

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 307 816 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **25.11.92**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **D21H 19/58**

(21) Anmeldenummer: **88114757.3**

(22) Anmeldetag: **09.09.88**

(54) **Verfahren zur Verbesserung der Bedruckbarkeit von Papier.**

(30) Priorität: **15.09.87 DE 3730887**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**22.03.89 Patentblatt 89/12**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
**25.11.92 Patentblatt 92/48**

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

(56) Entgegenhaltungen:  
**DE-A- 1 546 416**  
**FR-A- 2 182 060**  
**US-A- 3 671 472**

(73) Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**W-6700 Ludwigshafen(DE)**

(72) Erfinder: **Auhorn, Werner**  
**Albrecht-Duerer-Ring 34 e**  
**W-6710 Frankenthal(DE)**  
Erfinder: **Degen, Hans-Juergen, Dr.**  
**Heinrich-von-Gagern-Strasse 11**  
**W-6143 Lorsch(DE)**  
Erfinder: **Hoehr, Lothar, Dr.**  
**Giselherstrasse 14**  
**W-6520 Worms 1(DE)**  
Erfinder: **Riebeling, Ulrich**  
**Goerlitzer Strasse 39**  
**W-6707 Schifferstadt(DE)**

**EP 0 307 816 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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

Um die Eigenschaften von Rohpapieren zu verbessern, führt man entweder eine Oberflächenleimung durch oder versieht die Oberfläche der Papiere mit einem Pigmentstrich. So ist beispielsweise aus der EP-B-51 144 bekannt, feinteilige, stickstoffhaltige Monomere einpolymerisiert enthaltende Polymerdispersionen als Masse- und Oberflächenleimungsmittel für Papier sowie zum Beschichten oder Imprägnieren von Papier und Baustoffen zu verwenden. Diese Beschichtungsmittel enthalten jedoch keine Pigmente. Die Polymerdispersionen werden durch eine zweistufige Polymerisation hergestellt, wobei man in der ersten Polymerisationsstufe eine Monomerenmischung, die ein stickstoffhaltiges Monomer, z.B. Dimethylaminoethylacrylat, mindestens ein nichtionisches, hydrophobes, ethylenisch ungesättigtes Monomer, wobei diese Monomeren, wenn sie für sich alleine polymerisiert werden, hydrophobe Polymerisate bilden, und eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure oder Maleinsäureanhydrid in einem mit Wasser mischbaren Lösemittel nach Art einer Lösungscopolymerisation ein niedrig-molekulares Vorpolymerisat herstellt, die Lösung des Vorpolymerisats dann mit Wasser verdünnt und in dieser Polymerlösung in der zweiten Stufe der Polymerisation, bezogen auf 1 Gew.-Teil des Lösungscopolymerisats, 1 bis 32 Gew.-Teile mindestens eines nichtionischen, hydrophoben, ethylenisch ungesättigten Monomeren nach Art einer Emulsionspolymerisation in Gegenwart von üblichen Mengen an wasserlöslichen Polymerisationsinitiatoren polymerisiert. Wie aus den Beispielen hervorgeht, sind diese Polymerdispersionen gute Oberflächenleimungsmittel.

Aus der DE-A-28 35 125 ist eine Papierüberzugsmasse bekannt, die auf 100 Gew.-Teile eines Pigments 1 bis 30 Gew.-Teile, bezogen auf den Feststoffgehalt, eines amphoteren Copolymerisatlatex enthält. Das Copolymerisat enthält 20 bis 50 Gew.% eines aliphatischen konjugierten Diolefins, 0,5 bis 5 Gew.% eines ethylenisch ungesättigten sauren Monomeren, z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure oder Itaconsäure, 0,5 bis 5 Gew.% eines ethylenisch ungesättigten Aminmonomeren, z.B. Diethylaminoethylmethacrylat, und 10 bis 74 Gew.% eines monoolefinisch ungesättigten Monomeren, z.B. Styrol. Der Latex darf nicht mehr als 1 Gew.%, bezogen auf das Copolymerisat, eines Emulgators enthalten und soll einen Gelpunkt innerhalb des pH-Bereichs von 3,5 bis 8,5 haben und während der Trocknung des mit der Überzugsmasse gestrichenen Papiers gelierbar sein. Gemäß den Angaben in Beispiel 1 beträgt die Menge der auf eine Seite des Papiers aufgetragenen Überzugsmasse etwa 16 g/m<sup>2</sup>. Mit Hilfe des Pigmentstrichs wird die Bedruckbarkeit des Papiers verbessert. Dieses Verfahren ist von vornherein mit dem Nachteil behaftet, daß aufgrund der hohen Auftragsmenge der Überzugsmasse keine Papiere mit besonders niedrigen Flächengewichten herstellbar sind. Die Nachteile bei der Oberflächenleimung liegen in der begrenzten Produktionskapazität aufgrund der Applikation der Oberflächenleimungsmittel mit Hilfe der Leimpresse.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verbesserung der Bedruckbarkeit von Papier zur Verfügung zu stellen, bei dem mit hohen Maschinengeschwindigkeiten gearbeitet werden kann, so daß unmittelbar eine Kopplung der Vergütung des Papiers mit der Papierherstellung möglich ist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Verbesserung der Bedruckbarkeit von Papier durch ein- oder beidseitiges Auftragen von wäßrigen Beschichtungsmitteln aus Pigmenten und Bindemitteln auf die Oberfläche des Papiers und Trocknen des beschichteten Papiers, wenn man als Beschichtungsmittel eine Mischung aus

