

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
22.03.89

⑤① Int. Cl.⁴: **D 21 H 1/22, D 21 H 3/78,**
D 21 D 3/00, B 41 M 1/36

②① Anmeldenummer: **86102140.0**

②② Anmeldetag: **19.02.86**

⑤④ **Verfahren zur Verbesserung des Holdouts von Druckfarben, Lacken und Beschichtungsmassen auf Flächengebilden aus Fasern sowie zur Verbesserung des De-Inkings der Fasern sowie Masse zur Durchführung des Verfahrens und damit erzeugte Flächengebilde.**

③⑦ Priorität: **22.02.85 DE 3506278**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.08.86 Patentblatt 86/35

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
22.03.89 Patentblatt 89/12

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 016 465
EP-A- 0 017 793
DE-A- 2 319 199
DE-B- 1 022 606
GB-A- 1 379 254
US-A- 3 293 115
US-A- 4 097 437
US-A- 4 450 095

⑦③ Patentinhaber: **Institut für Papier-,Zellstoff-und Fasertechnik der Technischen Universität Graz, Kopernikusgasse 24, A-8010 Graz (AT)**

⑦② Erfinder: **Dessauer, Guido, Prof. Dr., Villa Landmann Martelsgraben 2, D-8132 Tutzing (DE)**

⑦④ Vertreter: **Otto, Adalbert, Dr. et al, Hoechst AG Zentrale Patentabteilung Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)**

EP 0 192 252 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung des Holdouts von Druckfarben, Lacken und Beschichtungsmassen, auf Flächengebilden aus Fasern, insbesondere auf Papier sowie zur Verbesserung des De-Inkings der Fasern.

Es ist beispielsweise aus der EP-A 0017 793 bekannt, die Bedruckbarkeit von Papier dadurch zu verbessern, daß hydratisierbare filmbildende, kolloidale Tone, z. B. Bentonite, Attapulgit oder Sepiolith in die Papiermasse eingearbeitet werden. An diese kolloidalen Tone können auch Makromoleküle von Polyglykol mit einem Molekulargewicht von 5000 bis 100000 angehängt werden. Die durch diese Maßnahmen bedingten Verbesserungen der Satinierbarkeit und Bedruckbarkeit besteht in einem verbesserten «Farbstand», d. h. die Druckfarbe schlägt kurzzeitig (zwischen ihrem Auftrag auf das Papier und ihrer Trocknung) nicht so schnell weg, sondern es liegen die gleichen Farbkonturen, wie sie auf das Papier aufgebracht werden, auch auf dem fertig bedruckten und getrockneten Papier vor. Bei einem schlechten «Farbstand» schlägt die Druckfarbe dagegen in das Papier ein und diffundiert, d. h. sie breitet sich im Papier aus, was zu einem uneinheitlichen und unscharfen und meist matten Druckbild führt. Der wesentliche Grund für den verbesserten Farbstand wird darin gesehen, daß die hydratisierbaren, filmbildenden, kolloidalen Tone einen erheblichen Anteil an gebundenem Wasser enthalten. Dieses Wasser kann bei den Trockentemperaturen, wie sie in einer Papiermaschine üblicherweise angewendet werden, nicht entweichen und bewirkt, da es mit dem Lösungsmittel der Tiefdruckfarbe nicht mischbar ist, gewissermaßen eine Abstoßung der Druckfarbe.

Bei der Verwendung eines Gemisches von kolloidalen Tönen und Polyglykolen wird davon ausgegangen, dass die Polyglykole sich wie das Wasser zwischen die kolloidalen Tone einlagern, also keine Reaktionsprodukte bilden, und wegen ihrer wachsartigen Beschaffenheit nach der Trocknung die Satinierbarkeit verbessern. Eine Reaktion mit dem organischen Lösungsmittel, in dem die Druckfarbe gelöst oder dispergiert ist, tritt nicht ein.

Die vorliegende Erfindung bezweckt eine Verbesserung des Holdouts organischer Lösungsmittelsysteme, wie Druckfarben, Lacke und Beschichtungsmassen, auf andere Weise. Das Problem des Holdouts ist bei Tiefdruckverfahren besonders ausgeprägt, da Tiefdruckverfahren, verglichen mit anderen Druckfarben (für den Hochdruck bzw. für den Offsetdruck) eine wesentlich geringere Viskosität haben müssen. Die Erfindung ist also in erster Linie auf dem Gebiet des Tiefdruckes anwendbar, weshalb sich die nachstehenden Ausführungen vorwiegend auf dieses Gebiet beziehen. Ferner handelt es sich bei den erfindungsge-
mäß zu bedruckenden Flächengebilden aus Fasern in erster Linie um solche aus Papier, obwohl auch Vliesstoffe oder Textilien (z. B. Seiden-,

Baumwoll- und Leinenstoffe) unter Benutzung der vorliegenden Erfindung bedruckt werden können.

Der Tiefdruck gehört zu den am meisten verbreiteten Druckarten bei Massendrucksachen aller Art. Zum Einsatz kommen im wesentlichen zwei Papierarten, nämlich

1. Das hochgefüllte, satinierte, meist holzhaltige Tiefdruckpapier in Flächengewichten zwischen 40 bis etwa 80 g/m² und

2. das gestrichene, holzhaltige oder holzfreie hochsatinierte Tiefdruckpapier in Flächengewichten zwischen 45 und etwa 135 g/m².

Aus wirtschaftlichen sowie aus postalischen Gründen besteht seit Jahren die Tendenz, die Flächengewichte derartiger Papiere zu verringern. Diesem Wunsch sind insbesondere beim gestrichenen Tiefdruckpapier, aber auch beim Naturtiefdruckpapier Grenzen gesetzt.

Um einen guten Stand der Tiefdruckfarbe auf der Papieroberfläche zu haben, muß bei den gestrichenen Sorten der Strich eine Mindeststärke von etwa 6,5 bis 7 g/m² und Seite haben; bei doppelseitig gestrichenem Tiefdruckpapier resultiert hieraus bei 50 g/m² Gesamtgewicht ein Streichroh papier von etwa 36 g/m². Dies ist aus heutiger Sicht eine Untergrenze, da es nur die Fasern des Streichrohpapiers sind, die zu den physikalischen Festigkeitswerten des Druckpapiers beitragen.

Andererseits sind die ungestrichenen Naturtiefdruckpapiere weder in der Weiße noch im Glanz der erzeugbaren Drucksachen den gestrichenen Tiefdruckpapieren gleichwertig. Besonders der Verbrauch an Tiefdruckfarbe liegt größenordnungsmäßig bei etwa dem zweieinhalb- bis dreifachen des der gestrichenen Papiere, weil die Porosität und damit die Saugfähigkeit der Naturtiefdruckpapiere wesentlich größer ist. Demzufolge ist auch das Durchscheinen des Druckes auf der Rückseite (die sogenannte Druckkapazität) bei diesen Papieren bei weiterer Absenkung des Flächengewichts ein besonderes Problem.

