

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **88101804.8**

Int. Cl. 4: **C09C 3/00** , **D21H 1/22** ,
D21H 3/78

Anmeldetag: **08.02.88**

Priorität: **10.02.87 DE 3703957**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.08.88 Patentblatt 88/34

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

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

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

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

Verfahren zur Herstellung eines für die Papier- und Kartonindustrie geeigneten, die Bedruckbarkeit von Papier und Karton verbessernden Mittels auf Pigmentbasis, das Mittel und seine Verwendung.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines für die Papier- und Kartonindustrie geeigneten, die Bedruckbarkeit von Papier und Karton verbessernden Mittels auf Pigmentbasis, bei dem ausgehend von mindestens einem Pigment und mindestens einem wasserlöslichen oder wasserquellbaren, anionische Gruppen enthaltenden Hydrogel ein wäßriges kolloidales System bereitet, dieses mittels eines quaternären organischen Ammoniumsalzes einer Koazervation unterwirft und gegebenenfalls das bei der Koazervation erhaltene Produkt durch Sedimentation, Zentrifugieren und/oder Filterpressen aufkonzentriert, das hergestellte Mittel sowie die Verwendung desselben in der Papier- und Kartonindustrie.

EP 0 279 313 A1

Verfahren zur Herstellung eines für die Papier- und Kartonindustrie geeigneten, die Bedruckbarkeit von Papier und Karton verbessernden Mittels auf Pigmentbasis, das Mittel und seine Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines für die Papier- und Kartonindustrie geeigneten, die Bedruckbarkeit von Papier und Karton verbessernden Mittels auf Pigmentbasis, das nach diesem Verfahren hergestellte Mittel sowie die Verwendung desselben.

Aus der DE-OS 35 06 278 (US-Ser. No. 831.638) ist ein Verfahren zur Verbesserung des Holdouts von Druckfarben, Lacken und Beschichtungsmassen, enthaltend organische Lösungsmittel, auf Flächengebilden aus Fasern, insbesondere auf Papier, durch Einbringen von wasserunlöslichen Substanzen in die Faser-
 5 masse oder in die Oberfläche des Fasergebildes bekannt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen organophilen Komplex aus

(a) einem wasserunlöslichen hydratisierten kationenaustauschfähigen filmbildenden smektischen Schichtsilikat mit einer Ionenaustauschfähigkeit von wenigstens 50 mVal/100 g und
 10

(b) einem daran gebundenen, aus einer Oniumverbindung abgeleiteten organischen Rest in die Faser-
 masse oder in die Oberfläche des Fasergebildes einbringt, wobei der organophile Komplex durch Reaktion mit dem organischen Lösungsmittel eine Sperrschicht bildet

Die Gründe dafür, warum sich mittels eines solchen organophilen Komplexes das Holdoutverhalten einer Oberfläche beeinflussen läßt, sind noch nicht restlos geklärt.
 15

In der Zeitschrift "Wochenblatt für Papierfabrikation" 114, 1986, Nr. 6, Seiten 177 - 181 stellt G. Dessauer Überlegungen zum Eindringverhalten von Tiefdruckfarben an und berichtet über erste vorläufige Ergebnisse bei der Verwendung derartiger organophiler Komplexe. In der gleichen Zeitschrift 114, 1986, Nr. 6, Seiten 182 - 187 berichtet A. Breunig über Laboruntersuchungen zur Verbesserung des Holdouts von
 20 Druckfarben, die die Effektivität der in der DE-OS 35 06 278 beschriebenen organophilen Komplexe bestätigen.

Es hat sich gezeigt, daß die besten Holdoutergebnisse dann erzielt werden, wenn der reaktive organophile Komplex aus organischen Lösungsmitteln direkt auf die Papieroberfläche aufgetragen wird. Dabei hat sich ergeben, daß ein Auftrag von 0,3 bis 1,0 g per Quadratmeter (trocken gerechnet) völlig
 25 ausreicht, um einen optimalen Holdouteffekt für Druckfarben und Lacke zu errichten. Mittels Rasterelektronenmikroskopaufnahmen läßt sich zeigen, daß eine Schicht des reaktiven organophilen Komplexes fein und gleichmäßig auf der ganzen Oberfläche liegt. Die Autadhäsion genügt, um einen geschlossenen und hinreichend haftenden Film zu bilden.

Nachteilig an dieser Auftragsmethode ist jedoch, daß die Beschichtung aus einer organischen Lösung erfolgen muß, wogegen schon aus Gründen des Umweltschutzes eine starke Abneigung besteht.
 30

Versuche, den reaktiven organophilen Komplex aus der Wasserphase zu verwenden, scheiterten z. T. daran, daß beim Eintrag in die Stoffsuspension so erhebliche Mengen benötigt werden, daß eine wirtschaftliche Nutzung des in der DE-OS 35 06 278 beschriebenen Verfahrens nicht mehr gegeben ist oder eine Beschichtung aus der Wasserphase nur dann zu einem brauchbaren Ergebnis führt, wenn der
 35 Komplex mittels einer Mindestmenge von 30 % eines wasserverdünnbaren Lösungsmittels so vorgequollen wird, daß eine hinreichend feine Dispergierung möglich wird. Die damit erreichte Beschichtung führte erst dann zu einem der reinen Lösungsmittelbeschichtung gleichwertigen Ergebnis, wenn das Papier bei ca. 90°C nachsatiniert wurde. Die dann benötigten Auftragsmengen lagen wiederum in einer ähnlichen Größenordnung wie beim reinen Lösungsmittelauftrag, aber doch in der Tendenz etwas höher.

Der Auftrag eines Wasser-Lösungsmittelgemisches mag in manchen Fällen akzeptabel sein, der preisgünstigste Weg ist dies sicher nicht.
 40

Nachdem sich gezeigt hatte, daß die Bemühungen, den reaktiven organophilen Komplex in der Papier- oder Kartonmasse zum Einsatz zu bringen, erst ab ca. 5 - 8 %, bezogen auf den Gesamtstoff, den erwünschten Holdouteffekt bringt, wurde damit auch klar, daß dies zwar möglich ist, aber aus Kostengründen -
 45 schwer durchzusetzen sein dürfte.

