uprawniony z patentu: Vianova Kunstharz AG, Wiedeń (Austria)

Sposób wytwarzania wodnych zawiesin polimerów dla mas powłokowych do papieru

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wodnych zawiesin polimerów dla mas powłokowych do papieru, stosowanych w postaci zawiesin łącznie z pigmentami i naturalnymi środkami wiążącymi jak kazeina i skrobia.

Znane są wodne roztwory powłokowe do papieru wytwarzane przez mieszanie pigmentów z organicznymi środkami wiążącymi, jak na przykład skrobia lub kazeina oraz zawiesinami tworzyw sztucznych.

Właściwości drukowe tak powleczanego papieru zależą przede wszystkim od zdolności wiązania pigmentu przez użytą zawiesinę tworzywa sztucznego. Odpowiednie właściwości wykazują między innymi zawiesiny kopolimerów butadienu ze styrenem, styrenu z estrami kwasu akrylowego oraz różnych estrów kwasu akrylowego i metakrylowego.

Nad zawiesinami wymienionych kopolimerów górują jako lepszycze do pigmentów w masach powłokowych do papieru zawiesiny z poliocztanu winylowego. Nadają one naniesionym warstewkom doskonały połysk, intensywną białosć i nieprzeźroczystosć. Nie ulegają one żółknięciu, a wytworzone z nich papiery powlekane są przy tym prawie bezwonne, co odgrywa szczególnie ważną rolę w przypadku stosowania w charakterze materiału opakunkowego.

Jednym z głównych problemów związanych z zawiesinami z poliocztanu winylu jest to, że wytworzone z nich masy powłokowe do papieru, w przypadku użycia skrobi jako naturalnego czynnika wiążącego, wykazują zbyt wysoką lepkość. Wskutek tego nie nadają się one do przerobu na nowoczesnych szybkobieżnych agregatach powlekających. Nanoszenia mas powłokowych dokonuje się znanymi sposobami przy pomocy różnych urządzeń, jak urządzenia walcowe, rakle i szczotkarki powietrzne. Bardzo wysokim obciążeniem siłami ścinającymi podlegają masy powłokowe zwłaszcza w agregatach walcowych i raklowych. W powlekarkach tych osiąga się coraz większe prędkości, dzięki czemu rosną wymagania odnośnie mechanicznej trwałości stosowanych zawiesin tworzywa sztucznego.

Dalszą szczególnie ważną cechą jest wysoka wytrzymałość na zdzieranie powlekanych papierów, zwłaszcza przy druku offsetowym, ponieważ metoda ta związana jest ze znacznie wyższymi wymaganiami odnośnie wytrzymałości powierzchniowej papierów. Wynikają one nie tylko ze stosowania farb drukarskich, o wysokiej lepkości na przenoszącej obraz gumie offsetowej, lecz również w następstwie używania wody do ochraniań miejsc niezadrukowanych. W przypadku niewystarczającego pokrycia woda ta może łatwo wnikać do papieru.

Zawiesiny polimerów opartych na estrach winylowych kwasów karboksylowych przeznaczone do mas powłokowych do papieru opisane są w austriackim opisie patentowym nr 253 349. Konsekwencją tego, że te środki wiążące zawierają estry kwasu akrylowego z alkoholami o 4-8 atomach C, jest bardzo zła zdolność mieszania się ze skrobią, a tym samym niemożność stosowania w zawierających skrobię masach powłokowych do papieru. Również opisane w brytyjskim opisie patentowym nr 950 624, lub francuskim opisie patentowym nr 1 497 368 zawiesiny polimerów opartych na estrach winylowych kwasów karboksylowych o przeszło 12 atomach C, wykazują w wytworzonych z nich masach powłokowych do papieru nieodpowiednią lepkość i niedostateczną stabilność.

Celem wynalazku było wytworzenie zawiesin polimerów, które jako środki wiążące nadają wytwarzanym z nich masom powłokowym do papieru właściwości odpowiadające wymaganiom współczesnego stanu techniki produkcyjnej. Dalszym celem wynalazku było opracowanie wodnych zawiesin polimerów, które w połączeniu zwłaszcza ze skrobią jako naturalnym lepiszczem charakteryzują się małą lepkością w czasie przerobu i wysoką wytrzymałością na naprężenia ścinające. Innym celem wynalazku było poprawienie wytrzymałości powleczonych papierów na żdzieranie.