Durch die in der vorstehend genannten EP-A 0017 793 beschriebenen Anwendung von hydratisierbaren filmbildenden kolloidalen Tönen gelang es zwar in einem gewissen Grad, die Oberfläche der ungestrichenen Naturtiefdruckpapiere etwas zu schließen und die Bedruckbarkeit zu verbessern. Die so behandelten Tiefdruckpapiere sind jedoch nicht mit den gestrichenen Tiefdruckpapieren auch nur annähernd in der Farbaufnahme vergleichbar. Eine Verwendung der in der EP-A 0017 793 beschriebenen hydratisierten filmbildenden Tone in Strichrezepturen oder als Oberflächenbeschichtung ist aber aus rheologischen Gründen unmöglich.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Oberfläche von Flächengebilden aus Fasern, insbesondere von Papier, so zu behandeln, daß die in einem organischen Lösungsmittel dispergierte oder gelöste Beschichtungsmasse oder Druckfarbe bzw. der Lack, insbesondere eine niedrigviskose Tiefdruckfarbe, so wenig wie möglich in das Papier hineinschlägt. Je weniger diese eindringen, um so geringer ist der Verbrauch und um so

schöner ist der Glanz der behandelten Fläche (Druckglanz).

Gegenstand der Erfindung ist somit in erster Linie ein Verfahren zur Verbesserung des Holdouts von Druckfarben, Lacken und Beschichtungsmassen, enthaltend organische Lösungsmittel, auf Flachengebilden aus Fasern, insbesondere auf Papier, sowie zur Verbesserung des De-Inkings der Fasern, durch Einbringen von wasserunlöslichen Substanzen in die Fasermasse oder in die Oberfläche des Fasergebildes.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man einen organophilen Komplex aus

a) einem wasserunlöslichen hydratisierten kationenaustauschfähigen filmbildenden smektitischen Schichtsilikat mit einer Ionenaustauschfähigkeit von wenigstens 50 mVal/100 g und

b) einem daran gebundenen, aus einer Oniumverbindung abgeleiteten organischen Rest

in die Fasermasse oder in die Oberfläche des Fasergebildes einbringt, wobei der organophile Komplex durch Reaktion mit dem organischen Lösungsmittel eine Sperrschicht bildet.

Der organische Rest, der in der Regel ein Molekulargewicht von weniger als 1000 hat, ist in einer Ionenbindung an das anorganische Schichtsilikat gebunden. Die Eigenschaft des anorganischen Schichtsilikats, in wäßriger Phase ein Gel zu bilden, ist offenbar wichtig, damit auch der organophile Komplex mit dem organischen Lösungsmittel reagiert und unter Gelbildung aufquillt. Da der organische Rest über eine Ionenbindung an das anorganische Schichtsilikat gebunden werden soll, hat das anorganische Schichtsilikat zweckmäßig ein hohes Ionenaustauschvermögen.

Man nimmt an, daß der organophile Komplex mit dem organischen Lösungsmittel eine mehr oder weniger starke Quellreaktion ergibt. Diese Quellreaktion ist überraschenderweise stark und auch so schnell, daß die kapillaren Kräfte des faserigen Flachengebildes oder auch eines Striches, insbesondere eines Naturpapierblattes, nicht wirksam werden. Daß möglicherweise auch eine Adsorption der Farben oder ihrer Binder an den Teilchen des organophilen Komplexes stattfindet, dürfte von untergeordneter Bedeutung sein, da das Holdout-Verhalten der behandelten Oberfläche für das reine Lösungsmittel praktisch genauso groß ist wie die für die Lösung oder Dispersion der Druckfarbe des Lackes oder der Beschichtungsmasse.

Zur Herstellung des organophilen Komplexes verwendet man beispielsweise ein vollhydratisiertes, kationenaustauschfähiges kolloidales filmbildendes smektitisches Schichtsilikat mit einer Ionenaustauschfähigkeit von 50 bis 130, vorzugsweise von 70 bis 100 mVal/100 g. Zur Erzeugung des organophilen Komplexes werden vorzugsweise mindestens 50% der austauschfähigen Kationen durch organische Reste ausgetauscht. Soll der organophile Komplex in organischer Phase weiterverarbeitet werden, wird ein Austausch der Kationen in der Nähe von 100% bevorzugt. Soll der organophile Komplex in einer wäßrigen Phase

dispergiert werden, so beträgt der Austauschgrad vorzugsweise etwa 20 bis 60%.

Als smektitisches Schichtsilikat verwendet man zur Herstellung des organophilen Komplexes vorzugsweise Montmorillonit, Hectorit, Saponit, Sauconit, Beidellit und/oder Nontronit.

Für praktische Zwecke verwendet man als smektitisches Schichtsilikat im allgemeinen Bentonit, der als mineralische Substanz mit unterschiedlichen austauschfähigen Kationen (Na, Ca, Mg) zur Verfügung steht und dessen Hauptbestandteil Montmorillonit ist.

Es ist aus der Literaturstelle «Das Papier», 35. Jahrgang, Heft 9, Seiten 407 und 416 (1981) bekannt, Kaolin mit kationischen Polymeren zu behandeln, um den Füllstoffgehalt bei gleicher Festigkeit im Papier zu erhöhen. Der Kaolin hat jedoch für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ein zu geringes Ionenaustauschvermögen. Außerdem ist Kaolin in wäßriger Phase nicht filmbildend und nicht zu einem Gel hydratisierbar.

Bei den organophilen Komplexen handelt es sich vorzugsweise um Reaktionsprodukte des anorganischen Schichtsilikats mit einer organischen Ammoniumverbindung, vorzugsweise einer quaternären Ammoniumverbindung; statt der quaternären Ammoniumverbindung können für die Umsetzung mit dem anorganischen Schichtsilikat auch andere organische Verbindungen mit einem quaternären Oniumion, z. B. quaternäre Phosphoniumverbindungen, verwendet werden. Weitere brauchbare organophile Komplexe sind auch die teilumgesetzten Komplexe der anorganischen Schichtsilikate mit quaternären Oniumverbindungen.

Während bei voller Ausnützung der reaktionsfähigen Valenzen der organophile Komplex zur Flockung neigt, können organophile Komplexe mit teilumgesetzten anorganischen Schichtsilikaten, besonders in wäßrigen Dispersionen oft noch kolloidale Lösungen sein. Natürlich regiert nur der umgesetzte Anteil mit den organischen Lösungsmitteln der Druckfarbe, des Lackes oder der Beschichtungsmasse.

Da aber die Feinverteilung in einem Papierblatt oder in seiner Oberfläche für das erfindungsgemäße Verfahren von Bedeutung ist, um auch im Mikrobereich die kapillaren Saugkräfte aufzuheben, liegt eine bevorzugte Anwendung bei allen wäßrigen Systemen in der Teilumsetzung, was in der Konsequenz zu einem höheren Eintrag oder Auftrag führt.

Man kann wahrscheinlich davon ausgehen, daß der geeignete organophile Komplex nach dem Trocknen integraler Bestandteil der Tiefdruckfarbe bzw. der Beschichtungsmasse oder des Lackes wird. Dies ist für das sogenannten De-Inken von Bedeutung, da sich hierbei der organophile Komplex zusammen mit der Farbe, dem Lack oder der Beschichtungsmasse von der Faser trennt.

Die Benetzbarkeit der Druckfarben, insbesondere Tiefdruckfarben, wird durch den oleophilen Charakter der nach außen weisenden organischen Reste des organophilen Komplexes günstig beeinflusst.

Als organisches Lösungsmittel eignen sich erfindungsgemäß alle zum Auflösen oder Dispergieren von Druckfarben, Lacken, Beschichtungsmassen oder Klebmassen verwendeten Lösungsmittel. Vorzugsweise verwendet man bei Tiefdruckfarben ein organisches Lösungsmittel aus der Gruppe Toluol, Xylol oder Benzin, gegebenenfalls im Gemisch mit höhersiedenden Komponenten. Derartige Komponenten sind in der Drucktechnik üblich und dienen zur Beeinflussung des Abdampfverhaltens beim Trocknen der Druckfarbe. Bei lackartigen Beschichtungsmassen verwendet man die üblichen Lacklösungsmittel wie Ester, Aceton, Alkohole usw.