Mit der Aufgabe, einen reaktiven, den Holdout von Druckfarbe verbessernden Komplex aus der Wasserphase und ohne jedes Lösungsmittel auf Papier aufzubringen, beschäftigt sich die ältere deutsche Patentanmeldung P 36 34 277.7 vom 8. Oktober 1986 mit dem Titel "Mittel zur Verbesserung von Papier und Karton".

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Vereinfachung und Verbesserung des aus der DE-OS
 50 35 06 278 bekannten Verfahrens zu erreichen und insbesondere ein leicht durchzuführendes, den Einsatz organischer Lösungsmittel vermeidendes umweltfreundliches Verfahren zur Herstellung eines für die Papier- und Kartonindustrie geeigneten, die Bedruckbarkeit von Papier und Karton verbessernden Mittels auf Pigmentbasis anzugeben.

Es wurde nun gefunden, daß sich die gestellte Aufgabe mit Hilfe eines Mittels lösen läßt, das man herstellt, indem man ausgehend von mindestens einem Pigment und mindestens einem wasserlöslichen oder wasserquellbaren, anionische Gruppen enthaltenden Hydrogel ein wäßriges kolloidales System bereitet, dieses mittels eines quaternären organischen Ammoniumsalzes einer Koazervation unterwirft und gegebenenfalls das bei der Koazervation erhaltene Produkt - nach bekannten Methoden - durch Sedimentation, Zentrifugieren und/oder Filterpressen aufkonzentriert.

Der Erfindung liegt somit die Erkenntnis zugrunde, daß man die Druckeigenschaften von Papier, insbesondere von Dünndruckpapieren, die beim Tiefdruck eingesetzt werden, erheblich verbessern kann, wenn man das Papier, jedoch auch Karton, in der Masse oder auf der Oberfläche mit einem Mittel behandelt, das im wesentlichen aus durch Koazervation gewonnenen Teilchen aus mindestens einem Pigment, einem wasserlöslichen oder wasserquellbaren, anionische Gruppen enthaltenden Hydrogel und einem quaternären Ammoniumsalz besteht, und bei dem die festen Pigmentteilchen durch eine Art Hülle aus den beiden anderen Komponenten "mikroverkapselt" sind.

Nach dem Verfahren der Erfindung wird somit über eine gesteuerte Koazervation ein Pigment oder Pigmentgemisch mit einer wasserunlöslichen Hülle, z. B. einem wasserunlöslichen Organophilsilikat, umgeben, und zwar in so fein disperser Form, daß praktisch auf jedes einzelne Pigmentkorn eine Umhüllung aufgebracht wird.

Durch die Erfindung wird erreicht, von organophilen Lösungsmitteln freie, z. B. isopropanolfreie, organophile Schichtsilikate sowohl in den Papierstoff einzubringen als auch Streichpräparations-Aufragmassen zu erzeugen.

Es ist zwar bekannt, Festkörperteilchen durch eine Koazervation mit Gelatine einzuhüllen, doch ist nicht bekannt, über eine Koazervation modifizierte Pigmente für die Papierindustrie zu erschließen.

Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn die erfindungsgemäß durchgeführte Koazervation oder Mikroverkapselung der Pigmentteilchen bei niedrigen Stoffdichten von vorzugsweise 2 bis 15 % Gesamtstoffgehalt, insbesondere 3 bis 5 % Feststoffgehalt, d. h. bei vergleichsweise starker Verdünnung, erfolgt.

Daneben kann man aber auch bei höheren Konzentrationen arbeiten, beispielsweise in einem Caddy-Mischer bei Feststoffgehalten von ca. 65 bis 70 %.

Ein nach dem Verfahren der Erfindung hergestelltes Mittel kann nach üblichen Methoden auf ein Papier, Karton, Pappe oder eine Vliesstoffoberfläche aufgestrichen werden und anschließend auf einem Satinierkalanderglättet werden. Das Mittel kann aber beispielsweise auch in einen Papierstoff eingemischt und in bekannter Weise auf einer Papier-, Karton- oder Naßvliesmaschine herausgefahren werden, wobei bei Füllstoffgehalten des fertigen Produkts von z. B. 10 bis 35 Gew.-% die reaktiven Eigenschaften der Teilchenhüllen oder Kapselwände zur Verbesserung des Holdouts und der Bedruckbarkeit genutzt werden.

Beim Beschichten von Papier und Karton ist es bekanntlich üblich und aus optischen Gründen auch wünschenswert, Pigmente, insbesondere Kaoline, Calciumcarbonat, Titandioxid und Talkum zuzusetzen. Vom unpigmentierten Auftrag bis zu einem Strich mit ca. 94 % Pigment und 6 % Binderanteil sind die verschiedensten Varianten möglich.

Wird eine Mischung aus einem inerten Weißpigment, z. B. Kaolin, und einem reaktiven, die Bedruckbarkeit verbessernden Komplex hergestellt, so ergibt sich logischerweise, daß mit der Zunahme des prozentualen Anteils des inerten Pigments zwar die Opazität, das Volumen oder die Weiße des Striches verbessert werden, gleichzeitig jedoch der erwünschte Holdouteffekt zurückgeht, d. h. verwässert wird.

In der DE-OS 35 06 278 wird in Beispiel 3 eine Streichmasse beschrieben, die aus 96 Teilen Kaolin und 4 Teilen mechanisch feinsdispertem reaktiven organophilen Bentonit besteht. Diese Streichmasse wird, wie üblich, mit einer Kunststoffdispersion gebunden. Nach der heißen Satinage zeigt sich eine Verbesserung, allerdings erst bei einem Strichauftrag von 7 g/m² und Seite. Geht man von der vereinfachten Vorstellung aus, daß die dispergierten reaktiven Organophilbentonit-Teilchen in der gleichen Größenordnung wie die Kaolinteilchen vorliegen, so entfällt in diesem Beispiel auf 26 Kaolinpartikel ein Partikel aus reaktivem organophilen Komplex.

