



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 161073

(51) Int. Cl.⁴ C 09 C 1/02, D 21 H 1/22

(83)

(86) Int. inngivelsesdag og int. søknads nr. -

(85) Videreføringsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra 30.04.81

(44) Utlegningsdag 20.03.89

(72) Oppfinner PIERRE DELFOSSE,
Paris, Frankrike.
DIETER STRAUCH,
Zofingen, Sveits.

(21) Patentsøknad nr. 803078

(22) Inngivelsesdag 15.10.80

(24) Løpedag 15.10.80

(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver PLÜSS-STAUER AG.,
CH-4665 Oftringen,
Sveits.

(74) Fullmektig Siv.ing. Tormod Vadla,
Vadlas Patentbureau, Fredrikstad.

(30) Prioritet begjært 29.10.79, DE, nr. P 29 43 652.

(54) Oppfinnelsens benevnelse MINERALSK FYLLSTOFF.

(57) Sammendrag Det er funnet at mineralske fyllstoffer, og da spesielt kal-
siumkarbonater, hvor forholdet

$$R = \frac{\text{vekt-\% partikler} < 1 \mu\text{m}}{\text{vekt-\% partikler} < 0,2 \mu\text{m}}$$

er størst mulig, og da større enn 3,5, er meget gunstig som
mineralsk fyllstoff ved fremstilling av bestrykningspapir,
fargestoffer og lakker, som herved får meget gode glansegen-
skaper.

(56) Anførte publikasjoner Norsk (NO) alment tilgjengelig patentsøknad nr. 793464,
USA (US) patent nr. 4279661.

Nærværende oppfinnelse vedrører et mineralsk fyllstoff.

Ved findeling av mineralske fyllstoffer såsom jordalkaliskarbonat, kaolin, talkum og barytt fås partikler med en kornstørrelsefordeling som ligger innenfor et forholdsvis bredt område av Gauss-kurven, d.v.s. partikler med meget forskjellige diametre.

For visse anvendelsesområder er det ønskelig med et bredt kornstørrelsesområde, og da spesielt når det gjelder overtrekk-, mastiks- og harpiks-masser, som skal ha en stor partikkeltetthet, d.v.s. et lite hulromvolum mellom partiklene. Riktignok dreier det seg her om anvendelsesområder hvor det anvendes forholdsvis et grovt mineralsk fyllstoff hvor kornstørrelsefordelingen ligger i et område på 5 μm til noen millimetre.

Mens man med metoden trykkfindeling oppnår en partikkelstørrelse under 5 μm så oppgår fordelingen av de oppnådde partikkelstørrelser alt etter typen findelt stoff til fra 5 μm til meget findelte partikler, som er mindre enn 0,1 μm , nemlig 0,05 μm . Største delen av de erholdte produkt resulterer imidlertid i en kornstørrelsefordeling som følger omtrent sansynlighets-loven, og følgende ligning kan settes opp:

$$y = a \cdot e^{-U^2(d-d_m)^2}$$

hvor Y = hyppigheten av diameteren d for partiklene, a = en konstant som tilsvarende den optimale verdien av y, d_m = gjennomsnittlig diameter og U = likhets-koeffisienten.

For mange anvendelsesområder som glansfarging, bestrykning-papir og kunststoffer er det ønskelig å oppnå den høyest mulige finhetsgrad for de mineralske fyllstoffpartiklene, og dermed komme følgende formål så nærme som mulig, nemlig en forbedring av overflatetilstanden, en forbedring av glansen samt økt mekanisk motstand for kunststoffblandingen.

161073

2

Av ovenfor nevnte grunner er det allerede foretatt tallrike forsøk for å forbedre findelningsteknikken, for således å fremstille meget findelte mineralske fyllstoffer, hvor f.eks. 90-100% av partikelene er mindre enn 5 μ m. Blant disse produkter blir de som er basert på naturlig kalsiumkarbonat i dag anvendt som delvis erstatning for kaolin i glansfarger og bestrykningspapir.

