

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88114669.0**

51 Int. Cl.4: **D21H 1/22**

22 Anmeldetag: **08.09.88**

30 Priorität: **14.09.87 DE 3730833**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.03.89 Patentblatt 89/12

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

71 Anmelder: **MD-Papierfabriken Heinrich
Nicolaus GMBH**
Ostenstrasse 5
D-8060 Dachau(DE)

72 Erfinder: **Weigl, Josef**
Riederstrasse 31
D-8000 München 60(DE)
Erfinder: **Hofmann, Hans-Peter**
Hermann-Stockmann-Strasse 86
D-8060 Dachau(DE)
Erfinder: **Von Raven, Axel, Dr.**
Dollstrasse 8
D-8124 Seeshaupt(DE)

74 Vertreter: **Reitzner, Bruno, Dr. et al**
Patentanwälte Dipl.-Ing. R. Splanemann Dr.
B. Reitzner, Dipl.-Ing. K. Baronetzky Tal 13
D-8000 München 2(DE)

54 **Kationisch eingestellte Pigmentdispersion und Streichfarbe.**

57 Eine kationisch eingestellte Pigmentdispersion, die insbesondere zur Herstellung von Streichfarben zur Papierbeschichtung geeignet ist, enthält

(a) eine Calciumsulfat, Talkum und/oder Aluminiumhydroxid als Hauptbestandteil oder Verschnittkomponente enthaltende oder daraus bestehende Pigmentkomponente;

b) ein kationisches Polymer oder eine quaternäre Ammoniumverbindung als Dispergiermittel; und/oder

c) ein die Teilchen der Pigmentkomponente (a) als Schutzkolloid umhüllendes kationisiertes Polymer, das aus hydrophilen Polyacrylaten oder -methacrylaten, abgebauten Stärken oder abgebauten modifizierten Stärken, abgebauten Galaktomannanen oder abgebauten modifizierten Galaktomannanen, Methylcellulosen, Hydroxymethylcellulosen, Carboxymethylcellulosen, abgebauten Alginaten, Proteinen und/oder Polyvinylalkohol erhalten worden ist.

EP 0 307 795 A2

Kationisch eingestellte Pigmentdispersion und Streichfarbe

Die Erfindung betrifft kationisch eingestellte Pigmentdispersionen sowie Streichfarben für die Papierbeschichtung.

Die zur Herstellung von Streichfarben verwendeten Streichpigmente, die im trockenen Zustand angeliefert werden, haben in der Regel eine anionische Grenzflächenladung, und die Pigmentteilchen liegen
5 gewöhnlich als Agglomerate bzw. grobteilige Aggregate vor, die sich sowohl auf die Verarbeitung der Streichfarbe als auch auf die Strichqualität nachteilig auswirken. Für eine optimale Anwendung der Füllstoffe und Streichpigmente bei der Papierherstellung und -veredelung sollen die einzelnen Teilchen als Primärteilchen, d.h. entflokt, vorliegen.

10 Zur Dispergierung der Agglomerate ist eine kombinierte Anwendung von geeigneten Dispergiergeräten und der Einsatz von chemischen Hilfsmitteln erforderlich. Eine optimale Dispergierung stellt sicher, daß die Anziehungskräfte zwischen den Teilchen eliminiert werden oder diesen entgegengewirkt wird, so daß eine Reagglomeration der Pigmentteilchen nach der Herstellung der Dispersion verhindert wird.

Die gebräuchlichsten anorganischen und organischen Dispergiermittel, die in der Papierindustries
15 eingesetzt werden, sind fast ausschließlich polyanionisch (z.B. Polyphosphate und Polyacrylate). Durch diese Dispergiermittel werden die Pigmentagglomerate zu Primärteilchen aufgebrochen, wodurch die optischen Eigenschaften der mit den Streichfarben gestrichenen Papiere verbessert werden, da feinere Teilchen einen besseren Papier- und Druckglanz geben. Auch können durch die Dispergierung Pigmentslurries und somit Streichfarben mit einem hohen Feststoffgehalt erhalten werden, die auch bei erhöhter
20 Lager- und Verarbeitungstemperatur nicht zum vorzeitigen Ausflocken neigen. Die anionischen Dispergiermittel haben jedoch eine Reihe von Nachteilen.

Bei der Anlagerung von Dispergiermittel an die Pigmentteilchen werden diese in ihrer negativen Ladung verstärkt, wodurch eine Verringerung der Adsorption der üblicherweise verwendeten anionischen Bindemittel (z.B. Stärke, Acrylsäureester, Styrol-Butadien-Latex, Polyvinylacetate, Polyvinylalkohol) an den Pigment-
25 teilchen eintritt. Ferner tritt eine verstärkte Bindemittelwanderung in das Basispapier sowie an die Strichoberfläche auf.

Weiterhin ergibt sich eine Erniedrigung des Sedimentvolumens der Streichfarbe und damit geringeres Strichvolumen und eine schlechtere Faserabdeckung.

Schließlich können Beeinträchtigungen der Produktion durch ungewollte Wechselwirkungen mit kationischen Hilfsmitteln bei der Papierherstellung, insbesondere Ausflockungen, auftreten, wenn die Streichfarben
30 bzw. der gestrichene Ausschub in den Papierherstellungsprozeß zurückgeführt werden.

Die negativen Auswirkungen der anionischen Dispergiermittel können in einem gewissen Grad durch eine Ladungsreduzierung mit entsprechenden Bindemitteln (z.B. carboxylgruppenreiche Bindemittel) und durch den Zusatz von niedermolekularen kationischen Hilfsmitteln, sogenannten Immobilisierungsmitteln,
35 behoben werden. Problematisch ist jedoch immer noch die Produktionsbeeinträchtigung durch verschiedene anionische Dispergiermittel, die über den Streichausschub bzw. die Streichfarbenrückführung in den Papierherstellungsprozeß gelangen. Die anionischen Dispergiermittel treten in ungewollte Wechselwirkung mit den kationischen Hilfsmitteln, wodurch ein Mehrverbrauch an kationischen Hilfsmitteln erforderlich wird. Außerdem wirkt das entstandene Koazervat (Wechselwirkungsprodukt) als Störstoff bei dem Papierherstellungs-
40 prozeß.

Zur Behebung dieser Nachteile wurde bereits ein theoretisches Konzept entwickelt, das auf dem Gedanken beruht, Streichfarben für die Papierbeschichtung kationisch einzustellen.