Wenn man den organophilen Bentonit in Gegenwart des vorgelegten Kaolins bei den in der Industrie üblichen Konzentrationen von 200 g/l im Verhältnis von z. B. 10 Gew.-Teilen Bentonit zu 1 Gew.-Teil Kaolin zu dem reaktiven Komplex umsetzt, so erhält man ein hydrophobes Produkt bei vollem Ionenaustausch, das genau so schwierig zu dispergieren ist wie ein reines Organophilsilikat.

Zur wirklich einwandfreien Dispergierung ist auch hier der Zusatz von einem wassermischbaren Lösungsmittel, wie z. B. Isopropanol, notwendig, um zu einer feindispersen stabilen homogenen Dispersion zu gelangen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich das Problem der Feindispersität von selbst erledigt, wenn man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren arbeitet. Dabei kann man zweckmäßig in der Weise verfahren, daß man zunächst ein Pigment, z. B. Kaolin, Talkum, Calciumcarbonat oder ein anderes

übliches Pigment oder eine Mischung von Pigmenten in vergleichsweise starker Verdünnung in Wasser vordispersiert.

Die Koazervation erfolgt durch Umsetzung der drei Komponenten, nämlich Hydrogel, quaternäres Ammoniumsalz und in Pigment in Wasser, wobei die Zugabe der drei Komponenten in beliebiger Reihenfolge vorgenommen werden kann. Bevorzugt setzt man zunächst das Pigment mit dem quaternären Ammoniumsalz um und gibt dann das Hydrogel zu.

Die Umsetzung des anionische Gruppen aufweisenden Hydrogels, z. B. Na-Bentonit, mit quaternärem Ammoniumsalz in Gegenwart des Pigments erfolgt vorzugsweise in vergleichsweise starker Verdünnung in Wasser. Auf diese Weise erhält man eine feindisperse, vergleichsweise sehr dünne Suspension, in der das Pigment und das Organophilsilikat enthalten sind, wobei letzteres die Pigmentteilchen einhüllt. Daß die Bildung des Organophilsilikates stattfindet, sieht man an der Phasentrennung zwischen dem Kolloid und dem sich oben absetzenden reinen Wasser. Das erhaltene Produkt sedimentiert, wenn auch nicht sehr - schnell. Man kann aber auch zunächst eine Suspension aus quaternärem Salz und Pigmentteilchen herstellung und hierzu dad Hydrogel geben. In typischer Weise kann man beispielsweise wie folgt verfahren:

Aus dem quaternären Ammoniumsalz, z. B. Dimethyldioctadecylammoniumchlorid, wird zunächst durch Erwärmen in Wasser auf ca. 70°C eine, bezogen auf die Wirksubstanz, 1 gew.-%ige Lösung hergestellt. Diese Lösung wird dann z. B. zu einer 5 %igen Kaolinsuspension zugegeben, und zwar in einer Menge, die zur Bildung von 10 % Organophilsilikat notwendig ist. Das quaternäre Salz zieht auf Kaolin auf, zumal dieser selbst ca. 3 bis 5 mVal Ionenaustauschfähigkeit hat, die bei der Berechnung der Mengen zu berücksichtigen sind. Aus Na-Bentonit wird eine 2 gew.-%ige kolloidale Dispersion in Wasser hergestellt, worauf diese langsam zur Suspension des Kaolins mit dem quaternären Salz unter ständigem Rühren zugegeben wird.

Bezogen auf Bentonit werden auf diese Weise etwa 132 Mol-Äquivalente ausgetauscht. Man beobachtet eine Phasentrennung des entstehenden Gemisches. Eine Erwärmung, z. B. auf 70 bis 80°C, beschleunigt die Phasentrennung. Nach mehreren Stunden Stehenlassen in einem Scheidetrichter kann man die Hälfte der Gesamtmenge als klare wäßrige, leicht salzhaltige Lösung abziehen. Das so gewonnene Produkt hat ca. 6 bis 8 % Trockengehalt. Es kann nach beliebigen Methoden weiter eingedickt werden. Auch der umgekehrte Weg, nämlich die Zugabe der Na-Bentonit-Dispersion zum Pigment und die anschließende Umsetzung mit der quaternären Ammoniumverbindung in z. B. 1 % Lösung führt zum gleichen Ergebnis.

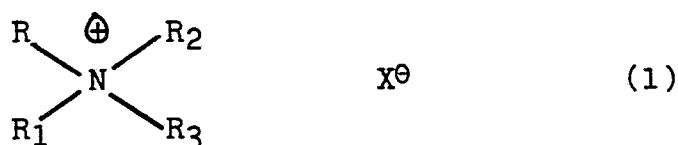
Das Phänomen, daß bei hinreichender freier Weglänge bei der Umsetzungsreaktion von anorganischem Schichtsilikat und quaternärer Ammoniumverbindung keine schwer dispergierbaren Agglomerate mehr auftreten, weil in extremer Vedünnung gearbeitet wird, kann nur dadurch erklärt werden, daß eine Art Umhüllung der vorgelegten dispersen Pigmentteilchen eingetreten ist.

Da bei der Beschichtung von Papier und Karton unter anderem in der Regel ein Maximum an Opazität angestrebt wird, ist es oftmals vorteilhaft, das Koazervat aus einem anorganischen bekannten Schichtsilikat zu verwenden.