- a) 100 Gew.-Teilen eines feinteiligen Pigmentes,
- b) 5 bis 70 Gew.-Teilen, bezogen auf Polymer, einer kationischen wäßrigen Polymerdispersion eines Papierleimungsmittels, dessen Polymer eine Glasübergangstemperatur von 5 bis 80 °C hat, und
- c) 0,01 bis 10 Gew.-Teilen eines die Ausbildung der Oberflächenleimung störenden oberflächenaktiven Stoffs und/oder eines polymeren Dispergiermittels

in einer Menge von 0,5 bis 4 g/m<sup>2</sup> aufträgt. Bis zu 90, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.% des Polymerisats der Komponente b) können durch ein wasserlösliches Polysaccharid ersetzt sein. Obwohl die Komponente b) ein typisches kationisches Oberflächenleimungsmittel für Papier darstellt, wird die Leimungswirkung des Leimungsmittels in der applizierten Formulierung praktisch aufgehoben und überraschenderweise eine deutliche Verbesserung der Bedruckbarkeit des so behandelten Papiers erzielt. Besonders hervorzuheben sind hierbei die Eigenschaften, wie Opazität, Durchschlagen, Durchscheinen, Weiße und Helligkeit, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verbessert werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann generell jedes ungestrichene, unbeschichtete oder sonst keiner Veredlung unterzogene Rohpapier in der Bedruckbarkeit verbessert werden. Es handelt sich hierbei um Naturpapiere, vorzugsweise um holzhaltiges Druckpapier, das in den meisten Fällen stark satiniert ist und ein Flächengewicht von mindestens 30 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise mehr als 35 g/m<sup>2</sup> aufweist. Das verwendete Naturpapier soll gleiche Farbannahmefähigkeit und eine hohe Glätte aufweisen. Derartige Papiere werden vornehmlich für Zeitungen, Illustrierte Zeitschriften und Werbeprospekte verwendet. Die genannten Papier-

qualitäten werden beispielsweise nach dem Offset- oder Tiefdruckverfahren bedruckt.

Das gemäß Erfindung zu verwendende Beschichtungsmittel ist eine Mischung aus den oben angegebenen Komponenten a) bis c). Als Komponente a) der Mischung werden feinteilige Pigmente eingesetzt. Hierbei handelt es sich um die üblicherweise in der Papierstreicherei verwendeten Pigmente, z.B. Calciumcarbonat, Kreide, Kaolin, Clay, Titandioxid, Bariumsulfat, Satinweiß, Talkum, Aluminiumsilikat, Calciumsulfat, Magnesiumcarbonat. Die Teilchengröße der Pigmente beträgt 0,2 bis 10 µm. Vorzugsweise verwendet man als Pigmente Calciumcarbonat, dessen Teilchengröße zu 87 % unterhalb 2 µm beträgt.

Als Komponente b) werden kationische wäßrige Polymerdispersionen eines Papierleimungsmittels eingesetzt, dessen Polymer eine Glasübergangstemperatur von 5 bis 80°C hat. Derartige kationische Polymerdispersionen sind bekannt und ergeben, für sich allein auf die Oberfläche des Papiers aufgetragen, eine Papierleimung. Der kationische Charakter der Dispersion kommt dadurch zustande, daß man in das Polymerisat der Dispersion mindestens ein kationisches Monomer einpolymerisiert oder beim ausschließlichen Einsatz nichtionischer Monomere bei der Polymerisation mindestens einen kationischen Emulgator verwendet. Es ist selbstverständlich auch möglich, bei der Polymerisation sowohl kationische Monomere als auch kationische Emulgatoren einzusetzen. In der Mischung mit den anderen beiden Bestandteilen des Beschichtungsmittels wirken diese Dispersionen jedoch als Bindemittel und tragen zusammen mit den anderen Bestandteilen zur Verbesserung der Bedruckbarkeit des Papiers bei. Geeignete kationische Dispersionen b) enthalten beispielsweise 1 bis 40 Gew.% mindestens eines kationischen Monomers einpolymerisiert. Dispersionen dieser Art sind beispielsweise aus der DE-C-1 696 326 und der DE-B-1 546 236 bekannt. Diese kationischen Dispersionen werden durch Emulsionspolymerisation in Gegenwart von kationischen und/oder nichtionischen Emulgatoren hergestellt. Geeignete kationische Verbindungen haben beispielsweise die allgemeine Formel



in der

A = O, NH,

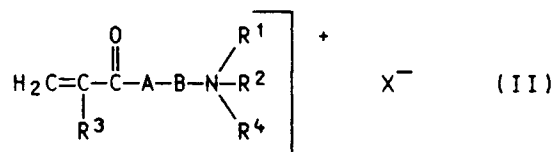
B = C<sub>m</sub>H<sub>2n</sub>, n = 1 bis 8,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>, m = 1 bis 4 und