Die Erfindung ist auch zur Verbesserung des Holdouts von Haftkleber-Beschichtungsmassen anwendbar. Diese Beschichtungsmassen enthalten klebrige Harze, wie Polyacrylate und Polyisobutylen, die zum Teil mit Weichmachern vermischt sind. Bevorzugte Lösungsmittel für derartige Beschichtungsmassen sind solche auf Kohlenwasserstoffbasis, wie Benzin.

Da die organophilen Komplexe in organischen Lösungsmitteln quellen und/oder in kolloidalen Dispersionen vorliegen, kann man im allgemeinen nur begrenzte Feststoffgehalte bis zu 10 Gew.-% erreichen. Vorzugsweise liegt der reaktive organophile Komplex in Form einer 1,5- bis 10%igen Dispersion vor. Die Dispersionen der erfindungsgemäßen reaktiven organophilen Komplexe in organischen Lösungsmitteln sind stark thixotrop, was für das Auftragen, z.B. in einem Tiefdruckwerk, mit einer Rasterwalze günstig ist.

Der organophile Komplex kann entweder in die Fasermasse oder in die Oberfläche des Fasergebildes eingebracht werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann, insbesondere zur Herstellung von satinierten Papieren, in einer solchen Weise angewendet werden, daß der reaktive organophile Komplex vor der Erzeugung des Flächengebildes in wäßriger Dispersion in die suspendierte Fasermasse eingebracht wird, und zwar mit den oder ohne die Füllstoffe.

Eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man den organophilen Komplex vor der Erzeugung des Flächengebildes in situ in der Fasermasse durch Umsetzung des anorganischen Schichtsilikats mit der organischen Verbindung erzeugt. Auch bei dieser Umsetzung, z.B. mit einer quaternären Ammoniumverbindung, kann statt der Fasermasse (Pulpe) auch die Füllstoffsuspension vorgelegt sein, oder es liegen Fasern und Füllstoff bereits als Gesamtstoff vor.

Der Vorteil der Erzeugung in situ, z.B. in der Papierfabrik, liegt besonders darin, daß die Papiermaschine als Trockner auch für den organophilen Komplex wirkt, also Energie gespart wird.

Wenn die beiden vorstehend angegebenen Verfahrensvarianten in der Papierfabrik durchgeführt werden, können die üblichen Füllstoffe teilweise durch den organophilen Komplex ersetzt werden. Es können auch die üblichen Retentionsmittel und weitere Zusätze, wie Farben, verwendet werden.

Eine Verfahrensvariante, die insbesondere zur Herstellung von gestrichenen, hochsatinieren Papieren geeignet ist, ist dadurch gekennzeichnet, daß man den reaktiven organophilen Komplex, gegebenenfalls mit einem Bindemittel, einem Tensid und/oder einem inerten Streichpigment, in wäßriger Suspension in oder auf die Oberfläche des Flächengebildes bringt. Als inerte Streichpigmente können beispielsweise die üblichen Weißpigmente, welche die Opazität verbessern, verwendet werden.

Wenn von einem Strich oder einer Oberflächenpräparation kein Beitrag zur Opazität eines Papierblattes erwartet wird, sondern wenn nur die Druckopazität im Vordergrund des Interesses steht und damit der Druckfarbenverbrauch und der Glanz des Druckes, so kann man nach einer Variante dieses Verfahrens den organophilen Komplex in situ in der Oberfläche des Flächengebildes erzeugen, indem man das anorganische Schichtsilikat in Form einer wäßrigen kolloidalen Dispersion, die gegebenenfalls Bindemittel, Tenside und/oder Streichpigmente enthält, in die Oberfläche einbringt und anschließend mit der organischen Verbindung umsetzt. Dies ist z.B. in allen denjenigen Streichmaschinen möglich, die je Seite zwei Streicheinrichtungen haben, was heute üblich ist. Besonders geeignet sind auch Maschinen mit zwei Leimpresen. Dabei wird z.B. in der ersten Leimpresse ein filmbildender hydratisierter hochquellfähiger Bentonit aufgegeben. Ein eigener Binder ist nicht erforderlich. In der zweiten Leimpresse wird dann die verdünnte Lösung einer quaternären Ammoniumverbindung aufgetragen.

Eine weitere Möglichkeit, die nur eine Leimpresse oder eine ähnliche Auftragseinrichtung erfordert, besteht darin, daß man das anorganische Schichtsilikat in Form einer wäßrigen kolloidalen Dispersion, die gegebenenfalls Bindemittel, Tenside und/oder Pigmente enthält, in die Fasermasse einbringt und anschließend nur in der Oberfläche mit der organischen Verbindung umsetzt, um den organophilen Komplex zu erhalten. In diesem Fall setzt man vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-% des hydratisierten anorganischen filmbildenden Schichtsilikats, bezogen auf den Gesamtstoff in der Papiermasse, zu.

Anstatt den organophilen Komplex in situ in der Oberfläche zu erzeugen, kann man ihn auch durch Umsetzung des anorganischen Schichtsilikats mit der organischen Verbindung in Gegenwart von Bindemitteln, Tensiden und/oder Streichpigmenten erzeugen und das Umsetzungsprodukt als Streichmasse in oder auf die Oberfläche des Fasermaterials bringen.

Alle diese Verfahrensvarianten zur Herstellung von gestrichenen Papieren werden in der Papierfabrik durchgeführt.

Eine weitere Verfahrensvariante ist dadurch gekennzeichnet, daß man den reaktiven organophilen Komplex gegebenenfalls mit einem Bindemittel und/oder einem inerten Streichpigment, z.B. einem die Opazität erhöhenden Pigment, in einem organischen Lösungsmittel als Vorpräparation mittels einer Lösungsmittel-Streichmaschine oder

eine Druckmaschine in oder auf die Oberfläche des Flächengebildes bringt, worauf man nach einer Zwischentrocknung die Druckfarbe(n), den Lack bzw. die Beschichtungsmasse aufbringt.

Das Aufbringen des erfindungsgemäßen reaktiven organophilen Komplexes aus der organischen Lösung oder Dispersion kann grundsätzlich auf einen sogenannten Solvent-Coater bei hohen Geschwindigkeiten und in den Breiten moderner Papiermaschinen (etwa 7 bis 8 Meter erfolgen).

Der Vorteil solcher Lösungsmittelstreichmaschinen liegt unter anderem darin, daß bezüglich des Strichauftrages sowie der Zumischung eventuell opazifizierender Pigmente jeder Freiheitsgrad besteht.

Da bei den Druckern im Rollentiefdruck in vielen Fällen im ersten Druckwerk keine Farbe läuft, sondern das Papier nur «vorgestreckt» wird, da weiterhin in manchen Großdruckereien pro Seite 4, 5 oder 6 Druckwerke vorgesehen sind, die nicht in allen Fällen zum Einsatz kommen, z. B. bei Werbe-drucksachen, kann das erfindungsgemäße Verfahren mit Vorteil auch in der Druckerei durchgeführt werden.

Ein Druckwerk, z. B. ein einfaches Rastertiefdruckwerk, kann also bei der vorstehend beschriebenen Verfahrensvariante dazu verwendet werden, um einen unsichtbaren Vordruck des organophilen Komplexes herzustellen, der wie üblich zwischengetrocknet wird, bevor der eigentliche Tiefdruck beginnt.