In vorteilhafte Weise geht man bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens von einem Hydrogel aus der kolloidalen Dispersion eines hydratisierten, kationenaustauschfähigen, filmbildenden smektitischen Schichtsilikates aus, aus eine Ionenaustauschfähigkeit von 50 bis 120 mVal/100 g aufweist. Derartige Schichtsilikate sind beispielsweise Montmorillonit, Hectorit, Saporit, Sauconit, Beidellit, Nontronit und vorzugsweise Bentonit. Erfindungsgemäß verwendbar sind jedoch auch die verschiedensten wasserlöslichen oder wasserquellbaren, anionische Gruppen enthaltende koazervierbare Hydrogele aus nativen oder synthetischen organischen Polymeren. Beispiele für derartige Polymere sind oxidierte Stärke und die verschiedensten Carboxymethylcellulosen.

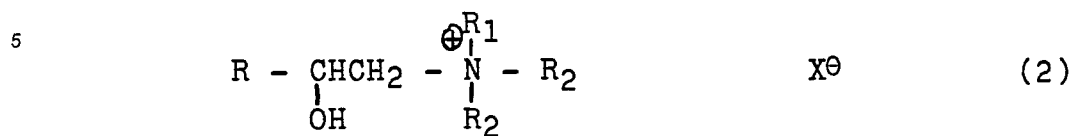
In vorteilhafter Weise können auch übliche bekannte, in Wasser unlösliche optische Aufheller zugesetzt werden, d. h. gemeinsam mit dem quaternären Ammoniumsalz verwendet werden. Diese wasserunlöslichen optischen Aufheller finden sich dann im gebildeten organophilen Komplex außen auf dem Pigment wieder.

Als quaternäre organische Ammonium-Salze kommen solche der folgenden Formeln (1) bis (8) in Frage

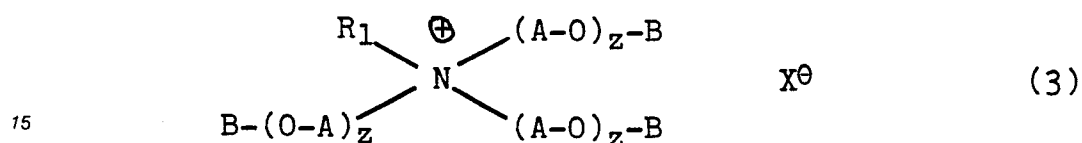


worin R C₈-C₂₂-Alkyl, C₈-C₂₂-Alkenyl oder eine Gruppe der Formel -(A-O)_y-C₈-C₂₂-Alkyl, R₁ C₁-C₄-Alkyl oder Benzyl, R₂ Wasserstoff, C₁-C₂₂-Alkyl, C₁-C₂₂-Alkenyl oder eine Gruppe der Formel -(A-O)_y-B oder der Formel

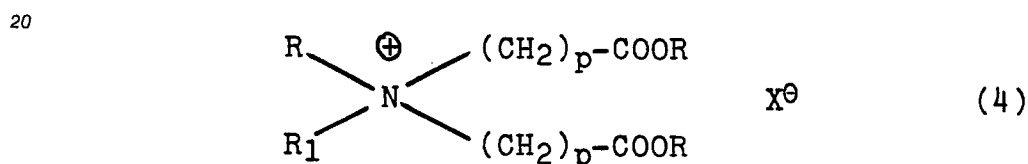
-(A-O)_y-C₈-C₂₂-Alkyl, R₃ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder eine Gruppe der Formel -(A-O)_y-B, A C₁-C₄-Alkylen, B Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COR, y eine Zahl von 1 bis 25 und X ein Anion bedeuten;



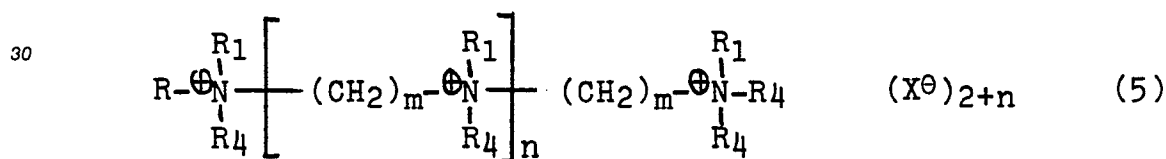
10 worin X, R, R₁ und R₂ die oben angegebenen Bedeutungen haben;



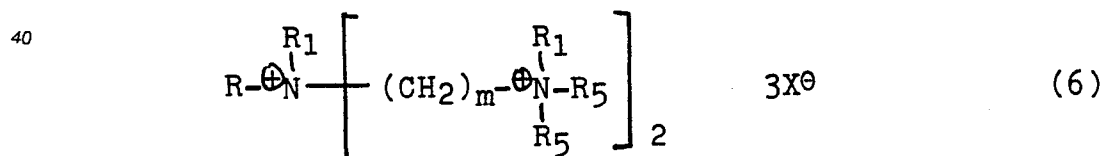
worin z jeweils eine Zahl von 1 bis 10 bedeutet und X, R₁, A und B die oben angegebenen Bedeutungen haben;



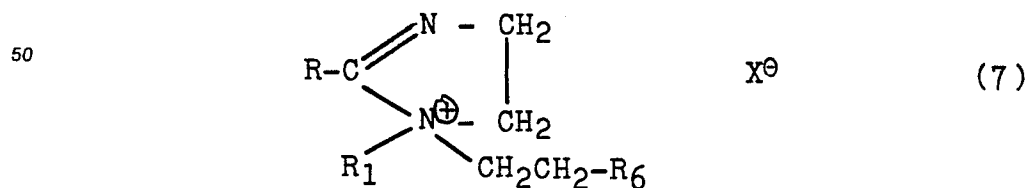
25 worin p 1 oder 2 bedeutet und X, R und R₁ die oben angegebenen Bedeutungen haben;



