



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTELEGNINGSSKRIFT Nr. 149072

**[C] (45) PATENT MEDDELT
8. FEB. 1984**

(51) Int' Cl.³ D 21 H 1/28

(21) Patentsøknad nr. 781399
(22) Inngitt 21.04.78
(24) Løpedag 21.04.78

(41) Alment tilgjengelig fra 24.10.78
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 31.10.83
(30) Prioritet begjært 22.04.77, Frankrike, nr. 7712159

(54) Oppfinnelsens benevnelse Papir og kartong egnet for betrykning samt fremgangsmåte for fremstilling derav.

(71)(73) Søker/Patenthaver RHONE-POULENC INDUSTRIES,
22, avenue Montaigne,
F-75009 Paris,
Frankrike.

(72) Oppfinner JEAN-CLAUDE DANIEL, Fontenay-sous-Bois,
JACQUES GROSSOLEIL, Paris,
ROBERT ROULLET, Lyon,
Frankrike.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner USA (US) patent nr. 2772184, 4082659, 3511799

5 Foreliggende oppfinnelse angår papir og kartong egnet for be-
trykning og med forbedret motstandsevne mot våt- og tørrivning
ved at det er påført et beleggpreparat som som bindemiddel
inneholder en vandig lateks av en syntetisk polymer.

10 Oppfinnelsen angår også en fremgangsmåte for fremstilling av
slik papir og kartong.

Man vet at vandige preparater for belegging av papir og kar-
tong i prinsipp inneholder pigmenter og bindemidler. Det pig-
15 ment som vanligvis anvendes er mineralleire. Man kan likeledes
anvendepigmenter såsom kalsiumkarbonat, titanoksyd, hydrargilitt,
talkum, og bariumsulfat i små andeler i forhold til mineral-
leiren. Disse pigmenter dispergeres i vann, vanligvis i alkal-
isk miljø i nærvær av dispergerende middel, hvor de viktigste
20 er tetranatriumpyrofosfat, natriumheksametafosfat og polyakryl-
ater med lav molekylvekt i innhold på mellom 0,2 og 0,5 vekt-%
i forhold til pigmentene. Disse pigmenter festes til papiret
eller kartongen ved hjelp av bindemidlene. Som bindemidler an-
vender man vanligvis en vandig lateks av en syntetisk polymer
25 slik som en kopolymer av butadien og styren, en kopolymer av
butadien og styrenkarboksyl, en akrylpolymer eller en vinylace-
tatpolymer, anvendt alene eller i blanding med naturlige binde-
midler såsom stivelse, proteiner, kasein eller syntetiske binde-
midler såsom polyvinylalkoholer. Det er likeledes mulig å til-
30 føre lateksen produkter som er istand til å forbedre holdeevnen
på vann i belegningspreparatene såsom karboksymetylcellulose
eller alginater.

Belegningspreparatene kan endelig innehold andre bestanddeler
35 såsom spesielt kryssbindingsmidler, antiskummingsmidler, glide-
midler, optiske hvitnere og fargestoffer.

Belegningen av papir og kartong ved hjelp av de vandige prepar-
ater utføres ved hjelp av en belegningsmaskin etter forskjellige

149072

2

tekniker som anvender forskjellige innretninger hvor man kan nevne følgende industrielle innretninger som har disse betegnelser: luftkam, size-press, Champion-belegger, Massey-belegger og trekkskrape. Etter belegningen underkastes papiret
5 eller kartongen en tørkingsoperasjon.

Egenskapene hos det belagte papir eller kartong er forskjellig alt etter den trykkmethode som de er beregnet for, hvor de to hovedmetodene er fotomekanisk trykking og offset-trykking.
10 Motstanden mot tørrivning som representerer festekraften mellom belaget og underlaget, må være desto større når trykkfargen er mer viskøs. Videre må man ved firfargeoffset-trykking trykke den andre, tredje og fjerde farge på et område som på forhånd er fuktet. Det er derfor viktig for å unngå rivningsfenomener
15 i fuktig tilstand som viser seg ved tilsmussing av filtunderlaget og offsetpressene, at papiret eller kartongen har en tilstrekkelig motstand mot rivning i fuktig tilstand. For å oppnå motstandsnivåer mot tørrivning og våtrivning som er nødvendige for trykkmethode, har man interesse av å anvende minimal mengde
20 bindemiddel, for desto mer bindemiddel man anvender, desto dårligere blir de optiske egenskaper med hensyn til hvithet og blankhet som man spesielt ønsker å oppnå ved hjelp av pigmentet.