Stwierdzono, że zawiesiny spełniające te wymagania otrzymuje się wytwarzając je przez polimeryzację emulsyjną 70–95 części wagowych octanu winylu z 5–30 częściami wagowymi akrylanu i/lub estrami winylowymi nierozgałęzionych kwasów jednokarboksylowych o cząsteczce zawierającej 3–12 atomów C, a zwłaszcza propionianem winylu, ewentualnie z zastosowaniem 0,1 do 5% wagowych, a zwłaszcza około 2% wagowych kwasu winylosulfonowego lub styrenosulfonowego. W charakterze emulgatora stosuje się przy tym mieszaninę z 5–95% wagowych alkilowanego aromatycznego związku hydroksylowego o prostym, lub rozgałęzionym łańcuchu węglowodorowym złożonym z 6–20 atomów C, który poddaje się reakcji z 2–8 molami tlenu etylenu lub tlenu propylenu na 1 mol, a następnie poddaje reakcji suflonowania oraz z 0–95% wagowych alkilowanego aromatycznego związku hydroksylowego o prostym lub rozgałęzionym łańcuchu węglowodorowym złożonym z 6–20 atomów C, które poddaje się reakcji z 1–40 moli tlenu etylenu lub propylenu na 1 mol oraz 0–95% wagowych związku o wzorze podanym na rysunku, w którym $a = 2-40$, $b = 6-35$ i $c = 2-40$, przy czym suma emulgatorów wynosi 100% wagowych. W charakterze katalizatora reakcji polimeryzacji stosowany jest układ redoksy.

Masy powłokowe do papieru zawierające wytworzone sposobem według wynalazku zawiesiny mają niską lepkość, nawet przy przekraczających 50% zawartościach substancji stałej. Po przetrzymaniu przez 24 godziny lepkość masy ulega zaledwie nieznacznym zmianom. Masy powłokowe są odporne również na działanie ciepła, nie ulegają zmianom w ciągu długich okresów składowania i są odporne na działanie elektrolitów. Przede wszystkim wykazują one dużą wytrzymałość na naprężenia ścinające. Dzięki temu nadają się one do obróbki zwłaszcza w powlekarkach walcowych i rolkowych. Szczególną zaletą tych zawiesin jest możliwość stosowania przy wytwarzaniu mas powłokowych do papieru o korzystnych właściwościach reologicznych również ze skrobi, która jest najtańszym naturalnym środkiem wiążącym.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że nie tylko wytrzymałość, zwłaszcza na naprężenia ścinające, lecz również wytrzymałość na żdzieranie papieru powleczonego taką masą ulega dalszemu polepszeniu. Nie zauważa się przy tym szkodliwego wpływu na korzystne parametry lepkości mas powłokowych, zawierających skrobię, gdy dyspersje zawierają 0,1–5%, a zwłaszcza około 2% wpolimeryzowanego kwasu winylosulfonowego lub styrenosulfonowego, w stosunku do mieszaniny monomerów.

Wpolimeryzowywanie kwasu winylosulfonowego lub styrenosulfonowego przy wytwarzaniu zawiesin, jest procesem znanym (na przykład austriacki opis patentowy nr 253 349), lecz nie można było przewidzieć, że przez łączne użycie tych związków w opisanych zawiesinach może ulec znacznemu polepszeniu właśnie wytrzymałość na żdzieranie papierów powleczonych masami sporządzonymi z takich dyspersji, bez szkodliwego wpływu na właściwości reologiczne, zwłaszcza w przypadku zastosowania skrobi w charakterze naturalnego czynnika wiążącego.

Komonomerami octanu winylu może być propionian winylu, lub ester winylowy kwasów monokarboksylowych o nierozgałęzionym łańcuchu węglowym, złożonym z 3–12 atomów C, albo akrylan etylu, względnie ich mieszaniny. Ilościowy stosunek octanu winylu do komonomerów może mieścić się w zakresie 70 : 30–95 : 5, jednak zazwyczaj waha się on zwłaszcza w zakresie 80 : 20–90 : 10. Spośród estrów winylowych w grę wchodzi na przykład maślan winylu, pentanokarboksylan winylu, dodecylan winylu.

Jako emulgatory do wytwarzania dyspersji zawartych w przedłożonym wynalazku stosuje się siarczany aromatycznych związków hydroksylowych jak fenole, naftole i inne, podstawionych alifatycznymi rodnikami alkilowymi i polioksyalkilowymi, w kombinacji z zawierającymi alifatyczne podstawniki alkilowe i polioksyalkilowe związki hydroksylowe lub polipropylenoglikolopolioksyetylany o wzorze 1, w którym $a = 2-40$, $b = 6-35$, $c = 2-40$.