Med utgangspunkt i den rådende teknikkens stand går man ut fra at glansen til fargestoff og bestrykningspapir blir desto høyere jo større finheten til det anvendte pigment eller det mineralske fyllstoffet er, og denne slutning er da også helt logisk.

Fra "Paper Coating Pigments", Tappi Monographes Series No. 20 (1958), s. 2,3,24,40,81 og 102 og fra "Paper Coating Pigments", Tappi Monographes Series, No. 28 (1976), s. 37 til s. 68, særlig s. 41 fig. 4.3. og fig. 4.4., s. 42 avsnitt 1 og fig. 4.8., s. 44 siste avsnitt til s. 46 avsnitt 1, s. 51 avsnitt 1, s. 60 tabell 4.3., og s. 61 siste avsnitt til s. 62 avsnitt 1 er det kjent med mineralske fyllstoffer. Disse fyllstoffer inneholder vesentlige andeler av partikler som er mindre enn 1 μ m, hvilket samsvarer med den forannevnte antagelse at glansen for fargestoffer og bestrykningspapir er desto høyere jo større finhet det anvendte fyllstoff oppviser.

I motsetning hertil fremgår det imidlertid fra tysk patentsøknad P 28 08 425 at de meget fine partikler, hvis størrelse ligger under 0,2 μ m, har en negativ innflytelse på glansen til farger og bestrykningspapir. Det fåes imidlertid ytterligere ulemper samtidig med økningen av den spesifikke overflaten, som f.eks. et høyere behov for bindemiddel og økt viskositet når det gjelder fargestoffer og bestrykningspapir samt en minskning av de dielektriske egenskaper når det gjelder visse kunststofftyper såsom polyvinylklorid eller forgrenet polyetylen.

Det er også fra norsk patent nr. 154.499 kjent en beleggmasse for bestrykningspapir som har en pigmentkonsentrasjon på over 70 vekt-%, og som inneholder styrenakrylat-lateks som bindemiddel i en mengde på 12 vekt-%, regnet som tørrstoff på 100 vekt-

deler kalsiumkarbonat. Bortsett fra at nevnte patentskrift ikke vedrører et mineralsk fyllstoff men en beleggmasse for bestrykningspapir, så er det ikke angitt noe i dette patentskrift som ville kunne sette fagmannen i stand til å komme frem til nettopp den bestemte partikkelstørrelse-fordeling som nærværende oppfinnelse omhandler, og som resulterer i de overraskende gode tekniske egenskaper et slikt mineralsk fyllstoff avstedkommer.

En oppgave for nærværende oppfinnelse har vært å eliminere de ovenfor nevnte ulemper samt å fremskaffe et mineralsk fyllstoff i form av naturlig kalsiumkarbonat med vesentlig forbedrede egenskaper.

Ifølge oppfinnelse ble det funnet at forholdet

$$\frac{\text{vekt-\% partikler} < 1 \mu\text{m}}{\text{vekt-\% partikler} < 0,2 \mu\text{m}} = R \text{ har en betraktelig innflytelse}$$

på egenskapene til det mineralske fyllstoffet. Det oppnås optimale egenskaper med verdier for R på mellom 4 og 5, og hvorved minst 93% av partiklene er mindre enn $2 \mu\text{m}$. Slike mineralske fyllstoffer øker spesielt mulighetene for å oppnå glansende overflater når det gjelder fargestoffer og bestrykningspapir. Når N har verdier under 4 vil produktene, hvor fyllstoffene anvendes, oppvise utilfredsstillende egenskaper, og da spesielt utilfredsstillende glans. Når R har verdier over 10 oppnås riktignok høye glansverdier, men økonomiske ulemper vil her måtte tas med på kjøpet.

Når det gjelder største delen av de for nærværende anvendte mineralstoffene såsom naturlige kalsiumkarbonater (kritt eller kalkspat) ligger forholdet R mellom 1,5 - 3,5. Et kalsiumkarbonat, som f.eks. inneholder 99 vekt-% partikler mindre enn $2 \mu\text{m}$ og 75% partikler mindre enn $1 \mu\text{m}$, oppviser 25% og mer av partikler som er mindre enn $0,2 \mu\text{m}$, d.v.s. at det har et forhold på $R = 3$. Meget bra resultater oppnås når $R = 5$.