Dieses Konzept, das in Verbindung mit einigen Vorversuchen im "Wochenblatt für Papierfabrikation" 6 -
45 (1984), Seiten 176 bis 183 beschrieben ist, beruht darauf, Pigmente in einem kationischen Dispergiermittel zu dispergieren und auf diese Weise ein kationisiertes Pigment zu erzeugen und die so hergestellte Dispersion mit einem kationischen Bindemittel zu einer Streichfarbe zu verarbeiten. Als kationische Dispergiermittel wurden quaternäre Ammoniumverbindungen, Polyamino-Amid-Fettsäureverbindungen und stark abgebaute niedermolekulare kationische Galaktomannane vorgeschlagen. Als Pigmente, die mit Hilfe dieser Dispergiermittel dispergiert wurden, wurden Kaolin und Calciumcarbonat vorgeschlagen. Die so
50 behandelten Pigmente wurden dann in Form einer wäßrigen Aufschlämmung mit einer gewissen Menge kationischer synthetischer Bindemittel zu einer Streichfarbe verarbeitet.

Bei diesen Untersuchungen zeigte sich insbesondere, daß nur durch trockenes CaCO_3 die gewünschten Feststoffgehalte - die heute bei der Verarbeitung in der Streichfarbe notwendig sind - erreichbar sind, jedoch nicht mit Kaolin oder anderen Streichpigmenten, und daß auch bei CaCO_3 sehr hohe kationische Dispergiermittelmengen notwendig sind, um diese Feststoffgehalte zu erzielen. Die mit diesen Pigmentdispersionen

nen hergestellten kationisch eingestellten Streichfarben hatten im Vergleich zu anionisch eingestellten Streichfarben ein niedriges Wasserretentionsvermögen und dadurch schlechtere Laufeigenschaften.

Aufgrund ihrer hohen Viskositäten zeigten sie bereits mit einer langsam laufenden Laborstreichmaschine Lauschwierigkeiten, die sich bei der Übertragung auf die Praxis noch verstärkten. Auch bei der Slurryaufbereitung und -Lagerung traten infolge der hohen Viskositätswerte Probleme, z.B. eine hohe Scherempfindlichkeit (Reagglomeration) und eine schlechte Siebbarkeit auf. Bei der Lagerung wurde eine deutliche Erhöhung der Viskositätswerte festgestellt. Bei der Streichfarbenverarbeitung wurden eine Streichfarbeneindickung im Arbeitskreislauf sowie hohe thixotrope Fließigenschaften beobachtet, wodurch aufgrund schlechter Farbrückspielegenschaften das Papier streifig und die Strichverteilung ungleichmäßig wurde. Ferner traten Endqualitätsprobleme infolge von Strichgewichtunterschieden über die Papierbahnbreite, schlechtem "coating hold out" und lappiger Papierqualität auf, die bei einem Praxisdruckversuch zu Passerschwierigkeiten und Auslageschwierigkeiten (umgelegte Papierkanten) führten. Auch die Naßrupffestigkeit und Offset-Bedruckbarkeiten waren schlecht.

Schließlich war es nicht möglich, in schwach saurem Medium zu arbeiten, da die Pigmentdispersion bzw. die Streichfarbe eine Tendenz zum Ausflocken der Pigmentteilchen zeigte.

Eine Streichfarbe in schwach saurem Medium hat aber den Vorteil, daß man mit niedrigen Dispergiermittelmengen bei der Pigmentdispergierung auskommt, aufgrund der guten Dispergierwirkung der Protonen. Weiterhin kann im schwach sauren Medium eine breitere Palette von Bindemitteln eingesetzt werden, wie z.B. amphotere Binder und Bindemittel auf Proteinbasis, die im schwach sauren Bereich ebenfalls kationisch vorliegen. Die saure Fahrweise ist dagegen mit CaCO_3 nicht möglich, aufgrund der Zersetzung des Carbonats.

Andere Streichpigmente konnten bisher nicht so kationisch dispergiert werden, daß bei der Streicherei die gewünschten Feststoffgehalte eingestellt werden konnten.

Ausgehend von diesen Nachteilen der bekannten kationisch eingestellten Streichfarben, lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, kationisch eingestellte Pigmentdispersionen bzw. Streichfarben zur Verfügung zu stellen, in welchen Pigmente eingesetzt werden, deren Verwendung in der erforderlichen hohen Konzentration wegen ihrer hohen Viskosität in wäßriger Dispersion bisher unmöglich war.

Diese Aufgabe läßt sich erfindungsgemäß mit Hilfe von Pigmentdispersionen lösen, die gekennzeichnet sind durch

(a) eine Calciumsulfat, Talkum und/oder Aluminiumhydroxid als Hauptbestandteil oder Verschnittkomponente enthaltende oder daraus bestehende Pigmentkomponente;

b) ein kationisches Polymer oder eine quaternäre Ammoniumverbindung als Dispergiermittel; und/oder

c) ein die Teilchen der Pigmentkomponente (a) als Schutzkolloid umhüllendes kationisiertes Polymer, das aus hydrophilen Polyacrylaten oder -methacrylaten, abgebauten Stärken oder abgebauten modifizierten Stärken, abgebauten Galaktomannanen oder abgebauten modifizierten Galaktomannanen, Methylcellulosen, Hydroxymethylcellulosen, Carboxymethylcellulosen, abgebauten Alginaten, Proteinen und/oder Polyvinylalkohol erhalten worden ist.

Das Calciumsulfat kann erfindungsgemäß als wasserfreies Calciumsulfat, als Halbhydrat oder als Dihydrat vorliegen. Das Aluminiumhydroxid kann mit kationischer Oberfläche oder aber auch, bedingt durch Mahlhilfsmittel, mit anionischer Oberfläche vorliegen. Das Talkum ist im allgemeinen ohne Netzmittel schwer dispergierbar. Die genannten Pigmentkomponenten können erfindungsgemäß auch mit anderen Pigmenten, wie Kaolin und/oder Calciumcarbonat verschnitten sein, wobei die Verschnittpigmente auch überwiegen können.

Wäßrige Dispersionen der erfindungsgemäß verwendeten Ausgangspigmente haben auch bei verhältnismäßig niedrigen Feststoffgehalten sehr hohe Viskositäten, wenn sie auf herkömmliche Weise dispergiert werden. Beispielsweise liegen die Brookfield-Viskositäten von ca. 50 %igen Dispersionen zwischen etwa 5000 und 8000 mPa.s (Spindel 5 mit 50 Upm).