Katalizatorami stosowanymi do polimeryzacji zawieszin zawartych w przedłożonym wynalazku są układy redoksy, zawierające nadsiarczany metali alkalicznych. Szczególnie korzystne właściwości wykazały układy redoksy zawierające nadsiarczan amonu lub nadsiarczan metali alkalicznych jako jeden składnik oraz wodorosiarczyn amonu lub metalu alkalicznego, albo podsiarczyn sodu, względnie kwas askorbinowy (jako drugi składnik).

Sposobem według wynalazku można emulgować wszystkie składniki reakcji mieszając monomery i emulgatory i wodę. Część tej emulsji (10–20%) wprowadza się do naczynia reakcyjnego, dodaje nadtlenek należący do układu redoksy i ogrzewa mieszaninę do temperatury reakcji. Resztę emulsji miesza się z drugim składnikiem układu redoksy i mieszaninę tę dodaje w sposób ciągły. Tym sposobem otrzymuje się zawiesziny polimerów, które również w połączeniu ze skrobią dają masy powłokowe do papieru o szczególnie niskiej lepkości.

Korzystna zawartość substancji stałej w masach powłokowych waha się w zakresie 25–55%. Zawartość polimeru wynosi 2–30% pigmentu – 50 – 95% ogólnej ilości zawartych w masie powłokowej substancji stałych. W charakterze naturalnych środków wiążących mogą masy powłokowe do papieru zawierać do 40% w odniesieniu do zawartości stałej substancji samej skrobi, kazeiny lub alkoholu poliwinylowego, względnie mieszaniny tych substancji.

Nadającymi się do użytku pigmentami zawartymi w masie powłokowej są kaolin, glina, biel satynowa, siarczan baru, węglan wapnia, dwutlenek tytanu itd. Masy powłokowe mogą zawierać również dalsze substancje dodatkowe, na przykład środki dyspersyjne do pigmentów, optyczne wybielacze, barwniki, środki przeciwspienające, woski, względnie plastyfikatory.

Środkami dyspersyjnymi nadającymi się do stosowania są na przykład sole kwasu poliakrylowego, wielocząsteczkowego, rozpuszczane w wodzie polifosforany.

Zawiesziny zawarte w przedłożonym wynalazku mogą, oprócz zastosowania w charakterze lepiszcza do pigmentów w masach powłokowych do papieru, znajdować również zastosowanie jako lepiszcze do pigmentów do pokrywania runa z włókien innego rodzaju.

Wynalazek zilustrowany jest następującymi przykładami. Proporcje wyrażone są w częściach wagowych.

Przykład I–XV. Wytwarzanie zawieszin polimerów zawartych w przedłożonym wynalazku.

Dane cyfrowe zebrane są w tablicy I.

Objaśnienie oznaczeń użytych w tablicy I.

Emulgatory 1–7:

1 – oktylofenol, przereagowany z 2 molami tlenu etylenu i na koniec sulfonowany;

2 – oktylofenol, przereagowany z 3 molami tlenu etylenu i na koniec sulfonowany;

3 – oktylofenol, przereagowany z 6 molami tlenu etylenu i na koniec sulfonowany;

4 – monylofenol, przereagowany z 8 molami tlenu etylenu;

5 – oktylofenol, przereagowany z 1 molem tlenu etylenu;

6 – oktylofenol, przereagowany z 40 molami tlenu etylenu;

7 – produkt firmy „Pluronic R L 61, Wyandotte Chemicals”,

emulgator o wzorze 1, zawierający 10% polioksyetylenu i polioksypropylenu, przy czym ciężar cząsteczkowy składnika polioksypropylenowego wynosi 1750.

Monomery: VAC – octan winylu; VPR – propionian winylu; EAC – akrylan etylu; VB – maślan winylu; VL – dodecylan winylu; NVS – winylosulfonian sodowy.