Die Kosten für die Tiefdruckerei liegen in bescheidenen Grenzen, wenn, wie üblich, das Lösungsmittel zu 92 bis 96% zurückgewonnen wird. Da erfindungsgemäß das organische Dispergiermittel für den organophilen Komplex dasselbe ist wie für das Lösungsmittel für die nachfolgenden Druckfarben, macht die gemeinsame Rückgewinnung keine Probleme. Das Vorstreckwerk, also das hier zum Einsatz kommende erste Druckwerk, kann seine Funktion als solches beibehalten, denn der Vordruck mit dem reaktiven organophilen Komplex kann vollflächig und ohne Passerhaltung gedruckt werden.

Bei dieser Verfahrensvariante ist es auch möglich, den organophilen Komplex nur partiell in die Oberfläche des Flächengebildes einzubringen. An diesen Stellen erscheint die Druckfarbe glänzend, während sie an den anderen Stellen, die in der Oberfläche keinen organophilen Komplex enthalten, wegschlägt und deshalb matt erscheint.

Im allgemeinen kann man als Dispergiermittel für den reaktiven organophilen Komplex und die Druckfarbe(n) bzw. den Lack oder die Beschichtungsmasse gleiche oder gleichartige organische Lösungsmittel verwenden.

Eine Masse zur Durchführung der vorstehend beschriebenen Verfahrensvarianten wird auf die Oberfläche des Fasergebildes aufgebracht. Diese Masse ist dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form einer Dispersion eines reaktiven organophilen Komplexes in einem wäßrigen oder organischen Medium vorliegt.

Vorzugsweise liegt der reaktive organophile Komplex in Form einer 1,5- bis 10%igen Disper-

sion vor, insbesondere in einem organischen Lösungsmittel, wie Toluol oder Xylol. In einem wäßrigen Medium liegt der reaktive organophile Komplex vorzugsweise in einer 2- bis 20%igen Dispersion vor.

Gegenstand der Erfindung sind ferner Flächengebilde aus Fasern, insbesondere Papier, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie in der Oberfläche und oder in der Fasermasse einen reagierenden organophilen Komplex enthalten, der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist.

Wenn sich der organophile Komplex in der Oberfläche der erfindungsgemäßen Flächengebilde befindet, so liegt er vorzugsweise feinverteilt in einer Menge von 0,1 bis 3, vorzugsweise von 0,2 bis 0,8 g/m² und Seite vor. Wenn er sich in der Fasermasse befindet, so liegt er vorzugsweise in einer Menge von etwa 1,5 bis 12 Gew.-% vor.

Die Erfindung kann außerdem z. B. zur Herstellung von Zinkoxidpapieren angewendet werden. Bei diesen Papieren wird ein Toluollack, der mit photohalbleitendem Zinkoxid und nichtleitenden Bindern gefüllt ist, auf die Oberfläche eines leitfähigen Rohpapiers aufgestrichen. Die Leitfähigkeit des Rohpapiers wird dadurch gewonnen, daß ein leitfähiges Polymer (conductive polymer) der Leimpresenpräparation aus Stärkeäthern oder -estern oder aus Polyvinylalkohol zugesetzt wird. Der Toluollack verhält sich analog wie eine Druckfarbe. Wegen der Sperrwirkung des reaktiven organophilen Komplexes in der Fasermasse bzw. in der Oberfläche des Fasergebildes wird der mit Zinkoxid gefüllte Toluollack daran gehindert, in die Fasermasse einzudringen.

Bisher war es nur durch großen Aufwand, teilweise doppelte Leimpresenbeschichtung, teilweise Vorstreichen mit dem leitfähigen Polymer und dem kolloidalen Binder, möglich, einen Hold-out für Toluol, der lochfrei ist, zu erzielen. Durch Zusatz des reaktiven organophilen Schichtsilikats in die Leimpresenpräparation und oder in den Vorstrich ist es möglich, für die nachfolgende Beschichtung eine punktfreie Toluoldichte zu erreichen.

An allen den Stellen, an denen das leitfähige Rohpapier eine Fehlstelle hat, d. h. Toluol aufsaugt, tritt in der Oberfläche des Zinkoxidpapiers eine Fehlstelle in der Bildwiedergabe ein. Durch die erfindungsgemäße Mitverwendung der reaktiven organophilen Schichtsilikate können diese Fehlstellen ausgeschaltet werden.

Die vorliegende Erfindung kann auch angewendet werden, um das Eindringen von Lacken, wie Nitrolack, Zaponlack, Kunststofflack, Spirituslack usw., in Fasergebilde zu verhindern. Beispielsweise werden Etikettenpapiere nach dem Druck mit einem sogenannten Etikettenschutzlack überlackiert, damit die Etiketten auf den Flaschen scheuerfest und nicht durch Aufnahme von Feuchtigkeit unansehnlich werden.

Damit ein Etikettenpapier lackierfähig wird, muß es meist einseitig gestrichen sein. Sogenannte Naturetikettenpapiere lassen sich nicht lackieren, da der Lack nicht auf der Oberfläche bleibt, sondern in das Fasermaterial eindringt.

Durch die erfindungsgemäße reaktive Sperrschicht aus dem organophilen Komplex wird ein Eindringen des Etikettenlacks in das Fasermaterial vermieden.

Zusätzlich sei bemerkt, daß durch die Vorbeschichtung einer Papieroberfläche oder eines anderen flächenförmigen Fasergebildes mit den spontan reagierenden organophilen komplexen Materialien bedruckbar, insbesondere lackierbar und aus organischer Lösung beschichtbar gemacht werden können, bei denen dies bisher praktisch nicht mehr möglich war. Hierzu gehören neben den Vliesstoffen die einfachen holzhaltigen und holzfreien Naturpapiere, und zwar auch diejenigen, die nicht oder kaum gefüllt sind und die nicht satiniert wurden.

Unter diesem Aspekt ist die Erfindung insbesondere für Karton wichtig, wo, ob gestrichen oder nicht, jede Satinage und jede Glättung in einem Glättwerk zu einem unerwünschten Volumenverlust und damit Steifigkeitsverlust führt.

Die Erfindung ist ferner für die Herstellung von Haftetiketten geeignet.

Haftklebebeschichtungen erfolgen in den meisten Fällen aus einer organischen Lösung der Klebstoffe. Dabei spielt das Einschlagverhalten der Klebebeschichtungsmassen in das Papier eine große Rolle. Sie sollen nämlich so wenig wie möglich in das Papier hineinschlagen. Bisher hat man in solchen Fällen mit teuren Leimpresenpräparationen, wie z. B. Casein oder Polyvinylalkohol, versucht, den Holdout zu verbessern. Auch hier führt eine Beschichtung mit dem reaktiven organophilen Komplex nicht nur zu einer Verminderung des Haftkleberauftrages, sondern ermöglicht auch den Einsatz bisher wenig oder ungeeigneter Flächengebilde, wie Vliesstoffe oder Textilien. Diese Materialien können erfindungsgemäß auch bedruckbar gemacht werden.

Wenn in den organophilen Komplexen quaternäre Ammoniumverbindungen enthalten sind, so beeinflussen diese die elektrischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Flächengebilde, z. B. den Oberflächen- oder Durchgangswiderstand. Diese Werte spielen eine Rolle für die Bedruckbarkeit. Durch die erfindungsgemäße Modifizierung werden die Oberflächen- und Durchgangswiderstände reduziert und dadurch Störungen, die durch elektrostatische Aufladungen bedingt sind, ausgeschaltet.

Die Erfindung ist durch die nachstehenden Beispiele in nicht einschränkender Weise erläutert.