Bei Calciumsulfat bewirkt die hohe Löslichkeit (etwa 2 g /Liter bei Raumtempertur) unkontrollierte Flockungen mit anderen Verschnittpigmenten. Außerdem wird die Dispergierwirkung von herkömmlichen Dispergiermitteln aufgehoben.

Die erfindungsgemäßen Pigmentdispersionen zeichnen sich durch niedrige Viskositäten auch bei hohen Feststoffgehalten aus.

Die erfindungsgemäßen Pigmentdispersionen sind in ihrer kationischen Form lagerfähig. Durch die Verwendung der Schutzkolloide (c) können die Anteile an teuren Umladungsmitteln deutlich niedriger gehalten werden. Ferner haben die Schutzkolloide wasserretendierende Eigenschaften sowie gute Pigmentabbindungs-Eigenschaften. Dieser wasserretendierende Effekt ist vor allem bei der Streichfarben-

verarbeitung an schnell laufenden Streichmaschinen wichtig, da unter den hohen hydrodynamischen Belastungen bei der Streichfarbendosierung und -Egalisierung die Streichfarbe bei schlechter Wasserretention mobilisierend wirkendes Wasser, Binde- und Hilfsmittel an das Rohpapier verliert, wodurch starke Verarbeitungs- und Endqualitätsprobleme, wie sie vorstehend geschildert wurden, auftreten.

5 Die erfindungsgemäßen Pigmentdispersionen sind vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, daß das kationisierte Polymer (c) in situ durch Kationisierung der mit den hydrophilen Ausgangspolymeren umhüllten Pigmentteilchen (a) erhalten worden ist. Durch diese Maßnahme wird die Herstellung der kationisierten Pigmentdispersionen vereinfacht, weil die externe Kationisierung des Schutzkolloids entfällt.

10 Das als Komponente (b) verwendete Dispergiermittel ist vorzugsweise eine oligomere oder polymere quaternäre Ammoniumverbindung. Derartige Verbindungen haben gegenüber niedermolekularen quaternären Ammoniumverbindungen mit niedriger Ladungsdichte den Vorteil, daß die Umladung bei geringeren Zugabemengen schneller erfolgt und ein positives Zeta-Potential erreicht wird.

Das kationische Polymer wird vorzugsweise durch Umsetzung der hydrophilen Ausgangspolymeren mit stickstoffhaltigen Verbindungen und Quaternisierung der Umsetzungsprodukte erhalten.

15 Ein besonderer Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß die Pigmentdispersionen auch bei schwach saurem pH-Wert verwendet werden können. Dies hat den Vorteil, daß die Menge des Dispergiermittels (b) herabgesetzt werden kann bzw. Streichfarben mit höheren Feststoffgehalten erzielt werden können.

20 Die Kationisierung der Schutzkolloide (c) erfolgt vorzugsweise durch Umsetzung der hydrophilen Ausgangspolymeren mit stickstoffhaltigen Verbindungen und Quaternisierung der Umsetzungsprodukte bzw. durch Umsetzung mit einem kationischen Polymer oder Copolymer aus der Gruppe der Melamin-Formaldehydharze, Epichlorhydrinharze, Dicyandiamidharze, quaternären Acrylate, der polymeren Diallylverbindungen oder der polymeren Guanidinverbindungen. Diese kationischen Polymeren werden auch bevorzugt für das kationische Polymer (b) eingesetzt.

25 Das Schutzkolloid (c) kann auch von vornherein kationisiert sein. Zu diesen Verbindungen zählen z.B. Proteine bei schwach saurem pH-Wert. Vorzugsweise ist das Schutzkolloid jedoch ein Umsetzungsprodukt aus einer oder mehreren hydrophilen Ausgangspolymeren mit ursprünglich anionischem Charakter aus der Gruppe der Polyacrylate und -methacrylate, abgebauten Stärken oder abgebauten modifizierten Stärken, abgebauten Galaktomannanen, abgebauten modifizierten Galaktomannanen, Methylcellulosen, Hydroxymethylcellulosen, Carboxymethylcellulosen, abgebauten Alginaten und einem oder mehreren kationischen Polymeren oder Copolymeren aus der Gruppe der Melamin-Formaldehydharze, Epichlorhydrinharze, polymeren Diallylverbindungen, polymeren Guanidinverbindungen und Dicyandiamidharzen. Bei Polyvinylalkoholen handelt es sich um nichtionogene Verbindungen, aus denen ebenfalls kationisierte Schutzkolloide hergestellt werden können.

35 Das kationisierte Schutzkolloid (c) kann auch das Umsetzungsprodukt aus einer oder mehreren der vorstehend angegebenen Substanzen mit ursprünglich anionischem Charakter und einer quaternären Ammoniumverbindung der allgemeinen Formel



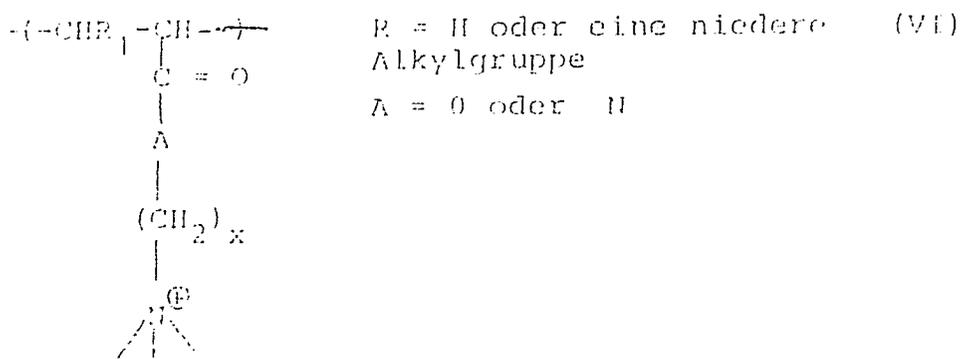
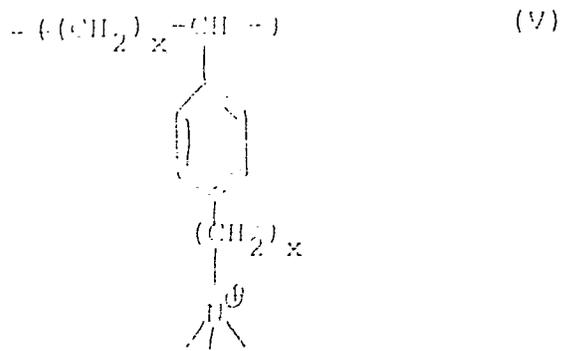
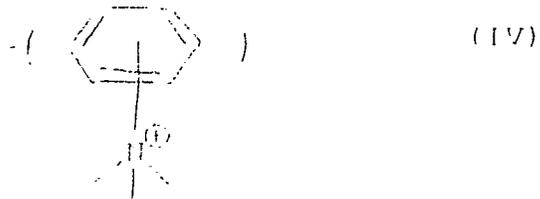
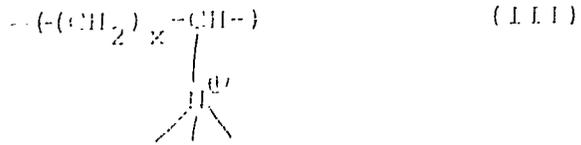
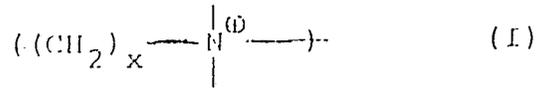
40 worin R eine Alkylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen und X⁻ ein Anion, insbesondere ein Chloridion, bedeuten.