W mieszalniku emulguje się 700 części wody, mieszaninę emulgatorów oraz monomery. 180 części tej emulsji dodaje się do mieszalnika polimeryzacyjnego, dodaje 2 części nadsiarczany amonu i ogrzewa do temperatury 60°C. Znajdującą się w emulsyfikatorze wstępną główną porcję emulsji zadaje się 2 częściami wodorosiarczynu sodu (w przykładzie XII wodorosiarczyn sodu zastąpiony jest 2 częściami kwasu askorbinowego) i w ciągu 90 minut doprowadza emulsję, równocześnie podwyższając powoli temperaturę reakcji do 75°C. Po zakończeniu dodawania dodaje się w ciągu 40 minut 0,5 części nadsiarczany potasu; temperaturę powoli podwyższa się przy tym do 90°C. Na koniec mieszaninę przetrzymuje się przez jeszcze 30 minut w temperaturze 85°C, z równoczesnym przesysaniem powietrza. Po oziębieniu otrzymuje się bardzo trwałą zawieszinę o około 50% zawartości stałej substancji.

Przykład XVI. Wytwarzanie mas powłokowych na bazie zawieszin zawartych w przedłożonym wynalazku.

Ze 100 części kaoliny (ang. China Clay SPS), 10, względnie 15 części skrobi (Farinex TSC, 20% roztwór, roztworzony w temperaturze 80–90°C), 0,8 części kwaśnego poliakrylanu sodu (polimeryczna sól, BASF), 10 względnie 5 części wodnych zawieszin polimerów zawartych w przedłożonym wynalazku, sporządza się masy powłokowe do papieru w następujący sposób:

Środek dyspergujący rozpuszcza się w wodzie i do powstałego roztworu dodaje wśród intensywnego mieszania kaolin, tak aby powstała równomierna zawieszina. Następnie dodaje się skrobię. Po krótkim okresie mieszania dodaje się zawieszinę polimeru i wartość pH doprowadza do 9 za pomocą 5% roztworu wodorotlenku sodu.

Z zawiesin określonych w przykładzie I i III wytwarza się masy powłokowe do papieru, przy użyciu kazeiny. Masy powłokowe składają się z 70 części kaolinu (ang. China Clay SPS) 30 części węgla wapnia (Millicarb), 0,8 części kwaśnego poliakrylanu sodu (polimeryczna sól „Polysalz” BASF), 4 części kazeiny (kazeina mleczna), 12,5 części zawiesiny polimerów i 0,4 części stearynianu wapnia (Nopcote C 104).

Kazeinę rozтворя się przed mieszaniem przez 30 minut w temperaturze 50°C, za pomocą NaOH.

Wartość pH mas powłokowych nastawia się za pomocą roztworu wodorotlenku sodu na 9.

W tablicy II zamieszczone są lepkości otrzymanych tym sposobem mas powłokowych do papieru. Lepkości mierzone są wiskozymetrem Brookfielda, typ RVT 100.

Oznaczanie wytrzymałości mas powłokowych na żdzieranie.

W celu oznaczenia wytrzymałości na żdzieranie wytwarza się z zawiesin określonych w pierwszej części przykładu XVI, skrobiowe masy powłokowe w których proporcja: naturalne lepiszcze – syntetyczny środek wiążący, równa jest 10:10, względnie 10:15, Masami powłokowymi zawierającymi zawiesiny według przykładu I, II, III, VIII, X, XV pokrywa się papiery podłożowe do powlekania, przy czym gramatura naniesionej warstwy wynosi 9 g/m². Powleczone papiery wygładza się na superkalandrze, a następnie przetrzymuje przez 24 godziny w powietrzu o temperaturze 20°C i 65% wilgotności względnej.

Wytrzymałości na żdzieranie oznacza się za pomocą ciśnieniowego urządzenia próbnego JGT. Zasada funkcjonowania tego przyrządu opisana jest w „Tappi”, tom 40, Nr 10, str. 749 (1957).

Podane wartości stanowią każdorazowo średnią z 5 oznaczeń.

Wytrzymałość na żdzieranie, cm/sk

	1	2	3	8	10	15
45% skrobiowa masa powłokowa, 10 : 10	38	52	40	40	44	40
45% skrobiowa masa powłokowa, 15 : 5	45	50				

Z zawiesin według przykładów I, III, VIII, X i XV wytwarza się 50% masy powłokowej według drugiego paragrafu przykładu XVI, przy użyciu kazeiny i również oznacza wytrzymałości na żdzieranie powleczonych nimi papierów.