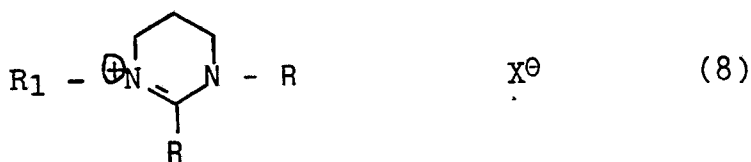
35 worin die Gruppen R_i gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff C₁-C₄-Alkyl, Benzyl oder eine Gruppe der Formel -(A-O)_z-B, m 2 oder 3 und n 0 oder 1 bedeuten und X, R, R₁, A, B und z die oben angegebenen Bedeutungen haben;



45 worin R₅ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Benzyl bedeutet und X, R, R₁ und m die oben angegebenen Bedeutungen haben;



55 worin R₆ OH, NH₂ oder eine Gruppe der Formeln -OCOR oder -NHCOR bedeutet und X, R und R₁ die oben angegebenen Bedeutungen haben;



5

worin X, R und R, die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Von allen quaternären organischen Ammoniumsalzen sind die Verbindungen der Formel 1 bevorzugt. In den Verbindungen der Formeln 1 bis 8 sind folgende Gruppe bevorzugt: R = C₁₂-C₁₈-Alkyl oder C₁₂-C₁₈-Alkenyl, R₁ = Methyl oder Ethyl, R₂ = Methyl, Ethyl, C₁₂-C₁₈-Alkyl oder C₁₂-C₁₈-Alkenyl, A = C₂H₄ oder C₃H₆, und n = 1 oder 2. Soweit Substituenten aus C₈-C₂₂-Alkyl bzw. C₈-C₂₂-Alkenyl-Gruppen bestehen, kommen hier insbesondere solche Gruppen in Frage, die sich von natürlichen Fettsäuren und deren Mischungen ableiten, wie etwa Talgfettsäure, Cocosfettsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure. Als Anionen kommen beispielsweise in Frage Chlorid, Bromid, Sulfat, Methosulfat, Dimethosphat, Phosphat oder Anionen organischer Säuren wie Essigsäure, Propionsäure, Trichloressigsäure, Milchsäure, Citronensäure, Weinsäure, Tartonsäure, Oxalsäure, Malonsäure.

15

Zweckmäßig verfährt man in der Weise, daß man den Gew.-Anteil der über die Koazervation gebildeten Pigmentkernumhüllung oder Kapselwand, d. h. den Anteil an Hydrogel, bezogen auf die Gesamtmenge an Feststoff aller Komponenten, auf 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-%, einstellt. Der Gew.-Anteil an quaternärem Ammoniumsalz an der Pigmentkernumhüllung oder Kapselwand kann verschieden sein. Er hängt von der Ionenaustauschfähigkeit des Hydrogels, z. B. des Schichtsilikats, und dem Grad des erfolgten Ionenaustausches ab. Dies bedeutet, daß je nachdem wieviel Ammoniumsalz zugegeben wird, praktisch ein vollständiger Ionenaustausch oder auch ein unvollständiger Ionenaustausch bewirkt wird. Auch kann soviel Ammoniumsalz verwendet werden, daß die erhaltenen "mikroverkapselten" Teilchen kationisch sind und sich gegenseitig abstoßen. Bezogen auf das Hydrogel bestehen die erfindungsgemäßen Mittel zu 1 bis 50 Gew.-% aus quaternärem Ammoniumsalz und zu 50 bis 99 Gew.-% aus dem Hydrogel bzw. Schichtsilikat.

20

Mit den nach dem Verfahren der Erfindung unter vergleichsweise starker Verdünnung umhüllten Pigmenten lassen sich nach Eindickung über Sedimentation, Zentrifuge oder dergleichen Oberflächenpräparationen auf Papier oder Karton nach bekannten Verfahren auftragen. Wenn z. B. das Verhältnis von Pigment zu gebildetem reaktiven Organophilkomplex bei 10 zu 1 liegt, trägt man z. B. bei 3 g/m² und Seite 0,27 g/m² Organokomplex auf. Wird dieser Auftrag heiß satiniert, so bewirken die z. B. auf dem Kaolin sitzenden reaktiven Komplexe einen hervorragenden Holdout für Tiefdruckfarbe. Die Funktion der Reaktivität mit der Druckfarbe läßt sich auf diese Weise mit dem Bedürfnis nach optischer Abdeckung der Papieroberfläche kombinieren, ohne daß die Schichtdicke auf das Druckverhalten einen Einfluß hat. Geht man davon aus, daß ein normaler Streichkaolin eine spezifische Oberfläche von 6 bis 8 m²/g hat, so wird bei der Pigment-Umhüllung der reaktive organophile Komplex eine spezifische Oberfläche gleicher Größenordnung haben. Dies bedeutet eine ganz wesentliche Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der reaktiven Komplexe im Vergleich zu einer einfachen Mischung.

35

Die nach dem Verfahren der Erfindung umhüllten Pigmente sind hydrophob. Dies bedeutet, daß sie nicht mehr mit den üblichen Stärken gebunden werden. Auch Kunststoffdispersionen, die auf hydrophile Pigmente eingestellt sind, können nicht mehr verwendet werden. Mit Kunststoffdispersionen, wie z. B. auf Methylmethacrylat-(Rohagit SD 25) oder Styrol-Acrylatbasis (Dow Latex 695) lassen sich die umhüllten hydrophoben Pigmente jedoch einwandfrei binden. Beispielsweise genügen 6 % Binder, bezogen auf das umhüllte Pigment, um zu einer tiefdruckfähigen Strichbindung zu kommen. Infolge der thermoplastischen Verformbarkeit der Organophilsilikate tritt während der Heißsatinage eine Haftung an der Außenschicht der Pigmente ein. Zur Manipulation in der Fertigung erscheint aber eine Bindung mittels eines Bindemittels, das mit dem umhüllten Pigment kompatibel ist, zweckmäßig. Für eine Oberflächenbehandlung des Papiers mit dem erfindungsgemäß herzustellenden Mittel wird dieses Mittel in ein geeignetes Bindemittel wie etwa Polyvinylalkohol oder Styrol-Acrylat-Dispersion eingearbeitet und in üblicher Weise auf das Papier aufgetragen. Der Anteil an Bindemittel beträgt hierbei ca. 5 bis 20 Gew.-%, die Auftragsmengen dieser Mischungen auf das Papier betragen im allgemeinen 0,1 bis 10 g/m². Die nach dem Verfahren der Erfindung umhüllten Pigmente lassen sich ebenfalls im Stoffeintrag eines in der Masse zu behandelnden Papiers verwenden. Infolge der wesentlich vergrößerten spezifischen Oberfläche kommt man offensichtlich mit geringeren Mengen der reaktiven Substanz aus. Die Menge des erfindungsgemäß hergestellten Mittels beträgt dabei ca. 12 bis 35 Gew.-%, bezogen auf den Fasergehalt.