Blant de syntetiske polymerlatekser som anvendes som bindemidler
25 er det de bindemidler som har den største bindeevne som er mest interessante siden de kan anvendes i mindre mengder for å oppnå en motstand mot tørrivning som kreves for trykkmethode og dermed gjør det mulig å oppnå maksimal hvithet og blankhet.

30 I henhold til dette angår foreliggende oppfinnelse papir og kartong av den innledningsvis nevnte art og dette papir og kartong karakteriseres ved at mengden i lateksen av vannoppløselige forbindelser, oppløst i den vandige fase, er under 0,5 vekt-%, beregnet på polymeren.

35 Oppfinnelsen angår som nevnt også en fremgangsmåte for frem-

stilling av slik papir og kartong som karakteriseres ved at man anvender en lateks hvis mengde oppløst i den vandige fase som nevnt er under 0,5 vekt-%, beregnet på polymeren.

5 De ovenfor nevnte vannoppløselige forbindelser omfatter hovedsaklig salter som f. eks. består av katalytiske rester, overflateaktive midler og makromolykulære forbindelser såsom f. eks. karboksylerte forbindelser.

10 Man har påvist at hvis alle forhold er like, vil den lateks hvor innholdet av vannoppløselige forbindelser oppløst i vannfasen er tilstrekkelig lav, gi den beste bindeevne.

Som syntetiske polymerer som anvendes i form av lateks ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan man fortrinnsvis nevne 15 kopolymerer av butadien og styren, kopolymerer av butadien og karboksylert styren, vinylpolyacetater, karboksylerte vinylpolyacetater, kopolymerer av vinylacetat og alkylakrylat, kopolymerer av vinylacetat og karboksylert alkylakrylat.

20 Bestemmelsen av innholdet i lateksen av vannoppløselige forbindelser som er oppløst i vannfasen foregår ved hjelp av en fremgangsmåte som er beskrevet nedenfor og som anvender egenskapene i semipermeable membraner med høy stoppeevne som lar 25 forbindelsene med liten molekylvekt passere og også i dette tilfelle, de makromolekulære karboksylerte forbindelser, mens polymerpartiklene holdes tilbake:

Man underkaster den lateks som skal undersøkes, og som har et 30 kjent tørrstoffinnhold t_1 , uttrykt i prosent, en ultrafiltrering ved passasje gjennom en ultrafiltreringsenhet utstyrt med en semipermeable membran som er kommersielt tilgjengelig under betegnelsen "Iris 3538". Man bestemmer vektinnholdet av tørrstoff t_p i den første dråpen som fanges opp, uttrykt i prosent, 35 som tilsvarer innholdet i vannfasen i lateksen.

149072

4

Innholdet i lateksen av vannoppløselige forbindelser som er oppløst i vannfasen, t_s , uttrykt i vektprosentandeler i forhold til polymeren, er gitt ved fórmelen:

$$t_s = \frac{t_p(100 - t_1)}{t_1}$$

Tilveiebringelsen av en lateks som kan anvendes som binde-
middel ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen skjer vanligvis
med utgangspunkt i en kjent lateks av en syntetisk polymer
for anvendelse for fremstilling av vandige preparater for be-
legging av papir og kartong for trykking og som er fremstilt
ved fremgangsmåter som i og for seg er kjent ved polymeriser-
ing i vandig emulsjon, ved å eliminere for den sistnevnte en
tilstrekkelig mengde av de vannoppløselige forbindelser. Denne
eliminering kan f. eks. utføres ved ultrafiltrering gjennom en
semipermeabel membran. Under ultrafiltreringen vil de for-
bindelser som er oppløst i vannfasen gå gjennom membranen mens
det samtidig finner sted en desorbsjon og en gradvis eliminer-
ing av de vannoppløselige forbindelser som er adsorbent til
overflaten av partiklene i lateksen. Ultrafiltreringen kan ut-
føres i en vanlig innretning som man finner i industrien.

En slik innretning er vist i den vedlagte figur og som er et
vertikalsnitt. Innretningen består i hovedtrekkene av et kar 1
som inneholder lateksen som skal behandles, et kar 2 som inne-
holder deionisert vann, et ultrafilter 3 og en pumpe 4. Karet 2
som står i forbindelse med karet 1 sikrer tilførsel av deioni-
sert vann gjennom ledningen 5 og den automatiske ventil 6 som
påvirkes av flottøren 7 og som sørger for at det holdes et kon-
stant nivå i badet i karet 1. Pumpen 4 sørger for at lateksen
strømmer gjennom ledningen 8 mot ultrafilteret 3. Gjennom led-
ningen 9 som er utstyrt med en strømningsmåler 10 resirkuleres
konsentratet fra ultrafilteret 3 i karet 1. En spiral 11 hvori
der sirkulerer en varmeoverføringsvæske som er nedsenket i lat-
eksen i karet 1 gjør det mulig å holde temperaturen konstant.