R<sup>3</sup> = H, CH<sub>3</sub>

bedeutet.

Die quaternierten Verbindungen können mit Hilfe der folgenden Formel



X<sup>-</sup> = OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>-OSO<sub>3</sub>-H<sup>-</sup>

R<sup>4</sup> = C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>, m = 1 bis 4

charakterisiert werden. Die übrigen Substituenten haben die in Formel I angegebene Bedeutung.

Basische, ethylenisch ungesättigte Monomere sind beispielsweise Acrylsäure- und Methacrylsäureester von Aminoalkoholen, z.B. Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Dibutylaminopropylacrylat, Dibutylaminopropylmethacrylat, Dimethylaminoneopentylacrylat, Aminogruppen enthaltende Derivate des Acrylamids oder Methacrylamids, wie Acrylamidodimethylpropylamin, Methacrylamidodimethylpropylamin und Methacrylamidodiethylpropylamin.

Die quaternären Verbindungen der Formel II werden erhalten, indem man die basischen Monomeren der Formel I mit bekannten Quaternisierungsmitteln umsetzt, z.B. mit Benzylchlorid, Methylchlorid, Ethylchlorid, Butylbromid, Dimethylsulfat und Diethylsulfat. Diese Monomeren verlieren in der quaternisierten Form ihren basischen Charakter. Die Verbindungen der Formel I können auch in Form der Salze mit

anorganischen oder gesättigten organischen Säuren bei der Copolymerisation eingesetzt werden.

Weitere geeignete basische Monomere sind beispielsweise N-Vinylimidazol, 2-Methylvinylimidazol, N-Vinylimidazolin, 2-Methylvinylimidazolin und die entsprechenden Quaternisierungsprodukte oder Salze der genannten basischen Monomeren.

5 Geeignete kationische Papierleimungsmittel sind beispielsweise aus folgenden Literaturstellen bekannt: DE-A-24 52 585, EP-B-51 144, DE-B-16 21 689, DE-A-34 01 573, DE-A-25 19 581, EP-B-58 313, EP-A-221 400 und EP-A-165 150.

Bei den in den vorstehend genannten Schriften angegebenen kationischen Leimungsmitteln handelt es sich um Dispersionen, die nach einem zweistufigen Polymerisationsverfahren hergestellt werden, um  
10 kationisch modifizierte Polyurethandispersionen sowie um Copolymerisate, die durch direkte Copolymerisation der Monomeren erhältlich sind. Bei der zweistufigen Polymerisation stellt man zunächst ein niedrigmolekulares Polymerisat her, das dann als Emulgator für die nachfolgende Emulsionspolymerisation verwendet wird. Das als kationischer Emulgator verwendete niedrigmolekulare Polymerisat, das zunächst hergestellt wird, kann beispielsweise 5 bis 100 Gew.% eines basischen Stickstoffatoms aufweisenden Monomers  
15 einpolymerisiert enthalten und eine Lösungsviskosität  $\eta_{rel}$  von 1,05 bis 1,4 haben. Die Viskosität  $\eta_{rel}$  wird in Wasser bei einem pH-Wert von 3,5 und einer Temperatur von 25 °C bei einer Polymerkonzentration von 1 g/100 ml Wasser gemessen. Dieses niedrigmolekulare Polymerisat dient dann als Emulgator für die Emulsionspolymerisation von Monomermischungen, die beispielsweise folgende Zusammensetzung haben:

- 1) 20 bis 65 Gew.% Acrylnitril, Methacrylnitril, Methacrylsäuremethylester und/oder Styrol,
  - 20 2) 35 bis 80 Gew.% mindestens eines Acrylsäure- oder Methacrylsäureesters von jeweils einwertigen, gesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoholen, Vinylacetat, Vinylpropionat und/oder Butadien-1,3 und
  - 3) 0 bis 10 Gew.% anderen ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren,
- wobei die Summe der Angaben in Gew.% unter 1) bis 3) immer 100 beträgt. Der kationische Charakter der Polymerdispersionen beruht dann auf dem Gehalt an dem in der ersten Stufe der Polymerisation hergestell-  
25 ten niedrigmolekularen kationischen Polymerisat.