Beispiel 1:

Ein halbgebleichter Nadelsulfatzellstoff wird in einem Pulper bei einer Stoffdichte von 5% und bei einem pH-Wert von 7 bis 7,8 zerfasert und anschließend in einem Mahlgerät (Refiner) auf einen Mahlgrad von 26° SR (Schopper-Riegler) gebracht.

In einer Stoffmischzentrale wird dieser Zellstoff im Verhältnis 25:75 mit einem splitterfreien Holzschnitzschliff von einem Mahlgrad von 78° SR gemischt. Eine getrennt hergestellte Kaolin-Slurry von 40% bei einem pH-Wert von 7 bis 7,8 wird dem Fasermisch im Verhältnis 70 Teile Fasern zu 30 Teile

Kaolin (alles lufttrocken gerechnet) zugemischt. Diesem Gesamtstoff wird eine Slurry von 3,5% Feststoff eines vorgequollenen Natriumbentonits mit einem Ionentauschervermögen von 90 mVal/100g zugemischt, bis, bezogen auf Fasern und Füllstoff, 4 Gew.-% des Bentonits eingetragen sind. Das Ganze wird etwa 10 min gut gemischt. Darauf wird eine 4%ige wäßrige Lösung von Dimethyl-Benzyl-Alkyl-(C₁₂-C₂₂)-Ammoniumchlorid in einer für den vollständigen Ionenaustausch äquimolaren Menge zugemischt.

Nach einer Mischzeit von 15 min wird aus diesem Stoff nach Verdünnung auf 0,6% auf einer Papiermaschine Papier mit einem Flächengewicht von 40 g/m² erzeugt und bei der Trocknung auf eine Restfeuchte von 8,5 Gew.-% herausgefahren. Danach wird das Papier auf einem Superkalander satiniert. Es hat eine Bekk-Glätte von 900 s bei einer Dichte von 1,10 g/cm³. Es enthält etwa 5 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtstoffeintrag, reaktiven organophilen Bentonit. Es hat einen Toluol-Holdout (gemessen nach der Auftropfmethode, mit 0,05 ml Toluol, das mit Ceresrot angefarbt ist) von 65 s, verglichen mit 36 s bei einem ansonsten gleichen Papier ohne den organophilen Bentonit. Der organophile Bentonit haftet gut an den Fasern und Füllstoffen.

Die geringe Menge von NaCl stört im Abwasser nicht.

Beispiel 2

Ein handelsüblicher, mit quaternären Ammoniumionen belegter organophiler Bentonit (Tixogel VZ[®] der Fa. Süd-Chemie AG) wird in einem Schnellmischer mit hohen Scherkräften als Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 20 Gew.-% in Gegenwart eines nichtionogenen Tensids von Nonylphenoethoxylattyp 15 min geschert. Diese Dispersion wird den wie nach Beispiel 1 hergestellten Fasern zugemischt und dann die Kaolinslurry dazugegeben, und zwar in einer Menge, daß, bezogen auf den Gesamtstoff, 6 Gew.-% des reaktiven organophilen Tons im Gesamtstoff sind. Das auf konventionelle Weise nach Verdünnung, Einstellen des pH-Wertes auf 5,8 hergestellte Blatt von 60 g/m² hat einen Gehalt von 5,5 bis 6 Gew.-% des organophilen Tons. Nach der Satinage mit geheizten Stahlwalzen bei 90°C hat es eine Glätte von 1300 Bekk.-s und einen Toluol-Holdout von 50 s.

Beispiel 3

Ein holzhaltiges Streichrohpapier mit 55 Gew.-% Anteil an halbgebleichtem Nadelsulfatzellstoff und 45 Gew.-% Anteil an Holzschnitzschliff und einem Flächengewicht von 38 g/m² wird mit einer Streichmasse folgender Zusammensetzung gestrichen:

96 Teile Streichkaolin

4 Teile feindispersierter reaktiver organophiler Bentonit in Form einer 20 gew.-%igen wäßrigen Dispersion nach Beispiel 2

Diese Bestandteile werden in einem Caddy-Mischer intensiv gemischt. Anschließend werden 4,5 Teile einer Kunststoffdispersion aus einem Copo-

lymer von Styrol und Acrylsäure als Tiefdruckbin-
der sowie zusätzlich 1,5 Teile eines vollverseiften
mittelviskosen Polyvinylalkohols zugegeben. Der
ph-Wert wird auf 8,5 eingestellt. Der Feststoffge-
halt der Streichmasse wird auf 50 Gew.-% ein-
gestellt.

Nach dem Strich von je 7 g/m² und Seite wird
ein gestrichenes Tiefdruckpapier erzeugt, das
nach der Satinage eine Bekk-Glätte von 1500 bis
1600 s und einen Toluol-Holdout von 65 s hat. Ein
vergleichbares gestrichenes Tiefdruckpapier hat
einen Toluol-Holdout von 40 s.

Beispiel 4

Gemäß Beispiel 1 wird ein holzhaltiges, kaolin-
gefülltes satiniertes Naturtiefdruckpapier ohne
Bentonit oder quaternäre Ammoniumverbindung
in der Masse hergestellt. In einer Streichmaschine
mit zwei Streichköpfen je Seite und jeweiliger
Zwischentrocknung wird im ersten und im dritten
Streichwerk eine 5%ige Slurry eines handelsübli-
chen Bentonits, dessen austauschfähige Kationen
zu 40% aus Na- und zu 60% aus Ca-Kationen
bestehen, aufgetragen. Der Auftrag beträgt etwa
1,5 g/m² und Seite.

In den Streichwerken 2 und 4 wird nach Zwi-
schentrocknung eine 4%ige Lösung der quaternä-
ren Ammoniumverbindung von Beispiel 1 in der
dort angegebenen Relation aufgetragen. Diese Lö-
sung reagiert durch Ionenaustausch in der Ober-
fläche mit dem vorgelegten Bentonit unter Bil-
dung des reaktiven organophilen Komplexes. Da
sowohl der hydratisierte Bentonit filmbildend ist
und auch der reaktive organophile Komplex einen
wenn auch schwach haftenden Film bildet, ist die
Mitverwendung kolloidaler und/oder disperser
Binder nicht erforderlich.

Beispiel 5

Ein holzhaltiges hochgefülltes Papier, das ge-
mäß der EU-PS 0017793 mit einem filmbildenden
kolloidalen Bentonit, dessen Natrium-Magne-
sium-Atomverhältnis 60:40 betrug, gefertigt wur-
de und, bezogen auf das Papier 2,5 Gew.-% des
filmbildenden Bentonits enthält, wird am Ende der
Trockenpartie einer Papiermaschine mittels einer
konventionellen Leimpresse mit der verdünnten
3%igen wäßrigen Lösung der quaternären Am-
moniumverbindung von Beispiel 1 behandelt. Da
auf jeden Fall Fasern und Füllstoffe dieses Papiers
einen wenn auch dünnen Überzug von filmbilden-
dem Bentonit tragen, tritt dieser mit der quaternä-
ren Ammoniumverbindung in Ionenaustausch
und führt dazu, daß besonders in der Oberfläche
nach erneutem Trocknen der erfindungsgemäße
reaktive organophile Komplex vorliegt. Das dabei
entstandene Natrium- und Magnesiumchlorid
stört nicht.

Beispiel 6

In vielen Fabriken, die sich mit dem Veredeln
von Papier beschäftigen, stehen sogenannte Sol-
vent-Coater. Es sind dies Streichmaschinen, die
als Lösungs- oder Dispergiermittel statt Wasser
verschiedene organische Lösungsmittel verwen-

den und diese meist aus der Abluft wiederge-
winnen.