Ledningen 12 virker under igangsettingen av innretningen.

Innretningen omfatter likeledes stoppventiler 13, 14, 15, 16 og 17 og manometre 18 og 19.

5

Igangsettingen av innretningen og driften av denne skjer på følgende måte: ventilen 14 er lukket og ventilen 13 er åpen når man setter igang pumpen 4, hvoretter man åpner ventilene 14 og 15 og lukker ventilen 13. Ved etterfølgende tilnærme-

10 regulerer man åpningen av ventilene 14 og 15 på en slik måte at man får den ønskede gjennomstrømning av lateks under det ønskede trykk, og forskjellen i trykk som angis av manometrene 18 og 19 representerer tapet i ultrafilteret 3.

15

For en god utførelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er det viktig å overholde de følgende betingelser:

- den semipermeable membran bør ha høy stoppeevne, vanligvis mellom 5000 og 100.000, uttrykt som molekylmassen av proteinenheter i nøytralt bufret miljø,
- 20 - hastigheten av passeringen av lateksen gjennom membranen bør være større enn 0,5 m/sek. og fortrinnsvis mellom 1 og 2 m/sek. for å unngå tilstopping samtidig som man reduserer tapet av materiale i ultrafilteret og ved den påkjønning som lateksen underkastes,
- 25 - forskjellen i trykk på hver side av membranen bør være mellom 0,1 og 6 bar og fortrinnsvis mellom 1,5 og 3 bar,
- temperaturen i lateksen bør være mellom 1,5 og 3 bar,
- temperaturen i lateksen bør være mellom 0 og 100°C, og fortrinnsvis mellom 0 og 50°C.
- 30 - mengden filtrat reduseres når vektinnholdet i lateksen av tørrstoff øker og det er derfor foretrukket å gjennomføre ultrafiltreringen med et vektinnhold som stort sett er konstant og som vanligvis er mellom 5 og 70% og fortrinnsvis mellom 45 og 55%, eventuelt etter fortykning, spesielt i
- 35 det tilfelle hvor viskositeten i lateksen er meget høy,

149072

6

- stans av innretningen bør følges av en vaskesyklus med tilstrekkelig rent vann til å hindre reversibel tilstopning og destruksjon av membranen.

5 I de tilfeller hvor lateksen har en utilstrekkelig mekanisk stabilitet for å kunne underkastes ultrafiltreringsbehandling uten at det dannes agglomerater, kan man gå frem ved på forhånd å bringe lateksen til en alkalisk pH-verdi som vanligvis ligger mellom 7,5 og 9,5. Ved slutten av ultrafiltreringen
10 kan lateksen konsentreres, hvis der er behov for dette, inntil den har et innhold av tørrstoff som passer for den påtenkte anvendelse.

De følgende eksempler skal illustrere oppfinnelsen.

15

Eksemlene 1-14:

Eksemlene 1, 3, 5, 7, 9, 11 og 13 er gitt for sammenligningens skyld. Eksemlene 2, 4, 6, 8, 10, 12 og 14 er eksempler ifølge oppfinnelsen.

20

Man fremstiller vandige belegningsforbindelser og påfører disse på et papir ved hjelp av en luftbladsbelegger i en tykkelse på 20 g/m^2 , uttrykt i tørrstoff, for hver av de nevnte forbindelser. Man anvender papir på 54 g/m^2 i eksemplene 1 - 6 og på
25 70 g/m^2 i eksemplene 7 til 14. Papiret som er belagt på denne måten tørkes i en tunnelovn ved en temperatur på 100°C hvorefter det underkastes landrering som består av fire etterfølgende passeringer mellom to sylindre under et trykk på 80 kg/cm .