50

55

Verwendet man zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als anionische Gruppen enthal-

tendes Hydrogel Na-Bentonit, so ist es nicht notwendig, von einem ausgereinigten Na-Bentonit auszugehen. Vielmehr ist es z. B. auch möglich, handelsüblichen, etwa 75 % Wirkstoff enthaltenden einfachen Na-Bentonit, wie er z. B. in der Abwasserbehandlung verwendet wird, als koazervierbares Kolloid zu verwenden. Merkwürdigerweise spielt die starke Eigenfärbung dieses Materials im Falle der Umhüllung eines an sich weißeren Pigments nicht die erwartete negative Rolle.

Durch Umhüllen von CaCO_3 nach dem Vorschlag dieser Erfindung wird die Beständigkeit dieses Pigments in einem Aluminiumsulfat-haltigen Papierfabrikkreislauf offensichtlich verbessert, was ein äußerst erwünschter Nebeneffekt ist.

Die nach dem Verfahren der Erfindung herstellbaren Mittel auf Pigmentbasis lassen sich in vorteilhafter Weise auch zur Herstellung von Anstrichfarben auf Kunststoffdispersionsbasis, zur Herstellung von Lackfarben auf Wasserbasis, zur Herstellung von Tapetengrundierungsmassen und Tapetenfarben, d. h. beispielsweise überall dort mit Vorteil verwenden, wo es auf eine Verbesserung der Wetterbeständigkeit, der Abwischbarkeit oder Abwaschbarkeit oder dergleichen ankommt.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen:

Beispiel 1

50 g eines handelsüblichen Feinpapierkaolins (Dorfner FP 75) werden in einem Liter Wasser mittels eines hoch scherenden Mischers (Ultraturax, Hersteller: Jahnke u. Kunkel) 15 Minuten lang fein dispergiert. Ein Dispergierhilfsmittel wird nicht zugesetzt, da praktisch alle handelsüblichen Papierkaoline bereits solche, meist anionische, enthalten.

2,3 g handelsübliches Dimethyldioctadecylammoniumchlorid mit 77 % Wirkstoffgehalt (Präpagen WK, Hersteller: Hoechst AG) werden in 230 ml Wasser von 70 °C gelöst. Die erhaltene Lösung des stark kationischen quaternären Ammoniumsalzes wird unter stetigem Weiterühren der Kaolin-Suspension zugegeben.

4,3 g handelsüblicher, nicht von Quarz und Schwerspat gereinigter Na-Bentonit (Opazil) wird in 215 ml Wasser dispergiert und ebenfalls in einem hoch scherenden Mischer des angegebenen Typs 15 bis 20 Minuten lang intensiv geschert, bis ein homogenes Hydrosol vorliegt.

Das erhaltene, voll hydratisierte, filmbildende Wasser-Na-Bentonitgemisch hat einen Wirkstoffgehalt an reaktions- und ionenaustauschfähigem Bentonit von 3,23 g. Auf dem vorgelegten Kaolin schlagen sich etwa 5 g eines organophilen Schichtsilikates, das in Wasser unlöslich ist, nieder. Die gesamte Menge der erhaltenen wäßrigen Dispersion von knapp 1 500 ml trennt sich in eine Wasserphase und eine sedimentierende Dispersionsphase. Bei 70 °C wird diese Trennung beschleunigt. In einem Scheidetrichter läßt sich das erhaltene Reaktionsgemisch über Nacht auf ca. 700 ml einengen, die dann 55 g Festsubstanz enthalten. Dies entspricht einem Feststoffgehalt von ca. 7,86 Gew.-%. Hierzu werden dann, bezogen auf den Feststoffgehalt, 6 Gew.-% eines Styrol-Acrylat-Latexes (3,3 g fest oder 6,6 g einer handelsüblichen Kunststoffdispersion mit einem Feststoffgehalt von 50 %) gegeben. nach sorgfältigem milden Einrühren dieses Binders wird in üblicher Weise auf ein übliches holzhaltiges Streichrohnpapier von 38 g/m² ein Strich von 3,5 g/m² und Seite aufgebracht. Nach dem Trocknen wird in einem üblichen Satinierkalender bei einer Temperatur der Stahlwalzen von 90 °C auf optimalen Glanz satiniert. Dieser Strich enthält nunmehr ca. 8,63 Gew.-% eines reaktiven Organophilsilikates entsprechend ca. 0,3 g/m² je Seite. Ein hierauf angebrachter Tiefdruck aus toluolischer Lösung zeigt einen überragenden Holdout für die Farbe und einen hervorragenden Druckglanz.

Beispiel 2

Ausgehend von der gemäß Beispiel 1 hergestellten Reaktionsmischung aus Kaolin und einem organophilen Schichtsilikat wird eine Mischung bestehend aus 40 Gew.-% dieses Gemisches und 60 Gew.-% einer Faserstoffmischung zusammengerührt. Die Faserstoffmischung besteht zu 25 % Langfasersulfatzellstoff, gemahlen auf 23° Schopper-Riegler und 75 % eines Nadelholzschliffes mit 74° S.R.