Besonders bevorzugt werden als Komponente b) Polymerdispersionen eingesetzt, die durch Copolymerisieren von 10 bis 56 Gew.-Teilen einer Monomermischung aus

- 1) 20 bis 65 Gew.% Acrylnitril, Methacrylnitril, Methacrylsäuremethylester und/oder Styrol,
  - 2) 35 bis 80 Gew.% mindestens eines Acrylsäure- oder Methacrylsäureesters von jeweils einwertigen,  
30 gesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoholen, Vinylacetat, Vinylpropionat und/oder Butadien-1,3 und
  - 3) 0 bis 10 Gew.% anderen ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren,
- wobei die Summe der Angaben in Gew.% unter 1) bis 3) immer 100 beträgt, nach Art einer Emulsionspolymerisation in 100 Gew.-Teilen einer wäßrigen Lösung, die 1,5 bis 25 Gew.% einer kationischen Stärke mit einer Viskosität  $\eta_i$  = 0,04 bis 0,50 dl/g gelöst enthält, bei Temperaturen von 40 bis 100 °C in Gegenwart  
35 eines Peroxidgruppen aufweisenden Initiators erhältlich sind. Die Monomeren der Gruppe 1) werden vorzugsweise zu 25 bis 62 Gew.% verwendet. Aus dieser Gruppe von Monomeren werden vorzugsweise Styrol und Acrylnitril eingesetzt.

Die Monomeren der Gruppe 2) umfassen Acrylsäure- und Methacrylsäureester, die sich von einwertigen, gesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoholen ableiten, z.B. n-Propylacrylat, iso-Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-  
40 Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, Neopentylacrylat, n-Hexylacrylat, Cyclohexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und die entsprechenden Methacrylsäureester, z.B. n-Propylmethacrylat, iso-Propylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat und 2-Ethylhexylmethacrylat. Die Monomeren der Gruppe 2) werden vorzugsweise in Mengen von 38 bis 75 Gew.% eingesetzt.

Als Monomere der Gruppe 3), die gegebenenfalls zur Modifizierung der Copolymerisate verwendet  
45 werden, eignen sich beispielsweise ethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Maleinsäurehalbester. Zu dieser Gruppe von Monomeren gehören auch Vinylsulfonsäure und 2-Acrylamidomethylpropansulfonsäure bzw. wasserlösliche Salze der genannten Carbonsäuren und Sulfonsäuren. Die ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Sulfonsäuren können vollständig mit Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak und/oder Aminen neutralisiert sein  
50 oder auch nur partiell, z.B. zu 5 bis 95 %.

Eine weitere Modifizierungsmöglichkeit der Copolymerisate aus den Monomeren der Gruppen 1) und 2) ergibt sich dadurch, daß man als Monomer der Gruppe 3) basische Verbindungen einpolymerisieren kann, die oben bereits genannt worden sind, vgl. Formeln I und II sowie zusätzlich N-Vinylimidazol und N-Vinylimidazolin sowie die entsprechenden quaternisierten und substituierten Verbindungen.

55 Die Copolymerisation der Monomeren der Gruppen 1) bis 3) erfolgt nach Art einer Emulsionscopolymerisation in wäßrigem Medium in Gegenwart von abgebauten kationischen Stärken mit einer Viskosität  $\eta_i$  von 0,04 bis 0,50 dl/g. Solche Stärken enthalten quaternisierte Aminoalkylgruppen. Diese Stärken sind im Handel erhältlich. Sofern die Viskosität dieser Stärken nicht bereits in dem angegebenen Bereich liegt,

werden sie einem oxidativen, thermischen, acidolytischen oder enzymatischen Abbau bis zur gewünschten Viskosität unterworfen. Vorzugsweise verwendet man kationisierte, enzymatisch abgebaute Kartoffelstärke. Der Substitutionsgrad der kationischen Stärke beträgt 0,01 bis 0,1 Mol Stickstoff pro Mol Glucose-Einheit.

Die Viskosität  $\eta_i$  - auch "Intrinsic-Viskosität" genannt - von Stärke wird aus der relativen Viskosität  $\eta_{rel}$  gemäß folgender Gleichung

$$\eta_i = (2,303 \times \log \eta_{rel}) / \text{Konzentration}$$

errechnet. Die Konzentration wird dabei in g/100 ml angegeben. Die relative Viskosität der aufgeschlossenen Stärkelösungen wird an 1 gew.%igen wäßrigen Lösungen mit Hilfe eines Kapillar-Viskosimeters bei 25° C und einem pH-Wert von 3,5 bestimmt, wobei man die relative Viskosität aus den korrigierten Durchlaufzeiten für Lösungsmittel  $t_0$  und Lösung  $t_1$  gemäß folgender Gleichung

$$\eta_{rel} = t_1 / t_0$$

errechnet. Die Umrechnung auf  $\eta_i$  erfolgt nach der oben angegebenen Beziehung aufgrund der Angaben in "Methods in Carbohydrate Chemistry", Volume IV, Starch, Academic Press, New York and London, 1964, Seite 127.