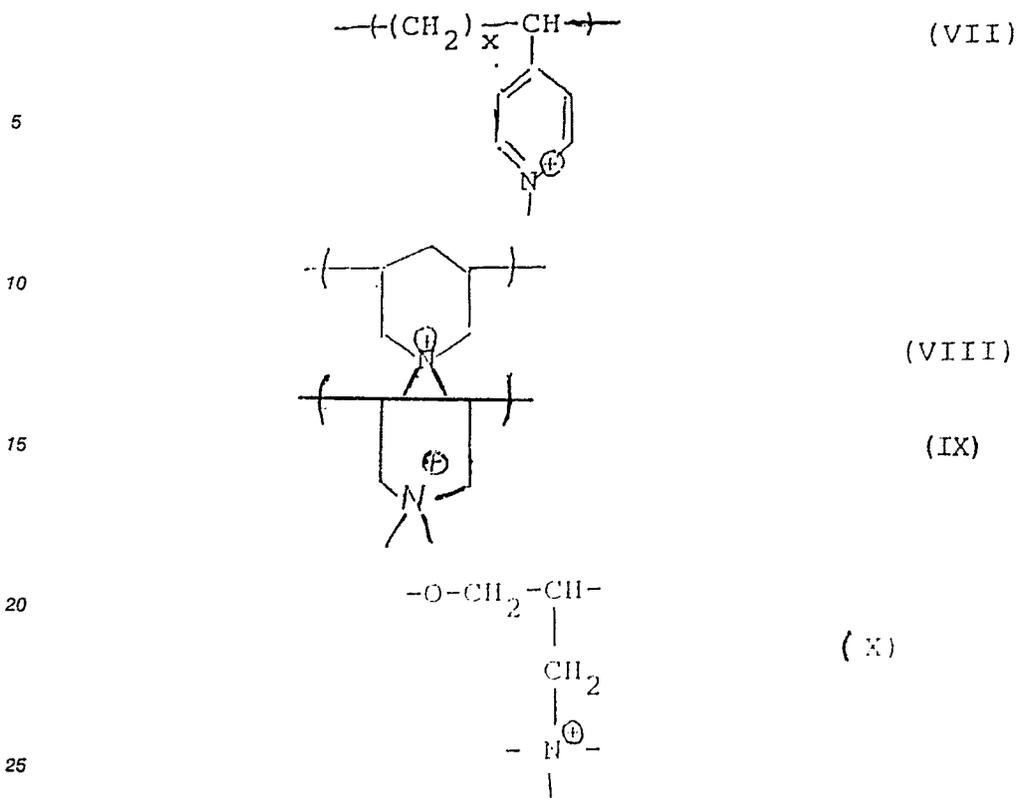
Das erfindungsgemäß verwendete kationische Polymer bzw. Copolymer (b) ist vorzugsweise ein Poly-(Diallyldimethylammoniumchlorid) und hat vorzugsweise ein Molekulargewicht entsprechend einer Viskosität von 500 bis 1500 mPa.s (Brookfield-Viskosität bei 15 % Feststoffgehalt, 20 UPM und Raumtemperatur).

45 Vorzugsweise stellt das kationische Polymer bzw. Copolymer (b) eine polymere quaternäre Ammoniumverbindung nach einem der folgenden Strukturtypen dar:

50

55





worin x 1 bis 3 bedeutet.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform stellt das kationische Polymer oder Copolymer (b) ein Poly-(diallylammoniumchlorid) oder ein Poly-(3,5-methylen-piperidiniumchlorid) dar, wobei die Stickstoffatome gegebenenfalls durch niedere Alkylgruppen substituiert sind.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung einer kationisch eingestellten Pigmentdispersion, wie sie vorstehend beschrieben ist; dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Suspension der gegebenenfalls mit dem kationisierten Polymer (c) umhüllten Pigmentteilchen (a) mit dem kationischen Polymer (b) dispergiert.

Vorzugsweise geht man hierbei so vor, daß man die Pigmentteilchen (a) vor dem Dispergieren so weit mit dem kationisierten Polymer (c) umhüllt, bis das Zeta-Potential der die umhüllten Pigmentteilchen (a) enthaltenden Dispersion einen Wert am isoelektrischen Punkt bzw. im kationischen Bereich erreicht hat. Es ist also günstig, daß die Pigmentteilchen zunächst mit dem kationisierten Schutzkolloid (c) umhüllt werden, bevor sie mit dem Dispergier- und Umladungsmittel (b) dispergiert werden.

Man kann aber auch die Pigmentkomponente (a) mit dem hydrophilen Ausgangspolymer umhüllen und in situ mit dem kationischen Polymer oder mit der quaternären Ammoniumverbindung (b) kationisieren.

Gegenstand der Erfindung ist ferner eine Streichfarbe für die Papierbeschichtung, die eine Pigmentdispersion, wie sie vorstehend beschrieben ist, und (d) ein Bindemittel oder Bindemittelgemisch zum Verbinden der dispergierten und gegebenenfalls mit dem kationisierten Polymer (c) umhüllten Pigmentteilchen (a) untereinander und mit der Papieroberfläche enthält. Vorzugsweise ist das Bindemittel bzw. Bindemittelgemisch (d) auch im neutralen bzw. alkalischen Bereich kationisch oder amphoter. Amphotere Bindemittel werden im allgemeinen jedoch nur bei Streichfarben mit schwach saurem pH-Wert verwendet.

Erfindungsgemäß kann die Menge des Bindemittels (d) relativ niedrig gehalten werden, wenn das Schutzkolloid (c) verwendet wird da dieses eine Co-Bindemittelfunktion hat.