Ein holzhaltiges Naturtiefdruckpapier mit einem
Flächengewicht von 40 g/m² hat einen Füllstoffge-
halt von 18 Gew.-%. Seine Opazität und seine
Druckkapazität sind unbefriedigend.

Ein handelsüblicher, mit quaternären Ammo-
niumionen belegter Bentonit (Tixogel VPTM der Fa.
Süd-Chemie AG) wird in Form einer Dispersion
mit einem Feststoffgehalt von 3,5 Gew.-% in ei-
nem Lösungsmittelgemisch aus 99 Gew.-Teilen
Toluol und 1 Gewichtsteil Ethanol 10 min in einem
stark scherenden Schnellmischer dispergiert. Die-
se Dispersion wird mittels eines Reverse-Roll-Coa-
ters beidseitig auf das Papier aufgetragen, so daß
je Seite 0,5 g/m² Auftrag (lufttrocken gerechnet)
resultieren.

Während das nicht gestrichene Papier einen To-
luol-Holdout von 5 s hat, hat das so vorbehandelte
Papier einen Toluol-Holdout von 60 s. Der Druck
mit einer schwarzen Tiefdruckfarbe zeigt fast kein
Durchscheinen auf der Rückseite und einen erhöh-
ten Druckglanz.

Beispiel 7

In einer Tiefdruckmaschine bestehen pro Seite
vier Druckwerke. Es soll aber nur ein Dreifarben-
tiefdruck gedruckt werden. Üblicherweise läßt
man das erste Druckwerk ohne Farbe mitlaufen,
um die Papierbahn vorzustrecken.

In diesem ersten Druckwerk wird mittels einer
Rasterwalze mit einem 70er Raster und einer Gra-
vurtiefe von 65 µm eine farblose Vordruckfarbe
vollflächig und ohne Rücksicht auf Passerhaltig-
keit mit einer 3 Gew.-%igen kolloidalen Disper-
sion in Toluol, hergestellt analog Beispiel 6, vor-
gedruckt. Dieser Vordruck bringt nach der übli-
chen Trocknung einen Auftrag von 0,3 g/m² auf
das zu bedruckende Papier auf. Während bei ei-
nem wenig gefüllten holzhaltigen Naturpapier die
Wegschlagzeit für angefärbte Toluollösungen et-
wa 6 s beträgt, ergibt sie auf dem «vorgedruckten»
Papier bei einer Beschichtung von 0,3 g/m² einen
Wert von 70 s. Eine weitere Erhöhung des Auftra-
ges des reaktiven organophilen Komplexes aus
der Toluollösung, z. B. 0,6 g/m² ergibt keinen höhe-
ren Wert und auch keinen schärferen Stand des
angefärbten Toluoltropfens, da bei einem Auftrag
von nur 0,3 g/m² bereits eine volle Versiegelung
des Druckpapiers gegen Toluol eingetreten ist.

Beispiel 8

Da die Verbesserung des Holdouts für lösungs-
mittelhaltige Druckfarben mit einer Erhöhung des
Glanzes der Druckfarbe auf ihrem maximalen
Wert verbunden ist, ergibt sich die Möglichkeit, im
ersten Druckwerk partiell bedruckte Flächen mit
der 3 gew.-%igen kolloidalen Dispersion in Toluol
gemäß Beispiel 7 zu erhalten. Alle nachfolgenden
Drucke, die auf nicht vorbehandelte Flächenteile
treffen, schlagen weg und ergeben einen matten
Druck.

Alle Tiefdruckfarben, die auf die vorbehandelten
Flächenteile treffen, bleiben auf der Druckoberflä-
che stehen und entwickeln ihren maximal mögli-

chen Druckglanz. Man kann so z. B. in einer Werbetrucksache den anzupreisenden Artikel hochglanzend auf einem matten Fond herausstellen.

Betont sei nochmals zu den Beispielen 7 und 8, daß beim Vordrucken einer kolloidalen Dispersion des reaktiven organophilen Komplexes ein Bindemittel deswegen nicht notwendig ist, weil die Filmbildungsfähigkeit dieser Produkte groß genug ist, um eine ausreichende Haftung zu gewährleisten.

In all den Fällen, in denen eine oder mehrere weitere Druckfarben ebenfalls mit Toluol auf den Vordruck gedruckt werden, muß man annehmen, daß dieser Vordruck integraler Bestandteil des gesamten Druckes wird.

Beispiel 9

Ein holzfreies Etikettenpapier wird aus 60 Gewichtsteilen hochgebleichtem Nadelsulfatzellstoff mit einem Mahlgrad von 30°SR und 40 Gewichtsteilen gebleichtem Birkensulfatzellstoff mit einem Mahlgrad von 45°SR hergestellt. Zur Verbesserung der Opazität werden 10 Gewichtsteile Kaolin, 5 Gewichtsteile TiO₂ und 5 Gewichtsteile Aluminiumhydroxid zugegeben. Das Papier wird mit 2,5 Gewichtsteilen Harzleim unter Zusatz eines Melamin-Formaldehydharzes zur Verbesserung der Naßfestigkeit bei einem pH-Wert von 4,6 als einseitig glattes Papier herausgefahren und am Ende der Trockenpartie auf 136°C erhitzt, um die Vernetzung des Melamin-Formaldehydharzes sicherzustellen. Dieses Etikettenpapier soll nach dem Druck mit einem Scheuerschutzlack überzogen werden.

Der Etikettendruck wird im Tiefdruck durchgeführt, wobei im ersten Tiefdruckwerk eine Dispersion des reaktiven organophilen Komplexes gemäß Beispiel 6 in Toluol vorgedruckt wird. Nach dem graphischen Druck wird der Etikettenschutzlack als Nitrolack aufgebracht. Er dringt in das erfindungsgemäß behandelte Naturdruckpapier nicht ein, obwohl dieses nicht gestrichen ist.

Es empfiehlt sich, in allen Fällen der Beispiele 7, 8 und 9 dasselbe organische Lösungsmittel zu verwenden, gegebenenfalls auch mit Beimischungen von Hochsiedern, damit das aus einer Lösungsmittelrückgewinnungsanlage erhaltene Kondensat gleichmäßig wiederverwendet werden kann.

Beispiel 10

Ein nicht gestrichener Chromoersatz-Karton mit einem Flächengewicht von 300 g/m² wurde mit einer Dispersion gemäß Beispiel 6 im Tiefdruck bedruckt, wobei der getrocknete Auftrag nur 0,2 g/m² betrug. Auf dem so vorbehandelten Karton bleibt ein Nitrolack, der sonst weggeschlagen würde, glänzend stehen.

Beispiel 11

Ein Vliesstoff aus 80% Polyesterfaser und 20% gebleichtem Nadelsulfatzellstoff als Dispergierfaser wird mit einer Kunststoffdispersion von Polyacrylsaurester imprägniert, nachdem er auf einer

Steilsiebmaschine in wäßriger Suspension hergestellt worden war.

Dieser Vliesstoff soll für einen textilen Siebdruck vorbereitet werden. Die Siebdruckfarben sind ähnlich wie die Tiefdruckfarben niedrigviskos und enthalten als Lösungsmittel Toluol.

In einer konventionellen Streichmaschine für organische Lösungsmittel wird eine 3,5 gew.-%ige Suspension des organophilen Komplexes nach Beispiel 6, die mit weiteren 5 Gew.-% eines feinen Calciumcarbonats verschnitten ist und einen Polyvinylacetat-Zusatz von 2 Gew.-% enthält, aufgestrichen. Dabei empfiehlt es sich, die Rakelstreichverfahren zu wählen, damit die großen Poren des Vliesstoffes sich schließen.