Lovmessigheten som gjelder ved findelingsprosessen er slik at med desto større prosentandel av partikler som er mindre enn $1 \mu\text{m}$ desto sterkere øker prosentandelen av partikler som er

161073

mindre enn 0,2 μm . Likevel er det mulig å styre findelingsbetingelsene slik at den prosentuelle andel av partikler under 1 μm tiltar mye raskere enn den prosentuelle andelen av partikler som er mindre enn 0,2 μm , hvilket er beskrevet i søkerens samtidig innleverte patentsøknad nr. 803164. Den i nevnte søknad beskrevne fremgangsmåte er i alt vesentlig karakterisert ved at findelingen gjennomføres uten dispergeringsmidler og ved en faststoffkonsentrasjon på under 60 vekt-%, at den findelte suspensjonen filtreres, hvorved den ca. med 20% vann fremstilte filterkaken enten tørkes eller overføres ved tilsetning av dispergeringsmiddel i en suspensjon med lav viskositet.

Som eksempel på produkter ifølge nærværende oppfinnelse kan nevnes naturlige kalsiumkarbonater med følgende egenskaper, hvorved alle prosent-angivelser er i vekt-% og samtlige temperaturer er angitt i $^{\circ}\text{C}$:

$\% < 2 \mu\text{m}$	$\% < 1 \mu\text{m}$	$\% < 0,2 \mu\text{m}$	$R = \frac{\% < 1 \mu\text{m}}{\% < 0,2 \mu\text{m}}$
98%	75	15	5,0
98%	77	17	4,53
98%	80	15	5,33

Ifølge oppfinnelsen er verdiene for R mellom 4 og 5, og da spesielt i nærheten av 5, de verdier som muliggjør den beste kompromissen mellom produktets virkningsgrad og de økonomiske fremstillingsbetingelsene.

Ytterligere fordeler, karakteristiske trekk og formål med oppfinnelsen vil fremgå av de følgende utførelseseksempler.

1. Fargestoffer

Det ble tilberedt alkyd- og dispersjonsfargestoffer (akrylstyrol) ifølge de nedenstående angitte resepter og under anvendelse av naturlig kalsiumkarbonat i form av kritt og kalkspat og med følgende granulat-egenskaper:

TABELL I

	% < 2 μm	% < 1 μm	% < 0,2 μm	R
- produkt nr. 1*	99	90	31	2,9
- produkt nr. 2*	96	75	26	2,88
- produkt nr. 3	97	70	15	4,67
- produkt nr. 4	99,5	85	15	5,66

* Sammenligningsforsøk

Etter påføring av fargefilmen på en bærer og etter fullstendig tørking ble glansen målt ved hjelp av en fotogoniometer, d.v.s. et vinkelmåleinstrument av typen GP 2 av Zeiss-fabrikat. De oppnådde resultater fremgår av nedenstående tabell II.

TABELL II

Produkt R =	nr. 1*	nr. 2*	nr. 3	nr. 4
	2,9	2,88	4,67	5,66
<u>Dispersjonsfargestoffer</u>				
- glans ved 60°C	5,6	22,9	33,9	36,9
- glans ved 70°C	12,4	42,3	53,7	56,4
<u>Alkydfargestoffer</u>				
- glans ved 60°C (etter 1 uke)	1,7	21,1	42,7	49,7
- glans ved 60°C (etter 1 måned)	1,2	18,9	37,3	44,7

* Sammenligningsforsøk

Som det fremgår av tabellen resulterer de anvendte kalsiumkarbonater i en desto bedre glans jo høyere forholdet R ligger.