Zur Herstellung der feinteiligen Copolymerisat-Dispersionen bereitet man zunächst eine wäßrige Lösung, die 1,5 bis 25, vorzugsweise 1,7 bis 21 Gew.% einer abgebauten Stärke mit einer Viskosität  $\eta_i$  von 0,04 bis 0,50 dl/g gelöst enthält. Abgebaute Stärken mit einer Viskosität in dem Bereich von 0,3 bis 0,5 dl/g werden vorzugsweise dann eingesetzt, wenn man Dispersionen mit einem niedrigen Feststoffgehalt herstellen will. Die abgebauten Stärken mit einer niedrigeren Viskosität, d.h. in dem Bereich von 0,04 bis etwa 0,3 dl/g, werden bevorzugt bei der Herstellung von Dispersionen mit höheren Feststoffgehalten, z.B. 25 bis 40 Gew.%, verwendet. Man kann auch Mischungen aus Stärken einer unterschiedlichen Viskosität  $\eta_i$  als Schutzkolloid einsetzen, jedoch muß die Viskosität der Mischung im angegebenen  $\eta_i$ -Bereich von 0,04 bis 0,50 dl/g liegen, d.h. es können in diesem Fall auch Stärkemischungen eingesetzt werden, in denen die Viskosität einer Stärkesorte außerhalb des angegebenen Bereichs liegt. Pro 100 Gewichtsteile einer solchen wäßrigen Stärkelösung unterwirft man 10 bis 56 Gewichtsteile einer Monomermischung aus den Komponenten (1) bis (3) der Copolymerisation. Die Monomeren können entweder in Form einer Mischung oder getrennt voneinander in die wäßrige Lösung der abgebauten Stärke einemulgiert werden. Um die Emulsion zu stabilisieren, kann man der wäßrigen Stärkelösung eine geringe Menge eines Emulgators zusetzen. Man kann jedoch auch die Monomeren mit Hilfe eines Emulgators zunächst in Wasser emulgieren und sie dann in Form der Emulsion zur wäßrigen Stärkelösung zugeben. Als Emulgatoren kommen hierfür Produkte mit anionischem oder kationischem Charakter in Betracht. Solche Emulgatoren sind beispielsweise Natriumalkylsulfonat, Natriumlaurylsulfat, Natriumdodecylbenzolsulfonat oder Dimethylalkylbenzylammoniumchlorid. Es ist empfehlenswert, bei anionischen Stärken anionische Emulgatoren, bei kationischen Stärken kationische Emulgatoren einzusetzen. Die Menge an Emulgator, die gegebenenfalls mitverwendet wird, beträgt 0 bis 0,3, vorzugsweise 0,05 bis 0,2 Gew.%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Monomeren (1) bis (3). Vorzugsweise wird die Emulsionspolymerisation jedoch in Abwesenheit eines Emulgators durchgeführt.

Die Copolymerisation der Monomeren in der wäßrigen Lösung der abgebauten Stärke wird bei Temperaturen von 40 bis 110, vorzugsweise 50 bis 100° C in Gegenwart eines Peroxidgruppen enthaltenden Initiators durchgeführt. Als Polymerisationsinitiator kommen in erster Linie Wasserstoffperoxid, Kombinationen von Wasserstoffperoxid mit einem Schwermetallsalz, z.B. Eisen-II-sulfat oder ein Redoxsystem aus Wasserstoffperoxid mit einem geeigneten Reduktionsmittel, wie Natriumformaldehydsulfoxylat, Ascorbinsäure, Natriumdisulfit und/oder Natriumdithionit in Betracht. Vorzugsweise verwendet man ein Redoxsystem aus Wasserstoffperoxid, einem Reduktionsmittel oder einer Mischung der genannten Reduktionsmittel und zusätzlich eine geringe Menge eines Schwermetallsalzes, wie beispielsweise Eisen-II-sulfat. Weitere geeignete Peroxidgruppen enthaltende Initiatoren sind beispielsweise organische Peroxide, Hydroperoxide und Peroxidisulfate. Geeignete Verbindungen dieser Art sind beispielsweise tert.-Butylhydroperoxid, Acetylcyclohexylsulfonylperoxid, Natriumperoxidisulfat, Kaliumperoxidisulfat oder Ammoniumperoxidisulfat.