Aus dieser Mischung wird auf einem Rapid-Koethen-Blattbildner ein Blatt von 45 g/m² mit einem Füllstoffgehalt von 32 Gew.-% hergestellt. Nach einer Satinage auf einem Kalender mit Walzentemperaturen von 110 °C wird das Papier in einem Probedruckgerät bedruckt. Dabei zeigen sich eine wesentlich verbesserte Annahme der Tiefdruckfarbe, ein verbesserter Glanz, eine höhere Farbtiefe und eine verringerte Neigung zu missing dots.

Beispiel 3

35 g eines handelsüblichen Calciumcarbonats (Durcal) werden ohne Zusatz eines Hilfsmittels in einem Liter Wasser mittels eines Intensivrührers dispergiert. Unter intensivem Rühren wird eine 2 %ige Dispersion eines ausgereinigten Na-Bentonits in Wasser hergestellt. Von dieser kolloidalen Dispersion des anorganischen Schichtsilikats werden der Calciumcarbonat-Dispersion unter intensivem Rühren 162 ml zugemischt. Ausgehend von handelsüblichem Dimethyldistearylammoniumchlorid wird unter Verwendung von heißem Wasser eine 2 gew.-%ige Lösung hergestellt. Diese Lösung wird warm unter Rühren dem Gemisch aus Carbonat und Na-Bentonit zugegeben, bis etwa 120 bis 125 ml eingetragen sind. Dies entspricht einer äquimolaren Menge, bezogen auf Bentonit, von ca. 130 bis 135 mVal. Dies bedeutet, daß neben der über den Ionenaustausch umsetzbaren Menge ein kleiner Überschuß des stark kationischen quaternären Ammoniumsalzes eingesetzt wurde. Hierdurch wird die Abstoßung der gebildeten umhüllten Teilchen untereinander verbessert.

Nach Absetzen und Dekantieren des übersteigenden Wassers erhält man eine Suspension von umhüllten Carbonatteilchen in Wasser mit einem Feststoffgehalt von 8 %. Mit 4,5 Gew.-% eines Kunststoffbinders auf Basis von Methylmethacrylat (Rohagit SD 25, Hersteller: Röhm GmbH), eingetragen als übliche Kunststoffdispersion, erhält man eine streichfähige Beschichtungsmasse, die in üblicher Weise auf Papier oder Karton aufgebracht wird. Bei einem Strichauftrag von 4 g/m² enthält der Strich 0,5 g/m² reaktives organophiles Schichtsilikat, eine Menge, die für einen fast vollständigen Holdout von Lösungsmitteln und damit auch Lösungsmitteln enthaltende Druckfarbe ausreicht. Auch in diesem Beispiel ist die Satinage bei hoher Temperatur notwendig, damit die Dichte der Packung der umhüllten Pigmente in diesem Striche ausreichend ist.

Altpapier, das aus diesem so gestrichenen Papier oder Karton gewonnen wird, hat eine erhöhte Beständigkeit des Calciumcarbonats in Aluminiumsulfat-haltigen Papierstoffmischungen. Auch die Deinkbarkeit dieses Striches wird erfindungsgemäß verbessert, da zur Erreichung der gleichen Farbtiefe weniger Druckfarbe benötigt wird.

Beispiel 4

40 g eines hochwertigen Streichkaolins (Typ SPS, Hersteller: English China Clay Corp.) werden in 1000 ml Wasser fein dispergiert. Einer Stammpaste von Dimethyldistearylammoniumchlorid wird, bezogen auf den Wirkstoffgehalt, 0,7 % eines optischen Aufhellers für Öle und Fette, angelöst in Isopropanol im Verhältnis 1 zu 2 zugemischt und intensiv eingerührt. Hierzu empfiehlt es sich, die Paste im Wasserbad auf ca. 60 bis 70°C zu erwärmen. Anschließend wird das quaternäre Ammoniumsalz in heißem Wasser auf eine Konzentration von 1 Gew.-% herunterverdünnt. 245 ml dieser Lösung werden der Kaolinsuspension unter Rühren zugemischt. Anschließend werden 215 ml einer 2 %igen handelsüblichen Na-Bentonitaufschlammung zugegeben (Opazil, Hersteller: Südchemie AG).

Man erhält auf diese Weise mit dem Organophilsilikat umhüllte, an sich schon hochweiße Pigmente, wobei die Pigmenthülle den in Wasser unlöslichen optischen Aufheller enthält. Unter Verwendung eines kompatiblen Kunststoffbinders, wie in Beispiel 3 beschrieben, erhält man einen hochweißen optisch aufgehellten Strich, der einen besonders guten Holdout für Tief- und Rollenoffsetdruckfarben zeigt. Auch hier ist eine gute heiße Satinage nach dem Strich und dem Trocknen der Papierbahn vorzunehmen. Die Packungsdichte der umhüllten Kaolin-Teilchen ist auch hier von großer Bedeutung

Beispiel 5

Einer wäßrigen Mischung aus Streichkaolin und Talkum im Gew.-Verhältnis von 8 zu 2 mit einem Feststoffgehalt in Wasser von 50 g/l wird eine 4 %ige Lösung von Carboxymethylcellulose zugemischt, bis 20 Gew.-% CMC trocken gerechnet, bezogen auf das Pigmentgemisch, eingetragen sind. Dies wird bei 250 ml erreicht. Nach erfolgter Homogenisierung wird eine 2 gew.-%ige Lösung des quaternären organischen Ammoniumsalzes (Dimethyldioctadecylammoniumchlorid) zugegeben, bis eine Phasentrennung der Mischung eintritt und sich das Wasser von dem Koazervat getrennt hat. Danach wird noch eine kleine Menge Ammoniumsalz zusätzlich eingetragen. In diesem Fall bleibt das Ammoniumsalz adsorptiv gebunden und erleichtert das disperse Verhalten des gewonnenen Reaktionsprodukts. Dieses wird über eine Schälzentrifuge eingedickt und mittels eines üblichen Kunststoffbinders auf Papier aufgestrichen.