161073

6

Dispersjonsfargestoffer:Råstoffer:Vektsdeler:

Propylenglykol	6
Natrium-polyakrylat (40%)	0,5
TiO ₂ -rutil	19
CaCO ₃	12,5
NH ₄ OH (25%)	0,7
Akryl-styrol-dispersjon (50%)	50
Butylglykol	1,5
Vann	3
Metylcellulose (10%)	2
	95,2

Satinerte alkydfargestoffer:Råstoffer:Vektsdeler:

Alkydharpiks (65%)	240
Sojalecitin	5
TiO ₂ -rutil	200
CaCO ₃	300
Tørkemiddel, f.eks. kobaltnaftenat	10
White sprit	93
	848

2. Betrykningspapir

Betrykningspapir for offsettrykk med følgende sammensetning ble fremstilt:

Pigment (se tabell III):	100 vektsdeler
Akryl-styrolblandingspolymerisat (lateks):	12 vektsdeler
Faststoffkonsentrasjon:	70%

Denne bestrykningsmasse ble i forholdet 16 g/m^2 påført en bærer med forholdet 92 g/m^2 . Etter bestrykningen ble papiret tørket og kalandrert under et trykk på 19 N/mm^2 . Som pigment ble naturlige kalsiumkarbonater sammenlignet, og som hadde følgende kjennetegn:

TABELL III

	% partikler mindre enn			R
	$2 \mu\text{m}$	$1 \mu\text{m}$	$0,2 \mu\text{m}$	
- produkt nr. 1* (kritt)	95	75	24	3,12
- produkt nr. 2* (kalkspat)	93	62	17	3,64
- produkt nr. 3 (kalkspat)	93	77	16	4,81
- produkt nr. 4 (kritt)	97	75,5,	15	5,03
- produkt nr. 5	99	81	13	6,23

* Sammenligningsforsøk

Nedenstående tabell viser den i hvert tilfelle oppnådde glans.

TABELL IV

	nr. 1* R = 3,12	nr. 2* R = 3,64	nr. 3 R = 4,81	nr. 4 R = 5,03	nr. 5 R = 6,23
Gjennomsnittlig glansverdi	48	52	55	57,5	62,5

Som det fremgår av tabellen er den oppnådde glans desto høyere jo større selve forholdet R er.

161073

En ytterligere viktig fordel med produktet ifølge oppfinnelsen består i å kunne innspare på de for fargestoffer og bestrykningspapir anvendte bindemidler såsom harpikser, lateks, syntetiske dispersjoner og i handelen tilgjengelig stivelse og kasein.

Når det gjelder bestrykningspapir hvor det ifølge oppfinnelsen anvendes naturlige kalsiumkarbonater, d.v.s. i de tilfeller hvor forholdet R ligger mellom 4 og 5, kan det f.eks. sammenlignet med tradisjonelle karbonater innspares fra 1,5 - 2,5 deler tørket bindemiddelekstrakt i resepten for offsettrykk og fra 0,5 - 1,5 deler i resepten for heliograveringen. Derved opprettholdes i alle tilfeller de samme hefteegenskapene.

Også hos de halvglansende og fullglansende fargestoffer på basis av alkydharpikser eller på basis av i vann fortynningsbare syntetiske bindemidler muliggjør produktene ifølge nærværende oppfinnelse innsparing på mellom 10 og 20 vekt-% av tørket bindemiddelekstrakt under opprettholdelse av samme kvalitet.

Fordelaktige egenskaper ved produktene ifølge nærværende oppfinnelse er også flyteegenskapene til papirbestrykningsmassen og fargestoffene. Jo lavere forholdet R er desto tidligere får man en økt viskositet, dannelsen av tiksotropi, fortykning ved lagring, stripedannelse ved bestrykning av papir etc. Produktene ifølge nærværende oppfinnelse derimot, og hvor den karakteristiske verdi av forholdet R er på mellom 4 og 8, oppviser ikke de nevnte ulemper.

P a t e n t k r a v

1. Mineralsk fyllstoff i form av naturlig kalsiumkarbonat,
k a r a k t e r i s e r t v e d at forholdet

$$R = \frac{\text{vekt-\% partikler} < 1 \mu\text{m}}{\text{vekt-\% partikler} < 0,2 \mu\text{m}} \quad \text{tilsvarer en verdi mellom}$$

4 og 5, og at minst 93 % av partiklene er mindre enn 2 μm .

2. Mineralsk fyllstoff ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at verdien av R ligger
umiddelbart nær 5.