Während der Polymerisation ist für eine gute Durchmischung der Komponenten zu sorgen. So wird das Reaktionsgemisch vorzugsweise während der gesamten Dauer der Polymerisation und einer sich gegebenenfalls daran anschließenden Nachpolymerisation zur Erniedrigung des Restmonomergehaltes gerührt. Die Polymerisation wird unter Ausschluß von Sauerstoff in einer Inertgasatmosphäre, z.B. unter Stickstoff, durchgeführt. Um die Polymerisation zu starten, entfernt man zunächst den Sauerstoff aus der wäßrigen Lösung der Stärke sowie aus den Monomeren und gibt zunächst 1 bis 40 % der zu polymerisierenden Monomeren zu der wäßrigen Lösung der Stärke und emulgiert durch Rühren der Reaktionsmischung die

Monomeren darin. Durch vorhergehende, gleichzeitige oder nachträgliche Zugabe einer wäßrigen Initiatorlösung beginnt - in aller Regel nach einer kurzen Induktionsperiode - die Polymerisation. Dabei kann die zu Beginn der Polymerisation entstehende Polymerisationswärme dazu verwendet werden, um das Reaktionsgemisch zu erwärmen. Die Temperatur kann dabei bis auf 90 °C ansteigen. Sobald die vorgelegten Monomeren polymerisiert sind, wird der Rest der Monomeren und der Initiatorlösung kontinuierlich oder portionsweise zugefügt und unter Rühren polymerisiert. Die Copolymerisation kann jedoch auch diskontinuierlich oder kontinuierlich vorgenommen werden. Man erhält eine feinteilige, wäßrige Dispersion, bei der die Copolymerisatteilchen von einer Schutzkolloidhülle auf Basis einer abgebauten Stärke umgeben sind. Ein Maß für die Feinteiligkeit der Dispersion ist der LD-Wert (Lichtdurchlässigkeitswert der Dispersion). Der LD-Wert wird gemessen, indem man die Dispersion in 0,01 gew.-%iger wäßriger Lösung in einer Küvette einer Kantenlänge von 2,5 cm mit Licht der Wellenlänge 546 nm vermisst und mit der Durchlässigkeit von Wasser unter den vorstehend genannten Bedingungen vergleicht. Die Durchlässigkeit von Wasser wird dabei mit 100 % angegeben. Je feinteiliger die Dispersion ist, desto höher ist der LD-Wert, der nach der oben beschriebenen Methode gemessen wird.

Die mittlere Teilchengröße der Copolymerisatteilchen ohne die Schutzkolloidhülle aus abgebauter Stärke kann ermittelt werden, wenn man die Stärkehülle der Latexteilchen praktisch vollständig enzymatisch abbaut. Eine mögliche Koagulation der Copolymerisat-Dispersion kann dabei durch Zusatz eines geeigneten Emulgators verhindert werden. Nach dem enzymatischen Abbau kann dann die Teilchengröße der Copolymerisatdispersion mit handelsüblichen Geräten gemessen werden, z.B. mit Hilfe des Nanosizers der Firma Coulter Electronics. Der mittlere Durchmesser der Copolymerisatteilchen ohne die Schutzkolloidhülle beträgt 75 bis 110 nm.

Die wäßrigen Polymerdispersionen der Komponente b) werden in allen Fällen mit einer solchen Zusammensetzung hergestellt, daß die Polymerisate eine Glasübergangstemperatur von 5 bis 80, vorzugsweise 15 bis 60 °C haben. Die Konzentration des Polymerisats in der wäßrigen Dispersion beträgt 15 bis 55, vorzugsweise 20 bis 45 Gew.%. Die Beschichtungsmittel enthalten, bezogen auf die Feststoffe der Dispersion 5 bis 70, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-Teile der Komponente b), bezogen auf 100 Gew.-Teile eines feinteiligen Pigments oder einer Mischung von Pigmenten. Vorzugsweise werden 5 bis 30 Gew.% des Polymerisats der Komponente b) oder einer Mischung von Polymerisaten der Komponente b) durch mindestens ein wasserlösliches Polysaccharid ersetzt. Geeignete wasserlösliche Polysaccharide sind wasserlösliche Stärken, Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Galactomannane.

Als Komponente c) der Beschichtungsmittel kommen oberflächenaktive Stoffe und/oder polymere Dispergiermittel in Betracht, die jeweils die Ausbildung der Oberflächenleimung durch das Oberflächenleimungsmittel b) stören bzw. verhindern. Die oberflächenaktiven Stoffe und die polymeren Dispergiermittel verbessern die Benetzbarkeit des Papiers mit Wasser. Geeignete oberflächenaktive Verbindungen haben einen HLB-Wert von mindestens 10 (zur Definition des HLB-Wertes vgl. W.C. Griffin, J. Cosmetic Chemist, Band 5, 311 (1954)). Die in Betracht kommenden oberflächenaktiven Stoffe sind beispielsweise als Tensidklassen im Tensid-Taschenbuch von Dr. Stachel, Carl-Hanser-Verlag, München-Wien, 2. Auflage 1981, Seiten 4 bis 10, aufgelistet. Man kann sowohl nichtionische, anionische als auch kationische Tenside einsetzen. Produkte dieser Art werden beispielsweise durch Anlagerung von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an 8 bis 22 Kohlenstoffatome enthaltende Alkohole, Phenole, Amine und Fettsäuren erhalten. Von besonderem Interesse aus dieser Gruppe von Verbindungen sind beispielsweise die Anlagerungsprodukte von 10 bis 50 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Dodecanol, C<sub>3</sub>/C<sub>13</sub>-Alkohole und Nonylphenol. Von den anionischen Tensiden kommt vor allem als Komponente c) Natriumlaurylsulfonat in Betracht.