Während eine toluolhaltige Siebdruckfarbe bei einem unbehandelten Vliesstoff einen Toluol-Holdout von 10 bis etwa 15 s hat, wird der Holdout durch den Strich auf etwa 40 s verbessert. Der erzielbare Druckglanz wird erhöht und der Verbrauch an Siebdruckfarbe wird vermindert.

Beispiel 12

Einer Suspension von gebleichtem Nadelsulfatzellstoff von 4,5 Gew.-% Stoffdichte und einem Mahlgrad von 23°SR wird eine ausgequollene Na-Mg-Bentonit-Slurry mit 5 gew.-% Feststoff zuge-mischt bis, auf den Zellstoff bezogen, ein 10 gew.-%iger Anteil erreicht ist.

Dann wird ein gebleichter Birkensulfatzellstoff von ebenfalls 4,5 Gew.-% Stoffdichte mit einem Mahlgrad von 40°SR dazugemischt, und zwar im Verhältnis 1:2 Nadelzellstoff zu Birkenzellstoff. Der Gehalt an Na-Mg-Bentonit beträgt nunmehr, auf Gesamtfasern berechnet, 3,3 Gew.-%.

In einem getrennten Lösungsgefäß wird eine 3 gew.-%ige Lösung der quaternären Ammoniumverbindung gemäß Beispiel 1 hergestellt.

Diese Lösung wird in einer Menge, die zum Austausch von 30% der austauschfähigen Kationen ausreicht, unter intensiver Vermischung der Faser-Bentonit-Mischung zugerührt. Das so nach Standardmethoden erzeugte holzfreie Papier hat bei 80 g/m² eine Bekk-Glätte von 1100 s, eine Dichte von 1,35 g/cm³ und einen Toluol-Holdout nach der Tropfenmethode (mit Ceresrot gefärbtes Toluol) von 15 s gegenüber 3 s bei nichtbehandeltem Papier.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung des Holdouts von Druckfarben, Lacken und Beschichtungsmassen, enthaltend organische Lösungsmittel, auf Flächengebilden aus Fasern, insbesondere auf Papier, sowie zur Verbesserung des De-Inkings der Fasern, durch Einbringen von wasserunlöslichen Substanzen in die Fasermasse oder in die Oberfläche des Fasergebildes, dadurch gekennzeichnet, daß man einen organophilen Komplex aus

a) einem wasserunlöslichen hydratisierten kationenaustauschfähigen filmbildenden smektitischen Schichtsilikat mit einer Ionenaustauschfähigkeit von wenigstens 50 mVal/100 g und

b) einem daran gebundenen, aus einer Oniumverbindung abgeleiteten organischen Rest

in die Fasermasse oder in die Oberfläche des Fasergebildes einbringt, wobei der organophile Komplex durch Reaktion mit dem organischen Lösungsmittel eine Sperrschicht bildet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein anionisches Schichtsilikat mit einer Ionenaustauschfähigkeit von 50 bis 130 mVal/100g verwendet und zur Erzeugung des organophilen Komplexes mindestens 20% der austauschfähigen Kationen durch organische Reste austauscht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung des organophilen Komplexes Montmorillonit, Hectorit, Saponit, Sauconit, Beidellit und/oder Nontronit verwendet.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das anorganische Schichtsilikat mit einer organischen Ammoniumverbindung, vorzugsweise einer quaternären Ammoniumverbindung, umsetzt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man ein organisches Lösungsmittel aus der Gruppe der Lacklösungsmittel bzw. aus der Gruppe der Lösungsmittel für Druckfarben verwendet.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den reaktiven organophilen Komplex vor der Erzeugung des Flächengebildes in wäßriger Dispersion in die suspendierte Fasermasse einbringt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den reaktiven organophilen Komplex vor der Erzeugung des Flächengebildes in situ in der Fasermasse durch Umsetzung des anorganischen Schichtsilikats mit der organischen Verbindung erzeugt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den reaktiven organophilen Komplex, gegebenenfalls mit einem Bindemittel, einem Tensid und/oder einem inerten Streichpigment, in wäßriger Suspension in oder auf die Oberfläche des Flächengebildes bringt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den reaktiven organophilen Komplex in situ in der Oberfläche des Flächengebildes erzeugt, indem man das anorganische Schichtsilikat in Form einer wäßrigen kolloidalen Dispersion, die gegebenenfalls Bindemittel, Tenside und/oder Streichpigmente enthält, in oder auf die Oberfläche bringt und anschließend mit der organischen Verbindung umsetzt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den organophilen Komplex in situ in der Oberfläche des Flächengebildes erzeugt, indem man das anorganische Schichtsilikat in Form einer wäßrigen kolloidalen Dispersion, die gegebenenfalls Bindemittel, Tenside und/oder Pigmente enthält, in die Fasermasse einbringt und anschließend in der Oberfläche mit der organischen Verbindung umsetzt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den reaktiven

organophilen Komplex durch Umsetzung des anorganischen Schichtsilikats mit der organischen Verbindung in Gegenwart von Bindemitteln, Tensiden und oder Streichpigmenten erzeugt und das Umsetzungsprodukt als Streichmasse in oder auf die Oberfläche des Fasermaterials bringt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den reaktiven organophilen Komplex gegebenenfalls mit einem Bindemittel und/oder einem inerten Streichpigment, in einem organischen Lösungsmittel als Vorpräparation mittels einer Lösungsmittel-Streichmaschine oder einer Druckmaschine in oder auf die Oberfläche des Flächengebildes bringt, worauf man nach einer Zwischentrocknung die Druckfarbe(n), den Lack bzw. die Beschichtungsmasse aufbringt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Dispergiermittel für den reaktiven organophilen Komplex und die Druckfarbe(n) bzw. den Lack oder die Beschichtungsmasse gleiche oder gleichartige organische Lösungsmittel verwendet.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß man den reaktiven organophilen Komplex nur partiell auf oder in die Oberfläche des Flächengebildes bringt.

15. Flächengebilde aus Fasern, insbesondere Papier, dadurch gekennzeichnet, daß es in der Oberfläche und/oder in der Fasermasse einen nach einem der Ansprüche 1 bis 14 erhältlichen reaktiven organophilen Komplex enthält.

16. Flächengebilde nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der reaktive organophile Komplex in der Oberfläche in einer Menge von 0,1 bis 3 g/m², vorzugsweise 0,2 bis 0,8 g/m² und Seite vorliegt.

17. Flächengebilde nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der reaktive organophile Komplex in der Fasermasse in einer Menge von 1,5 bis 12 Gew.-% vorliegt.

Claims

1. A method for improving the holdout of printing inks, lacquers and coating compositions containing organic solvents on sheetlike structures made of fibers, in particular on paper, and for improving the deinking of the fibers by introduction of water-insoluble substances into the fiber mass or into the surface of the fibrous structure, which comprises introducing an organophilic complex of

a) a water-insoluble hydraterd, cation-exchangeable film-forming smectitic phyllosilicate having an ion exchange capacity of at least 50 meq/100 g and

b) an attached organic radical derived from an onium compound

into the fiber mass or into the surface of the fibrous structure for the organophilic complex to react with the organic solvent to form a barrier layer.

2. The method as claimed in claim 1, wherein an anionic phyllosilicate having an ion exchange

capacity of 50 to 130 meq 100g is used and, to produce the organophilic complex, at least 20% of the exchangeable cations are replaced by organic radicals.