50% kazeinowa masa powłokowa	48	48	50	54	44
------------------------------	----	----	----	----	----

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wodnych zawiesin polimerów dla mas powłokowych do papieru z octanu winylu i/lub akrylanu etylu i/lub wyższych estrów winylowych, przeznaczonych do stosowania łącznie z pigmentami i naturalnymi środkami wiążącymi, jak kazeina, skrobia, z n a m i e n n y t y m, że poddaje się kopolimeryzacji emulsyjnej 70–95% wagowych octanu winylu z 5–30% akrylanu etylu i/lub estru winylowego kwasów monokarboksylowych zawierających 3–12 atomów C i ewentualnie 0,1–5% wagowych kwasu winylosulfonowego lub kwasu styrenosulfonowego przy czym w charakterze emulgatora stosuje się mieszaninę 5–95% wagowych zulfonowanego produktu kondensacji alkiloaromatycznego związku hydroksylowego zawierającego prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy złożony z 6–20 atomów C, 0–95% produktu kondensacji alkiloaromatycznego związku hydroksylowego o prostym lub rozgałęzionym łańcuchu węglowodorowym o 6–20 atomach C z 1–40 molami tlenu etylenu lub propylenu na 1 mol oraz 0–95% wagowych związków o wzorze podanym na rysunku, w którym a = 2–40, b = 6–35, i c = 2–40, przy czym suma składników równa jest 100% wagowych, a w charakterze katalizatora reakcji polimeryzacji stosuje się układ redoksy.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że kopolimeryzacji poddaje się octan winylu z propionianem winylu.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, z n a m i e n n y t y m, że kopolimeryzacji poddaje się 1–2% wagowych kwasu winylosulfonowego z innymi monomerami jak 70–95% wagowych octanu winylu i 5–30% wagowych akrylanu etylu i/lub wyższymi estrami winylowymi.

4. Sposób według zastrz. 1 lub 2, z n a m i e n n y t y m, że polimeryzację prowadzi się w obecności układu katalitycznego typu redoksy złożonego z nadtlenodwusiarczanu amonu lub metali alkalicznych i wodorosiarczyny amonu lub metali alkalicznych, lub podsiarczyny sodu, względnie kwasu askorbinowego.

5. Sposób według zastrz. 1 lub 2, z n a m i e n n y t y m, że przed zakończeniem procesu polimeryzacji dodaje się dalszy nadtlenek, a zwłaszcza nadsiarczan potasu.

T a b l i c a I

Przykład	Mieszanina emulgatorów z części wagowych							Mieszanina części wagowych monometrów					
	1	2	3	4	5	6	7	VAC	VPR	EAC	VB	VL	NVS
I	11,3	—	—	8,4	—	—	—	600	148	—	—	—	—
II	11,3	—	—	8,4	—	—	—	600	148	—	—	—	15
III	11,3	—	—	8,4	—	—	—	600	—	148	—	—	—
IV	11,3	—	—	8,4	—	—	—	600	—	148	—	—	15
V	—	11,3	—	8,4	—	—	—	600	148	—	—	—	—
VI	—	11,3	—	8,4	—	—	—	600	148	—	—	—	15
VII	11,3	—	—	—	8,4	—	—	600	148	—	—	—	—
VIII	—	—	11,3	—	—	8,4	—	600	148	—	—	—	—
IX	—	—	11,3	—	—	8,4	—	600	148	—	—	—	15
X	11,3	—	—	—	—	—	8,4	600	148	—	—	—	—
XI	11,3	—	—	—	—	—	8,4	600	148	—	—	—	15
XII	11,3	—	—	8,4	—	—	—	600	148	—	—	—	—
XIII	11,3	—	—	8,4	—	—	—	600	—	—	148	—	15
XIV	11,3	—	—	8,4	—	—	—	673	—	—	—	75	—
XV	11,3	—	—	4,2	—	—	4,2	600	—	148	—	—	—

Tablica II

Zawiesina według przykładów	Skład w częściach wagowych		Zawartość stałej substancji %	Lepkość wg Brookfielda cp trząpień 5,100 obr./min
	skrobia	zawiesina		
I	10	10	46	265
I	15	5	45	380
II	10	10	45	280
II	15	5	45	385
III	10	10	46	350
III	15	5	46	385
V	10	10	47	360
V	15	5	47	410
VI	10	10	47	860
VI	15	5	47	620
VII	10	10	47	330
VII	15	5	47	445
VIII	10	10	47	280
VIII	15	5	47	520
X	10	10	45	295
XII	10	10	52	1050
XII	15	5	47	430
XV	10	10	47	360
kazeina				
I	4	12,5	52	245
III	4	12,5	52	200