Beispiel 6

375 g handelsüblicher Kaolin werden mit 500 ml Wasser in einem Doppelschneckenknetter dispergiert. Separat hierzu werden 15 g Dimethyldioctadecylammoniumchlorid (handelsüblich) in Wasser zu einer 50%igen Dispersion verdünnt und diese Dispersion wird zusammen mit 28 g Na-Bentonit in den Doppelschneckenknetter eingetragen. Danach wird eine Stunde lang homogenisiert und die erhaltene Masse wird mit Wasser zu einer Slurry mit einem Feststoffgehalt von 25% verdünnt. Zu dieser Slurry wird so viel einer 10 %igen wäßrigen Lösung von Polyvinylalkohol gegeben, daß der Gehalt von Polyvinylalkohol insgesamt 7 Gew.-% bzw. 14 Gew. % beträgt. Man erhält so eine völlig homogene Strichmasse für den Tiefdruck (Bindemittelgehalt 7%) bzw. Offsetdruck (Bindemittelgehalt 14%).

Beispiel 7

500 g Calciumcarbonat werden in einem hochscherenden Mischer mit Wasser zu einer 50 %igen Dispersion dispergiert. 22,3 g Dimethyldioctadecylammoniumchlorid (75 %ig) werden zu einer 50 %igen Dispersion verdünnt und zu der Dispersion des Calciumcarbonats gegeben. Diese Mischung wird 10 Minuten lang homogenisiert. Dann werden 60 g Carboxymethylcellulose zugegeben und weitere 30 Minuten lang homogenisiert. Man erhält so eine völlig homogene Dispersion, die sich mit einem Bindemittel beliebig zu Strichmassen mit unterschiedlichen Gehalten an Feststoff verdünnen läßt. Die erhaltenen Striche sind völlig homogen und zeigen sehr gute Hold-out Effekte.

Beispiel 8

In einem hoch scherenden Mischer wird eine Mischung aus 100 Gew.-Teilen Calciumcarbonat, 200 g Wasser, 4,6 g Diocatadecyldimethylammoniumchlorid (handelsüblich) - in Wasser als 50 %ige Lösung aufgelöst - und 12 g Carboxymethylcellulose homogenisiert, wobei soviel Wasser zugegeben wird, daß die Mischung ausreichend gerührt werden kann. Die erhaltene Mischung ist ausreichend homogen und kann beliebig mit Wasser verdünnt werden. In einem Rapid-Köthen-Blatt-bildner werden Papierblätter hergestellt, die unterschiedliche Mengen der genannten Mischung an Füllstoff enthalten. Die Blätter sind homogen, der Füllstoff ist gleichmäßig verteilt, und die Oberfläche zeigt sehr gute Hold-out Effekte.

35 Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines für die Papier- und Kartonindustrie geeigneten, die Bedruckbarkeit von Papier und Karton verbessernden Mittels, dadurch gekennzeichnet, daß man ausgehend von mindestens einem Pigment und mindestens einem wasserlöslichen oder wasserquellbaren, anionische Gruppen enthaltenden Hydrogel ein wäßriges kolloidales System bereitet, dieses mittels eines quaternären organischen Ammoniumsalzes einer Koazervation unterwirft und gegebenenfalls das bei der Koazervation erhaltene Produkt aufkonzentriert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als quaternäres organisches Ammoniumsalz Stearyldimethylbenzylammoniumchlorid oder Distearyltrimethylammoniumchlorid verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man von einem Hydrogel aus der kolloidalen Dispersion eines hydratisierten, kationenaustauschfähigen, filmbildenden smektischen Schichtsilikats ausgeht, das eine Ionenaustauschfähigkeit von 50 bis 120 mVal/100 g aufweist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als smektitisches Schichtsilikat Na-Bentonit verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein wasserlösliches oder wasserquellbares, anionische Gruppen enthaltendes koazervierbares Hydrogel aus nativen oder synthetischen organischen Polymeren verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man der Koazervation ein kolloidales System mit einem Gesamtfeststoffgehalt von 2 bis 15 Gew.-% unterwirft.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gewichtsverhältnis von Pigment zu Hydrogel, bezogen auf Feststoffe, derart wählt, daß der Anteil der über die Koazervation gebildeten Umhüllungen der Pigmentteilchen, bezogen auf diese, 5 bis 40 Gew.-% betragen.

8. Mittel, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 7.

9. Verwendung eines Mittels, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 7, zur Herstellung einer Papier-oder Kartonstreichmasse.

10. Verwendung eines Mittels, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 7, als Füllstoff zum Einmischen in einen Papierrohstoff.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	EP-A-0 016 465 (FELDMÜHLE) * Ansprüche 1,6,7,10,16; Seite 15, Zeilen 26-31; Beispiele 1-9 *	1,5,8,9	C 09 C 3/00 D 21 H 1/22 D 21 H 3/78
A	ABSTRACTS BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, Band 52, Nr. 11, Mai 1982, Seite 1245, Zusammenfassung Nr. 11804, Appleton, Wisconsin, US; J. WEIGL et al.: "Effect and technological as well as economic aspects of the pretreatment of fillers for groundwood-containing printing papers", & PAPIER 35, Nr. 10A: V46-55 (Okt. 1981) * Insgesamt *	1,8,10	
A	EP-A-0 104 904 (BLUE CIRCLE INDUSTRIES PLC) * Zusammenfassung; Seiten 8,10-13 *	1,3,8, 10	
A	EP-A-0 192 252 (SÜD-CHEMIE* Insgesamt * & DE-A-3 506 278 (Kat. D))	1-4,6,8 -10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4) B 41 M D 21 H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19-05-1988	Prüfer NESTBY K.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			