3. The method as claimed in claim 1 or 2, wherein to prepare the organophilic complex montmorillonite, hectorite, saponite, sauconite, beidellite and or montronite is used.

4. The method as claimed in any one of claims 1 to 3, wherein the inorganic phyllosilicate is reacted with an organic ammonium compound, preferably a quaternary ammonium compound.

5. The method as claimed in any one of claims 1 to 4, wherein an organic solvent from the group of the paint solvents or from the group of the solvents for printing inks is used.

6. The method as claimed in any one of claims 1 to 4, wherein before the sheetlike structure is formed the reactive organophilic complex is introduced in aqueous dispersion into the suspended fiber mass.

7. The method as claimed in any one of claims 1 to 4, wherein before the sheetlike structure is formed the reactive organophilic complex is produced in situ in the fiber mass by reacting the inorganic phyllosilicate with the organic compound.

8. The process as claimed in any one of claims 1 to 4, wherein the reactive organophilic complex is introduced into or onto the surface of the sheetlike structure in the form of an aqueous suspension in the absence or presence of a binder, a surfactant and/or an inert coating pigment.

9. The method as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the reactive organophilic complex is produced in situ in the surface of the sheetlike structure by introducing the inorganic phyllosilicate in the form of an aqueous colloidal dispersion which may contain binders, surfactants and/or coating pigments into or onto the surface and then reacting it with the organic compound.

10. The method as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the organophilic complex is produced in situ in the surface of the sheetlike structure by introducing the inorganic phyllosilicate in the form of an aqueous colloidal dispersion which may contain binders, surfactants and/or pigments into the fiber mass and then reacting it in the surface with the organic compound.

11. The method as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the reactive organophilic complex is produced by reacting the inorganic phyllosilicate with the organic compound in the presence of binders, surfactants and/or coating pigments and introducing the reaction product as a coating composition into or onto the surface of the fiber material.

12. The method as claimed in any one of claims 1 to 4, wherein the reactive organophilic complex is introduced in the absence or presence of a binder and/or an inert coating pigment in an organic solvent in the form of a prefinish into or onto the surface of the sheetlike structure by means of a solvent coating machine or a printing press, whereafter, following an intermediate dry-

ing, the printing ink(s), the lacquer and or the coating composition is applied.

13. The method as claimed in claim 12, wherein the dispersants used for the reactive organophilic complex and the printing ink(s), or the lacquer or the coating composition are identical or similar organic solvents.

14. The method as claimed in claim 12 or 13, wherein the reactive organophilic complex is only introduced selectively onto or into the surface of the sheetlike structure.

15. A sheetlike structure made of fibers, in particular paper, which contains in the surface and or in the fiber mass a reactive organophilic complex obtainable as claimed in any one of claims 1 to 14.

16. The sheetlike structure as claimed in claim 15, wherein the reactive organophilic complex is present in the surface in an amount of 0.1 to 3 g/m², preferably 0.2 to 0.8 g/m², per side.

17. The sheetlike structure as claimed in claim 15, wherein the reactive organophilic complex is present in the fiber mass in an amount of 1.5 to 12% by weight.

Revendications

1. Procédé pour améliorer le pouvoir de non-pénétration d'encre d'imprimerie, de peintures et vernis et de compositions de revêtement, contenant des solvants organiques, dans des structures bidimensionnelles constituées de fibres, en particulier dans du papier, de même que pour améliorer le désencrage des fibres, par introduction de substances insolubles dans l'eau dans la masse fibreuse ou dans la surface de la structure fibreuse, caractérisé en ce qu'on introduit dans la masse fibreuse ou dans la surface de la structure fibreuse un complexe organophile constitué

a) d'un silicate à structure en feuillets, de type smectite, filmogène, pouvant échanger des cations, hydratable, insoluble dans l'eau, présentant un pouvoir d'échange d'ions d'au moins 50 mVal/100g, et

b) d'un radical organique, fixé à ce dernier, et dérivant d'un composé onium,

le complexe organophile formant une couche barrière par réaction avec le solvant organique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise un silicate anionique à structure en feuillets, ayant un pouvoir d'échange d'ions de 50 à 130 mVal/100g, et que, pour produire le complexe organophile, on remplace au moins 20% des cations échangeables par des radicaux organiques.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on utilise, pour préparer le complexe organophile, de la montmorillonite, de l'hectorite, de la saponite, de la sauconite, de la beidellite et/ou de la nontronite.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on fait réagir le silicate inorganique à structure en feuillets sur un composé organique de l'ammonium, de préférence un composé de l'ammonium quaternaire.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on utilise un solvant organique appartenant au groupe des solvants pour vernis ou encore au groupe des solvants pour encres d'imprimerie.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on introduit le complexe organophile réactif dans la masse fibreuse en suspension, avant réalisation de la structure bidimensionnelle, en dispersion aqueuse.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on produit le complexe organophile réactif avant de réaliser la structure bidimensionnelle, in situ dans la masse fibreuse, par réaction du silicate inorganique à structure en feuillets sur le composé organique.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on applique dans ou sur la surface de la structure bidimensionnelle, en suspension aqueuse, le complexe organophile réactif, éventuellement avec un liant, un surfactif et ou un pigment de couchage inerte.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on produit le complexe organophile réactif in situ dans la surface de la structure bidimensionnelle, en appliquant dans ou sur la surface le silicate inorganique à structure en feuillets, sous la forme d'une dispersion colloïdale aqueuse contenant éventuellement de liants, des surfactifs et ou des pigments de couchage, puis qu'on le fait réagir sur le composé organique.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on produit le complexe organophile in situ dans la surface de la structure bidimensionnelle en introduisant dans la masse fibreuse le silicate inorganique à structure en feuillets, sous la forme d'une dispersion colloïdale aqueuse contenant éventuellement des liants, des surfactifs et ou des pigments, puis qu'on le fait réagir dans la surface, sur le composé organique.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on produit le complexe orga-

nophile réactif par la réaction du silicate inorganique à structure en feuillets sur le composé organique en présence de liants, de surfactifs et ou de pigments de couchage, et qu'on applique le produit de réaction, sous la forme d'une composition de couchage, dans ou sur la surface du matériau fibreux.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on applique dans ou sur la surface de la structure bidimensionnelle, dans un solvant organique, en tant que préparation préalable, et à l'aide d'une coucheuse aux solvants, le complexe organophile réactif, éventuellement avec un liant et/ou un pigment de couchage inerte, ce après quoi on applique, après un séchage intermédiaire, la ou les encres d'imprimerie, le vernis ou la composition de revêtement.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'on utilise comme dispersant du complexe organophile réactif et de la ou les encres d'imprimerie ou du vernis, ou de la composition de revêtement, des solvants organiques identiques ou équivalents.

14. Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce qu'on n'applique que partiellement le complexe organophile réactif sur ou dans la surface de la structure bidimensionnelle.

15. Structure bidimensionnelle constituée de fibres, en particulier papier, caractérisé en ce qu'il contient dans sa surface et ou dans la masse fibreuse un complexe organophile réactif pouvant être obtenu selon l'une des revendications 1 à 14.

16. Structure bidimensionnelle selon la revendication 15, caractérisée en ce que le complexe organophile réactif est présent dans la surface en une quantité de 0,1 à 3 g/m², de préférence de 0,2 à 0,8 g/m² par face.

17. Structure bidimensionnelle selon la revendication 15, caractérisée en ce que le complexe organophile réactif est présent dans la masse fibreuse en une quantité de 1,5 à 12 % en poids.