Bevorzugte synthetische Bindemittel (d) sind Styrol-Butadien-oder Styrol-Acrylat-Copolymere mit funktionellen kationischen Gruppen und/oder kationische Polyvinylacetate, kationische Polyvinylalkohole bzw. deren Copolymere.

Ferner kann das Bindemittel (d) aus der Gruppe der abgebauten und nativen Galaktomannane, Stärken, Methylcellulosen, Hydroxymethylcellulosen, Carboxymethylcellulosen, Alginate, Proteine und Polyvinylalkohole ausgewählt sein und kationische Gruppen enthalten. Proteine sind besonders für den schwach sauren Bereich geeignet, da sie wegen ihrer amphoteren Natur von vornherein eine kationische Ladung haben. Der isoelektrische Punkt liegt bei einem pH-Wert von 5 bis 6. Werden Proteine im alkalischen Bereich

verwendet, so sollten sie leicht kationisiert sein (z.B. durch Koazervatbildung oder durch echte Kationisierung).

Bei Verwendung von Stärke soll diese sowohl für den sauren als auch für den alkalischen Bereich kationisiert vorliegen. Die Bindemittel beeinflussen auch die Wasserretention der Streichfarbe.

5 Es hat sich gezeigt, daß synthetische Bindemittel, die nur über das Emulgatorsystem kationisiert waren, also in ihrem eigenen Gerüst noch anionisch waren, für die genannten kationischen Streichfarben weniger geeignet sind.

Die erfindungsgemäße Streichfarbe kann ferner als Hilfsmittel kationische oder nicht ionogene Verdickungsmittel (z.B. Galaktomannane oder synthetische Verdickungsmittel), und/oder Wasserretentionshilfs-
 10 mittel enthalten. Ferner kann die Streichfarbe Hilfsmittel, wie Gleitmittel (z.B. Fettsäurederivate, Wachse oder Paraffine in Emulsionsform), optische Aufheller (z.B. Stilben-Derivate) und/oder Naßverfestigungsmittel (z.B. kationische oder nichtionogene Harze) enthalten.

Eine bevorzugte Streichfarbe enthält die Komponenten, bezogen auf 100 Gewichtsteile trockenes Pigment (a) in folgenden Gewichtsanteilen:

15

	Tiefdruck	Offset/Buchdruck
(c) Schutzkolloide	0,1- 6,0	0,1 - 6,0
(b) Dispergiermittel	0,0- 3,0	0,0 - 3,0
20 (d) Natürl.Bindemittel	0,0-10,0	1,0 - 20,0
(e) Synth.Bindemittel	1,0- 7,0	1,0 - 15,0
(f) Hilfsmittel wie oben angegeben	0,2- 4,0	0,2 - 5,0
(g) Naßverfestigungsmittel	0,0- 3,0	0,0 - 5,0

25

Die erfindungsgemäße Streichfarbe wird vorzugsweise dadurch hergestellt, daß man die erfindungsgemäße Pigmentdispersion in einem geeigneten Mischaggregat vorlegt, das für den gewünschten Endfeststoffgehalt der Streichfarbe erforderliche Verdünnungswasser zusetzt und bei hoher Mischintensität das
 30 gegebenenfalls in einem separaten Arbeitsgang gelöste natürliche Bindemittel und/oder anschließend das synthetische Bindemittel zusetzt. Nach der Einarbeitung der Bindemittel werden, falls erforderlich, das Verdickungsmittel und das Wasserretentionshilfsmittel und anschließend die übrigen Hilfsmittel, wie Gleitmittel und im Bedarfsfall optische Aufheller und am Schluß das Naßverfestigungsmittel zugesetzt. Die angegebene Reihenfolge hat sich für die Herstellung einer agglomeratfreien, gut verarbeitbaren Streichfarbe besonders bewährt.

35

Die erfindungsgemäße Streichfarbe hat eine gute Haftung an der normalerweise negativ geladenen Papierfaser. Diese Eigenschaft kann man sich zunutze machen, indem man überschüssige Streichfarbe, z.B. bei einem Papiersortenwechsel, der Papiermasse als Füllstoff zusetzt. Im Gegensatz zu einer anionischen Streichfarbe, die mit kationischen Hilfsmitteln ungewollte Wechselwirkungen eingeht, kann die erfindungsgemäße kationische Streichfarbe bedenkenlos in den Papiermaschinenkreislauf gelangen, da die Wechselwirkung mit den kationischen Hilfsmitteln ausbleibt bzw. über diesen Weg Abwasserprobleme
 40 vermieden werden.

45

Ferner haben die erfindungsgemäßen Streichfarben, wenn sie der Papiermasse als Füllstoffe zugesetzt werden, die Nebenwirkung, daß sie auch die beim Holzaufschluß zur Herstellung von Papier anfallenden anionischen Abbauprodukte, wie Dextrine, Lignine, Hemicellulose usw. binden. Die anionischen Störstoffe werden an der kationisch eingestellten Pigmentgrenzfläche adsorbiert und mit dem Papier ausgetragen, so daß die Abwasserbelastung auch in dieser Hinsicht geringer wird.

Durch diese Adsorption werden die Rohpapiereigenschaften, wie Opazität, Festigkeit, Porosität usw. verbessert.

Die Erfindung ist durch die nachstehenden Beispiele erläutert:

50

Beispiele 1 und 2

55

Kationische Pigmentdispersionen aus den nachstehend angegebenen Komponenten

	Beisp.1	Beisp.2
Wasser für 58,3 bzw. 49,8 %ige Dispersion	1122 g	1777 g
22%ige PVA-Lösung	91 g	68 g
5 Talkum (60 % < 2 µm als Pigment (a))	2181 g	2181 g
45%ige Lösung von Poly-(Diallyldimethylammoniumchlorid) als Dispergiermittel (b)	52 g	33 g

Das Talkum wurde mit Wasser und der PVA-Lösung (hydrophiles Ausgangspolymer) versetzt und gründlich vermischt. Dann wurde die Dispergiermittellösung (b) zugesetzt, wodurch das zunächst anionische Pigment umgeladen wurde. Die erhaltene Dispersion hatte folgende Eigenschaften:

	Beisp.1	Beisp. 2
15 Feststoffgehalt (Gew.-%)	58,3	49,8
pH-Wert	8, 2	8,6
Brookfield-Viskosität bei 50 UPM, Spindel 5, Raumtemperatur mPa.s	880	48
Brookfield-Viskosität bei 100 UPM, Spindel 5, Raumtemperatur mPa.s	600	60
Zeta-Potential (mV)	+ 87	+ 63

Zum Vergleich hatte eine Dispersion mit unbehandeltem Talkum folgende Eigenschaften:

Feststoffgehalt 49,2 Gew.-%
 pH-Wert 8,6
 Brookfield-Viskosität bei 50 UPM, Spindel 5, Raumtemperatur 6600 mPa.s
 25 Brookfield-Viskosität bei 100 UPM, Spindel 5, Raumtemperatur 3900 mPa.s
 Zeta-Potential -22 mV

Die erfindungsgemäßen Dispersionen hatten also trotz höherem Feststoffgehalt bzw. bei praktisch gleichem Feststoffgehalt eine wesentlich niedrigere Viskosität als die Vergleichsdispersion.