Geeignete polymere Dispergiermittel der Komponente c) sind beispielsweise Polymerisate ethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren mit einem K-Wert von 10 bis 50 (gemessen in 1 %iger wäßriger Lösung bei 25 °C und pH 8 am Natriumsalz der Polymerisate), Polymerisate von Acrylamid, Methacrylamid und Vinylpyrrolidon mit einem K-Wert von 10 bis 60, Polyvinylalkohole mit einem Molekulargewicht von 2.000 bis 200.000, Ligninsulfonate, Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, sulfonierte, aromatische Formaldehydkondensationsprodukte, Polyamidoamine, handelsübliche Polyethylenimine und Polydiallyldimethylaminochlorid mit einem Molekulargewicht von 2.000 bis 200.000.

Als polymeres Dispergiermittel der Komponente c) verwendet man vorzugsweise Homopolymerisate der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit einem K-Wert von 10 bis 40 (gemessen in 1 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 25 °C und pH 8 am Na-Salz der Polymerisate). Ein Verfahren zur Herstellung solcher Polymerisate ist beispielsweise aus der US-A-4 301 266 bekannt. Außer den genannten Homopolymerisaten werden in der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens auch Copolymerisate aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Acrylamidomethylpropansulfonsäuren eingesetzt. Copolymerisate dieser Art sind beispielsweise aus der US-A-4 450 013 als Dispergiermittel und Mahlhilfsmittel für Pigmente

bekannt. Bevorzugte, zur Anwendung gelangende Copolymerisate enthalten 5 bis 60 Gew.% Acrylamidomethylpropansulfonsäure einpolymerisiert und haben einen K-Wert in dem Bereich von 12 bis 35 (gemessen am Na-Salz in 1 %iger wäßriger Lösung bei pH 8). Selbstverständlich können auch Copolymerisate aus Acrylsäure und Methacrylsäure, die die Monomeren in jedem beliebigen Verhältnis einpolymerisiert enthalten und einen K-Wert in dem Bereich von 10 bis 50 haben, oder Homopolymerisate von Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure mit K-Werten von 10 bis 35, als polymeres Dispergiermittel der Komponente c) eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß anzuwendenden Beschichtungsmittel werden durch Mischen der einzelnen Komponenten a) bis c) erhalten. Man kann beispielsweise die Pigmente in die wäßrige kationische Polymerdispersion eines Papierleimungsmittels eintragen und dann mindestens eine der gemäß c) in Betracht kommenden Verbindungen zusetzen oder auch so verfahren, daß man zunächst durch Mischen der Komponenten a) und c) eine wäßrige Pigmentanschlammung herstellt, deren Feststoffkonzentration beispielsweise in dem Bereich von 40 bis 85 Gew.% beträgt und die so erhaltene wäßrige Pigmentanschlammung dann mit mindestens einer kationischen wäßrigen Polymerdispersion eines Papierleimungsmittels mischt. Besonders bevorzugt ist eine Arbeitsweise, bei der wäßrige Anschlammungen von Pigmenten eingesetzt werden, die durch Mahlen und Dispergieren der Pigmente in Gegenwart von Polymerisaten ethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren mit einem K-Wert von 10 bis 50 (gemessen in 1 %iger wäßriger Lösung bei 25°C und pH 8 am Na-Salz des Polymerisats) erhältlich sind. In diesen Fällen verwendet man als Pigment vorzugsweise Kalziumcarbonat oder Kreide und als polymeres Dispergiermittel Polyacrylsäure oder ein Copolymerisat aus Acrylsäure und Acrylamidomethylpropansulfonsäure mit einem K-Wert von 10 bis 30 (gemessen als Na-Salz wie oben angegeben). Man erhält auf diese Weise besonders feinteilige Pigmentanschlammungen mit einer Teilchengröße der dispergierten Teilchen von ca. 90 % < 2 µm. Derartige Pigmentanschlammungen haben selbst in hohen Konzentrationen, z.B. bei Feststoffgehalten zwischen 60 und 80 Gew.%, noch eine solche Viskosität, daß die Anschlammungen leicht zu handhaben sind. Diese Pigmentanschlammungen werden dann noch mit mindestens einer kationischen wäßrigen Polymerdispersion gemäß b) gemischt. Die Beschichtungsmittel, die dann auf die Oberfläche des Papiers aufgetragen werden, haben einen Feststoffgehalt in dem Bereich von 5 bis 60, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.%. Der pH-Wert der Beschichtungsmittel liegt in dem Bereich von 5 bis 10.