30

Etter tørring og kalendrering kondisjoneres det belagte papir ved en temperatur på 20°C i en atmosfære med en fuktighet på 65% hvorefter det undersøkes med hensyn på motstand mot tørrrivning og våtrivning ved hjelp av følgende metoder:

Motstand mot tørr-rivning:

35

Denne bestemmes ved hjelp av apparatet IGT som er fremstilt av

"Institut für Grafische TEchnik" hvor man bringer papiret i kontakt med en fargevalse hvor man regulerer trykket på papiret til en valgt verdi og hvor man øker hastigheten til man kan se en begynnende rivning av det pålagte belegg. Motstanden mot tørr-rivning bestemmes av verdien av den hastighet som 5 tilsvareer begynnelsen på rivningen. Man anvender en kommersielt tilgjengelig trykkfarger "3805".

Motstand mot våtrivning:

Denne bestemmes likeledes ved hjelp av apparatet IGT, men trykkingen utføres med en belagt papirprøve som på forhånd er blitt 10 påført en tynn vannfilm. Motstanden mot våtrivning bestemmes visuelt ved sammenligning med andre prøver. Man anvender den kommersielt tilgjengelige farge "3801". Resultatene er uttrykt på en skala som går fra 0 til 10 og verdien 0 korresponderer 15 med et papir som har en meget dårlig motstand og verdien 10 med et papir som har en meget god motstand.

Tabell I nedenunder angir f. eks. de vandige latekser som er anvendt som bindemidler, typen polymer som de består av og innholdet av vannløselige forbindelser oppløst i vannfasen i vekt- 20 deler i forhold til polymeren.

T A B E L L I

	Referanse	Type polymer	Innhold av vannoppløselig forbindelse i forhold til polymeren (vekt-%)
30 Eksempelene 1, 3 og 5	A	Kopolymer av butadien og karboksylert styren som inneholder 43 vekt-% butadien, 53% styren og 4% etylinerte karboksylsyrer	4,7

5	Eksemp- lene 2, 4 og 8	B	Kopolymer av butadien og karboksylert styren som inneholder 43 vekt-% butadien, 53 vekt-% styren og 4 vekt-% etylinerte karboksylsyrer	0,3
	Eksemp- lene 7 og 9	C	Karboksylert vinylpolyacetat som inneholder 98 vekt-% vinylacetat og 2 vekt-% etylinert karboksylsyre	2,24
10	Eksemp- lene 8 og 10	D	Karboksylert vinylpolyacetat som inneholder 98 vekt-% vinylacetat og 2 vekt-% etylinert karboksylsyre	0,48
	Eksemp- lene 11 og 13	E	Kopolymer av vinylacetat og 2-etylheksyl-karboksylakrylat som inneholder 88 vekt-% vinylacetat, 10 vekt-% 2-etylheksyl-akrylat og 2 vekt-% etylinert karboksylsyre	1,83
15	Eksemp- lene 12 og 14	F	Kopolymer av vinylacetat og 2-etylheksyl-karboksylakrylat som inneholder 88 vekt-% vinylacetat, 10 vekt-% 2-etylheksyl-akrylat og 2 vekt-% etylinert karboksylsyre	0,08

20 Lateks B, D og F som er anvendt i eksemplene ifølge oppfinnelsen tilveiebringes henholdsvis med utgangspunkt i lateks A, C og E, med 50 vekt-% tørrstoff som anvendes i de sammenlignende eksempler ved å underkaste sistnevnte den ultrafiltreringsbehandling som er forklart ovenfor. Denne behandling anvendes

25 på lateksen fra eksemplene 2, 4 og 6 og på lateksene fra eksemplene 8, 10, 12 og 14 etter at disse på forhånd har blitt bragt til et vektinnhold på tørrstoff på 30% og pH 8 ved tilsetning av en vandig ammoniakalsk løsning.

30 Ultrafiltreringen utføres ved hjelp av en innretning som danner en ultrafiltreringsoverflate på $0,7 \text{ m}^2$ utstyrt med en membran med stoppeevne på 20.000 av typen "Iris 3538". Den mates med en pumpe som kan gi 6 m^3 /time under et trykk på 3 bar. Under ultrafiltreringen holdes innholdet i lateksen av tørrstoff konstant ved hjelp av deionisert vann.

35

Tabell 2 nedenunder angir for hvert eksempel ifølge oppfinnelsen ultrafiltreringens varighet.

T A B E L L 2

5

	Varighet (timer)
Eksemlene 2, 4 og 6	9
Eksemlene 8 og 10	8
Eksemlene 12 og 14	13

10

15

Etter ultrafiltreringen konsentreres lateksene D og F til de har et tørrstoffinnhold på 50%. Etter at innretningen er tømt, vaskes den med vann. Man konstaterer at tilstopningen av membranen er lik null.