Beispiel 3

Eine kationische Pigmentdispersion aus den nachstehend angegebenen Komponenten

35 Wasser für 64,4%ige Dispersion 830 g
 Talkum (60 % < 2µm als Pigment (a)) 2181 g
 45%ige Lösung von Poly-(Diallyldimethylammoniumchlorid) als Dispergiermittel (b) 105 g
 wurde wie folgt hergestellt:

Das Talkum wurde mit Wasser gründlich vermischt. Dann wurde die Dispergiermittellösung (b) 40 zugesetzt, wodurch das zunächst anionische Pigment umgeladen wurde.

Die erhaltene Dispersion hatte folgende Eigenschaften:

Feststoffgehalt 64,4 Gew.-%
 pH-Wert 7,9
 Brookfield-Viskosität bei 50 UPM, Spindel 4, Raumtemperatur 620 mPa.s
 45 Brookfield-Viskosität bei 100 UPM, Spindel 4, Raumtemperatur 510 mPa.s
 Zeta-potential +96 mV

Dieses Beispiel zeigt, daß auch ohne Verwendung eines Schutzkolloids, d.h. nur mit der Dispergiermittellösung (b) eine starke Erniedrigung der Viskosität erhalten werden konnte.

Beispiel

Eine kationische Pigmentdispersion aus den nachstehend angegebenen Komponenten

55 Wasser für 66,6%ige Dispersion 180 g
 29%ige phosphatierte Stärkelösung 138 g
 Gips (55 % < 2 µm als Pigment (a)) 2667 g
 45%ige Lösung von Poly-(Diallyldimethylammoniumchlorid) als Dispergiermittel (b) 44 g

wurde wie folgt hergestellt.

Der Gips wurde mit Wasser und der phosphatierten Stärkelösung (hydrophiles Ausgangspolymer) versetzt und gründlich vermischt. Dann wurde die Dispergiermittellösung (b) zugesetzt, wodurch das zunächst anionische Pigment umgeladen wurde.

5 Die erhaltene Dispersion hatte folgende Eigenschaften:

Feststoffgehalt 66,6 Gew.-%

pH-Wert 6,6

Brookfield-Viskosität bei 50 UPM, Spindel 5, Raumtemperatur 1040 mPa.s

Brookfield-Viskosität bei 100 UPM, Spindel 5, Raumtemperatur 760 mPa.s

10 Zeta-Potential + 8 mV

Zum Vergleich hatte eine Dispersion mit unbehandeltem Gips folgende Eigenschaften:

Feststoffgehalt 57,0 Gew.-%

pH-Wert 7,5

Brookfield-Viskosität bei 50 UPM, Spindel 6, Raumtemperatur 8000 mPa.s

15 Brookfield-Viskosität bei 100 UPM, Spindel 6, Raumtemperatur 4300 mPa.s

Zeta-Potential -26 mV

Die erfindungsgemäße Dispersion hatte also trotz höherem Feststoffgehalt eine wesentlich niedrigere Viskosität als die Vergleichsdispersion.

20

Beispiel 5

Eine kationische Pigmentdispersion aus den nachstehend angegebenen Komponenten

25 Wasser für 67,4%ige Dispersion 880 g

22%ige PVA-Lösung 91 g

Aluminiumhydroxid (80 % < 0,5 μm als Pigment (a)) 2000 g

45%ige Lösung von Poly-(Diallyldimethylammoniumchlorid) als Dispergiermittel (b) 10 g

wurde wie folgt hergestellt:

30 Die PVA-Lösung (hydrophiles Ausgangspolymer) wurde mit der Dispergiermittellösung (b) versetzt und gründlich vermischt, wodurch das PVA kationisiert wurde. Dann wurde das Aluminiumhydroxid zugesetzt.

Die erhaltene Dispersion hatte folgende Eigenschaften:

Feststoffgehalt 67,4 Gew.-%

pH-Wert 9,5

35 Brookfield-Viskosität bei 50 UPM, Spindel 5, Raumtemperatur 2520 mPa.s

Brookfield-Viskosität bei 100 UPM, Spindel 5, Raumtemperatur 1500 mPa.s

Zeta-Potential +67 mV.

Zum Vergleich hatte eine Dispersion mit unbehandeltem Aluminiumhydroxid folgende Eigenschaften:

Feststoffgehalt 48,7 Gew.-%

40 pH-Wert 9,4

Brookfield-Viskosität bei 50 UPM, Spindel 5, Raumtemperatur 4500 mPa.s

Brookfield-Viskosität bei 100 UPM, Spindel 5, Raumtemperatur 2750 mPa.s

Zeta-Potential +68 mV.

45 Die erfindungsgemäße Dispersion hatte also trotz höherem Feststoffgehalt eine wesentliche niedrigere Viskosität als die Vergleichsdispersion. Die Viskositätserniedrigung, die offenbar nichts mit einer Änderung des Zeta-Potentials zu tun hat, ist vermutlich dadurch bedingt, daß durch das kationisierte Schutzkolloid die Agglomerate der sehr feinteiligen Pigmentkomponente aufgebrochen werden.

50

Beispiel 6

Die kationische Pigmentdispersion nach Beispiel 5 wurde mit einer kationischen Kaolindispersion (Verschnittpigment) folgender Zusammensetzung

55 Wasser 135 g

Kaolin (90% < 2 μm) 306 g

21%ige PVA-Lösung 60 g

45%ige Lösung vom Poly-(Diallyldimethylammoniumchlorid) 13 g

EP 0 307 795 A2

in einer solchen Menge vermischt, daß das Gewichtsverhältnis zwischen Aluminiumhydroxid und Kaolin 15 : 85 betrug.

Die erhaltene Mischdispersion hatte folgende Eigenschaften:

Feststoffgehalt 62,0 Gew.-%

5 pH-Wert 7,0

Brookfield-Viskosität bei 50 UPM, Spindel 5 Raumtemperatur 1920 mPa.s

Brookfield-Viskosität bei 100 UPM Spindel 5, Raumtemperatur 1050 mPa.s

Zeta-Potential + 58 mV.

Die Viskosität der Mischdispersion blieb auch nach längerer Lagerzeit unverändert.

10

Beispiel 7

15 Herstellung kationischer Streichfarben:

Mit den Pigmentdispersionen nach den Beispielen 1, 4 und 6 wurden Streichfarben hergestellt, deren Zusammensetzung in der nachstehenden Tabelle angegeben ist.

20

25

30

35

40

45

50

55

50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

Streichfarben für den Rollenoffsetbereich
1 2 3

Streichfarben für den Tiefdruckbereich
4 5

Streichfarbenrezeptur	1	2	3	4	5
<u>Talkum-Disp. (Beispiel 1)</u>	100			100	100
Gips-Disp. (Beisp. 4)		80			
Al(OH) ₃ -Kaolin-Disp. (Beisp. 6)		20	100		
Gleitmittel	0,36	0,36	0,36	0,76	0,86
kationische Stärke (Bindem.)	3,0	3,0	3,0	1,0	1,0
kation. Wasserretentionsm.	5,0	10,0	5,0	3,0	3,0
kation. Kunststoffbinder	2,0	1,5	2,0		
nichtionogener Naßverfestiger					
<u>Meßergebnisse</u>					
<u>Feststoffgehalt (%)</u>	54,7	62,6	57,8	50,2	60,2
pH-Wert	8,4	6,6	7,3	8,5	7,0
Wasserretention sec	33	85	74	9	35
Brookf. Viskos. 50Upm mPa.s	500	760	1080	1240	1240
Brookf. Viskos. 100Upm mPa.s	480	550	760	930	935
Zeta-Potential	+75	+23	+67	+70	+22
<u>Strichgewicht g/cm²</u>	9,1	10,0	9,2	8,7	13,0
<u>Feuchte %</u>	6,3	5,8	5,4	5,7	5,4
<u>Papierprüfungsergebnisse</u>					
Glätte (nach Bekk) sec	1560	1060	1280	1900	2340
Glanz 75° (nach Zeiß) %	22,4	13,7	20,0	25,4	21,0
Weißer %	68,8	71,2	74,5	68,7	75,7
Opazität %	89,8	93,7	93,9	88,7	90,9
Trockenrupffestigkeit cm/sec	20	54	20	-	-
Naßrupffestigkeit	stärkeres Rupfen	normal	stärkeres Rupfen	-	-
<u>Tiefdruck-Bedruckbarkeit</u>	-	-	-	gut	sehr gut

55 Aus den Pigmentdispersionen nach den Vergleichsbeispielen 1, 4 und 5 konnten keine Streichfarben mit ausreichend hohen Feststoffgehalten bei verarbeitbaren Viskositäten hergestellt werden. Nach kurzer Lagerzeit dickten die Streichfarben so stark ein, daß keine Streichversuche mehr möglich waren. Die erfindungsgemäßen Streichfarben dickten auch nach längerer Verarbeitung nicht ein. Papiere mit den erfindungsgemäßen Streichfarben zeichneten sich durch eine gleichmäßige geschlossene Oberfläche, eine

gute Faserabdeckung, eine hohe Opazität und ein hohes Strichvolumen aus. Die Offset-Bedruckbarkeit und die Tiefdruck-Bedruckbarkeit der erhaltenen Papiere waren gut.

5 Ansprüche

1. Kationisch eingestellte Pigmentdispersion, insbesondere zur Herstellung von Streichfarben zur Papierbeschichtung, gekennzeichnet durch

(a) eine Calciumsulfat, Talkum und/oder Aluminiumhydroxid als Hauptbestandteil oder Verschnittkomponente enthaltende oder daraus bestehende Pigmentkomponente;

b) ein kationisches Polymer oder eine quaternäre Ammoniumverbindung als Dispergiermittel; und/oder

c) ein die Teilchen der Pigmentkomponente (a) als Schutzkolloid umhüllendes kationisiertes Polymer, das aus hydrophilen Polyacrylaten oder -methacrylaten, abgebauten Stärken oder abgebauten modifizierten Stärken, abgebauten Galaktomannanen oder abgebauten modifizierten Galaktomannanen, Methylcellulosen, Hydroxymethylcellulosen, Carboxymethylcellulosen, abgebauten Alginaten, Proteinen und/oder Polyvinylalkohol erhalten worden ist.

2. Pigmentdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das kationisierte Polymer (c) in situ durch Kationisierung der mit dem hydrophilen Ausgangspolymer umhüllten Pigmentteilchen (a) erhalten worden ist.

3. Pigmentdispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das kationisierte Polymer (c) durch Umsetzung der hydrophilen Ausgangspolymeren mit stickstoffhaltigen Verbindungen und Quaternisierung der Umsetzungsprodukte bzw. durch Umsetzung mit einem kationischen Polymer oder Copolymer aus der Gruppe der Melamin-Formaldehydharze, Epichlorhydrinharze, Dicyandiamidharze, quaternären Acrylate, der polymeren Diallylverbindungen oder der polymeren Guanidinverbindungen erhalten worden ist.

4. Pigmentdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Polymer (b) ein Polymer oder Copolymer aus der Gruppe der Melamin-Formaldehydharze, Epichlorhydrinharze, Dicyandiamidharze, quaternären Acrylate, der polymeren Diallylverbindungen oder der polymeren Guanidinverbindungen darstellt.

5. Pigmentdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Polymer (b) quaternäre Hydrocarbylammoniumgruppen enthält.

6. Pigmentdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Polymer oder Copolymer (b) ein Poly-(Diallyldimethylammoniumchlorid) ist oder enthält und vorzugsweise ein Molekulargewicht entsprechend einer Viskosität von 500 bis 1500 mPa.s (Brookfield-Viskosität bei 15 % Feststoffgehalt, 20 Upm und Raumtemperatur) aufweist.