20

Tabellen 3 og 4 nedenunder angir arten og vektinnholdet av de faste bestanddeler i belegningspreparatene i hvert eksempel. De angir likeledes vektinnholdet i tørrstoff og man har justert for forbindelsene som er bragt til en pH på 8,5 ved tilsetts av ammoniakk.

T A B E L L 3

25

Eksempler	1	2	3	4	5	6
Kaolin	100	100	100	100	100	100
Natriumheksa- metafosfat	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Karboksymet- ylcellulose	0,3	0,3	-	-	-	-
Stivelse	-	-	6	6	-	-

35

149072

10

	Polyvinylalkohol	-	-	-	-	2	2
	Lateks A	12	-	8	-	10	-
5	Lateks B	-	12	-	8	-	10
	Vektinnhold i tørrstoff (%)	48	48	48	48	52	52

10

TABELL 4

	Eksempel	7	8	9	10	11	12	13	14
	Kaolin	100	100	100	100	100	100	100	100
15	Natriumpyrofosfat	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	Polyvinylalkohol	1	1	2	2	1	1	2	2
	Lateks C	12		10					
20	Lateks D		12		10				
	Lateks E					12		10	
	Lateks F						12		10
25	Vektinnhold av tørrstoff (%)	50	50	50	50	50	50	50	50

Tabellene 5 og 6 nedenunder angir resultatene man har fått i dette eksemplet.

30

TABELL 5

	Eksempel	1	2	3	4	5	6
35	Motstand mot tørrivning (cm/sek.)	67	71	50	61	62	63
	Motstand mot våtrivning	4	7	4	6	5	6

TABELL 6

Eksempel	7	8	9	10	11	12	13	14
Motstand mot tørrivning (cm/sek)	42	43	42	43	42	45	53	53
Motstand mot våtrivning	3	5,5	5	6	5,5	7	8	9

Man ser at lateks B, D og F anvendt som bindemidler ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen gir de belagte papirer ifølge oppfinnelsen en motstand mot tørr-rivning og våtrivning som er bedre enn det man får med papirer som er belagt ved hjelp av vandige forbindelser som inneholder lateksene A, C og E.

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1. Papir og kartong egnet for betrykning og med forbedret motstandsevne mot våt- og tørrivning ved at
5 det er påført et beleggspreparat som som bindemiddel inneholder en vandig lateks av en syntetisk polymer, k a r a k t e r i s e r t v e d at mengden i lateksen av vannoppløselige forbindelser, oppløst i den vandige fase, er under 0,5 vekt-%, beregnet på polymeren.
10
2. Fremgangsmåte for fremstilling av papir og kartong med forbedret motstandsevne mot våt- og tørrivning ved påføring på papir og kartong av et beleggspreparat som som
15 bindemiddel inneholder en vandig lateks av et syntetisk polymer, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som lateks anvendes en hvis mengde av vannoppløselige forbindelser, oppløst i den vandige fase, er under 0,5 vekt-%, beregnet på polymeren.
20
3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at polymeren velges fra gruppen som består av kopolymer av butadien og styren, kopolymerer av butadien og karboksylert styren, vinylpolyacetater, karboksylerte
25 vinylpolyacetater, kopolymerer av vinylacetat og alkylakrylat, og kopolymerer av vinylacetat og karboksylert alkylakrylat.
4. Fremgangsmåteifølge krav 2 eller 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at lateksen tilveiebringes med utgangspunkt av en lateks av en syntetisk polymer fremstilt ved kjente fremgangsmåter ved polymerisering i vandig emulsjon ved å eliminere fra sistnevnte en tilstrekkelig
30 mengde av de nevnte vannoppløselige forbindelser.
35

5. Fremgangsmåte ifølge kravene 2-4, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at elimineringen av de nevnte vannopp-
løselige forbindelser utføres ved hjelp av ultrafilt-
rering gjennom en semipermeabel membran.

5

6. Fremgangsmåte ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det anvendes en membran som har en stoppevne
på mellom 5000 og 100.000 uttrykt som molekylmasse av
proteinheter i nøytralt bufret miljø.

10

7. Fremgangsmåte ifølge krav 5 eller 6, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at man utfører ultrafiltreringen med et
vektinnhold i lateksen på tørrstoff som stort sett
ligger mellom 5 og 70% og fortrinnsvis mellom 45 og 55%.

15

8. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene
5-7, k a r a k t e r i s e r t v e d at lateksen etter
ultrafiltreringen konsentreres til den har et innhold på
tørrstoff som passer for den påtenkte anvendelse.

20

25

30

35

149072