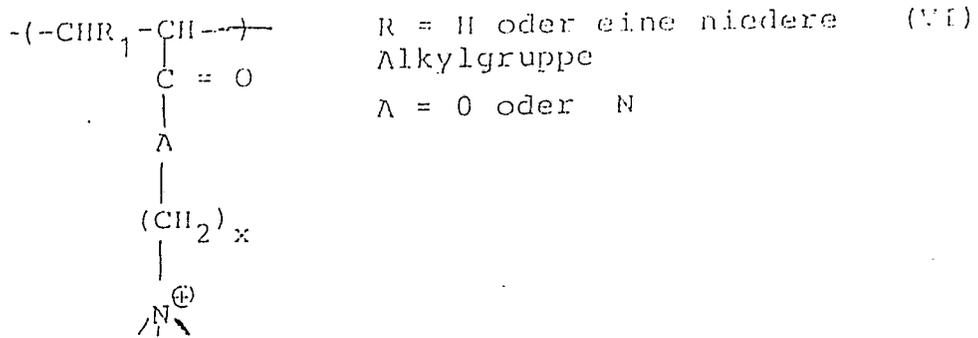
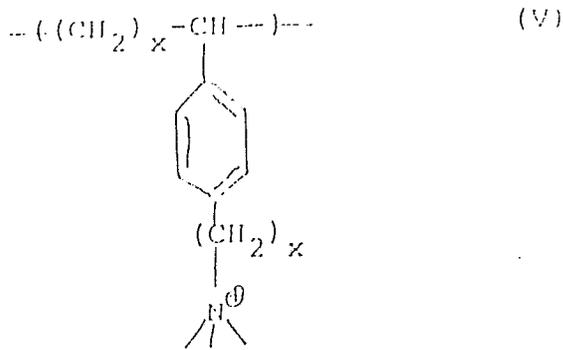
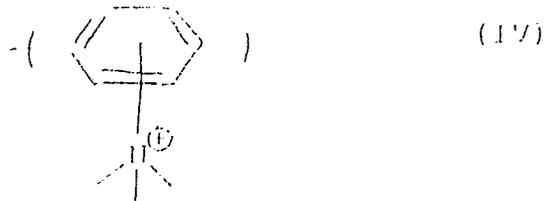
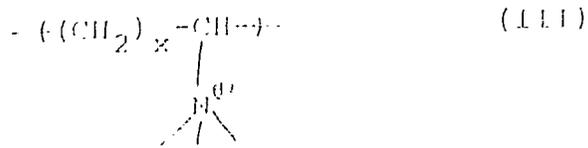
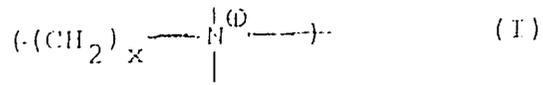
7. Pigmentdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Polymer bzw. Copolymer (b) eine polymere quaternäre Ammoniumverbindung nach einem der folgenden Strukturtypen darstellt:

40

45

50

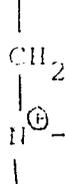
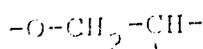
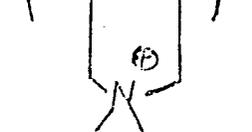
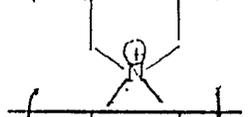
55



45

50

55



(X)

worin x 1 bis 3 bedeutet.

8. Pigmentdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Polymer oder Copolymer (b) ein Poly-(diallyl-ammoniumchlorid) oder ein Poly-(3,5-methylenpiperidiniumchlorid) ist oder enthält, worin die Stickstoffatome gegebenenfalls durch niedere Alkylgruppen substituiert sind.

9. Verfahren zur Herstellung einer kationisch eingestellten Pigmentdispersion nach einem der Ansprüche 1 und 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Suspension der gegebenenfalls mit dem kationisierten Polymer (c) umhüllten Pigmentteilchen (a) mit dem kationischen Polymer (b) dispergiert.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pigmentteilchen (a) vor dem Dispergieren so weit mit dem kationisierten Polymer (c) umhüllt, bis das Zeta-Potential der die umhüllten Pigmentteilchen (a) enthaltenden Dispersion einen Wert am isoelektrischen Punkt bzw. im kationischen Bereich erreicht hat.

11. Verfahren zur Herstellung einer kationisch eingestellten Pigmentdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pigmentkomponente mit dem hydrophilen Ausgangspolymer umhüllt und in situ mit dem kationischen Polymer oder mit der quaternären Ammoniumverbindung (b) kationisiert.

12. Streichfarbe für die Papierbeschichtung, enthaltend eine Pigmentdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 8 und (d) ein Bindemittel oder Bindemittelgemisch zum Verbinden der dispergierten und gegebenenfalls mit dem kationisierten Polymer (c) umhüllten Pigmentteilchen (a) untereinander und mit der Papieroberfläche.

13. Streichfarbe nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel bzw. Bindemittelgemisch (d) auch im neutralen bzw. alkalischen Bereich kationisch oder amphoter ist.

14. Streichfarbe nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel (d) ein Styrol-Butadien-oder Styrol-Acrylat-Copolymer mit funktionellen kationischen Gruppen und/oder ein kationisches Polyvinylacetat, einen kationischen Polyvinylalkohol bzw. deren Copolymere darstellt.

15. Streichfarbe nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel (d) aus der Gruppe der abgebauten und nativen Galaktomannane, Stärken, Methylcellulosen, Hydroxymethylcellulosen, Carboxymethylcellulosen, Alginat, Proteine und Polyvinylalkohole ausgewählt ist und kationische Gruppen enthält.

16. Streichfarbe nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie kationische oder nichtionogene Verdickungsmittel und/oder Wasserretentionshilfsmittel enthält.

17. Streichfarbe nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß sie Hilfsmittel wie Gleitmittel, optische Aufheller und/oder Naßverfestigungsmittel enthält.

18. Streichfarbe nach einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Komponenten, bezogen auf 100 Gewichtsteile trockenes Pigment (a), in folgenden Gewichts-Anteilen enthält:

5

		Tiefdruck	Offset/Buchdruck
10	(c) Schutzkolloide	0,1- 6,0	0,1 - 6,0
	(b) Dispergiermittel	0,0- 3,0	0,0 - 3,0
	(d) Natürl.Binde-		
	mittel	0,0-10,0	1,0 - 20,0
15	(e) Synth.Binde-		
	mittel	1,0- 7,0	1,0 - 15,0
	(f) Hilfsmittel gemäß	0,2- 4,0	0,2 - 5,0
20	Anspr.16 und/oder 17		
	(g) Naßverfestigungs-		
	mittel	0,0- 3,0	0,0 - 5,0

25

19. Papier, dadurch gekennzeichnet, daß es

(a) mit einer Streichfarbe nach einem der Ansprüche 12 bis 19 beschichtet und/oder

(b) mit einer Pigmentdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 8 gefüllt ist.

30

35

40

45

50

55