Die Beschichtungsmittel werden entweder ein- oder beidseitig auf Papier aufgebracht. Der Auftrag der Beschichtungsmittel erfolgt vorzugsweise kontinuierlich mit Hilfe bekannter Vorrichtungen, wie sie in der Papierstreicherei verwendet werden, z.B. Blade, Speed-Sizer und Short-dwell-coater. Die Papierbahn wird dabei mit einer Geschwindigkeit von mehr als 750 m/min, vorzugsweise 1000 bis 1400 m/min durch das Beschichtungsaggregat geführt. Diese hohen Geschwindigkeiten bei der Beschichtung erlauben es, die Beschichtung des Papiers unmittelbar mit der Papierherstellung zu koppeln und eine Beschichtungseinheit in eine Papiermaschine zu integrieren. Man erhält dann direkt ein Naturpapier, das beispielsweise im Offset-Druck und Tiefdruck und als Zeitungsdruckpapier verwendet werden kann.

Bei den hohen Arbeitsgeschwindigkeiten erhält man einen Auftrag an Beschichtungsmittel von 0,5 bis 4, vorzugsweise 1 bis 2,5 g/m<sup>2</sup>. Infolge dieses gegenüber dem üblichen Verfahren zum Streichen von Papier wesentlich geringeren Auftrags an Beschichtungsmittel ist auch die Herstellung relativ leichter Papiere, die eine gute Bedruckbarkeit aufweisen, möglich.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Angaben in Prozent bedeuten Gew.%. Die K-Werte wurden nach H.Fikentscher, Cellulose Chemie, Band 13, 48 bis 64 und 71 bis 74 (1932) in wäßriger Lösung bei einem pH-Wert von 8, einer Temperatur von 25°C und einer Polymerkonzentration von 1 % des Natriumsalzes des Copolymerisats bestimmt; dabei bedeutet  $K = k \cdot 10^3$ . Die relative Viskosität wurde an 1 gew.-%igen wäßrigen Lösungen bei 25°C und einem pH von 3,5 mit Hilfe eines Kapillar-Viskosimeters gemessen. Die Intrinsic-Viskosität wurde aus der relativen Viskosität nach der oben angegebenen Formel berechnet.

Die Bedruckbarkeitseigenschaften der beschichteten Papiere wurden anhand der Weiße, Helligkeit, Opazität, des Durchschlagens und des Durchscheinens beurteilt. Für die Bestimmung der Weiße wurde der Reflektionsfaktor nach DIN 53145 gemessen. Die Bestimmung der Opazität erfolgte nach DIN 53146. Die übrigen Kriterien wurden nach folgenden Methoden bestimmt:

#### Helligkeitsmessung

Gerät: Elrepho Meßgerät  
Filter: FMY/C

Für diese Messung werden so viele unbedruckte Blätter (mit der gleichen Seite nach oben zeigend) auf einer schwarzen Samtunterlage übereinandergelegt, daß der abzulesende Wert sich nicht mehr durch

Hinzufügen weiterer Blätter verändern läßt (Unendlichkeitsmessung). Je nach Größe der Papierbögen bekommt man mit 3 bis 5 Einzelmessungen einen repräsentativen Mittelwert. Die Ergebnisse werden als Reflexionswerte in Prozent, bezogen auf den Weißstandard nach DIN 53 145, angegeben. Die Helligkeitsmessung beruht auf dem gleichen Prinzip wie die Weißgradmessung (DIN 53145).

5

Durchschlagen

Gerät für den Druck : Haindl Tiefdruckgerät

Gerät für die Messung : Elrepho Meßgerät

10 Filter für die Messung: FMY/C

X = Helligkeit verdeckt

Y = Helligkeit Vollton Rückseite,

Z = Helligkeit im Stapel

15 Messung X:

Ein bedruckter Bogen wird mit einem unbedruckten gleicher Versuchsreihe derart abgedeckt, daß die zwei gleichen Seiten aufeinander liegen (z.B. Siebseite unbedruckt auf Siebgeräte bedruckt). Gemessen wird über dem großen, rechteckigen Volltonfeld ohne schwarze Samtunterlage. Üblicherweise gibt man den Mittelwert aus 3 Einzelmessungen pro Bogen an, wobei die Meßwerte als Reflexionswerte in Prozent, bezogen auf den Weißstandard nach DIN 53 145, angegeben werden.

20

Messung Y:

Ein bedruckter Bogen wird von der Rückseite her über dem großen rechteckigen Volltonfeld, ebenfalls ohne schwarze Samtunterlage, gemessen. Es wird gleich falls der Mittelwert aus 3 Einzelmessungen angegeben. Auch bei dieser Messung sind die Werte als Reflexionswerte in Prozent, bezogen auf den Weißstandard nach DIN 53 145, angegeben.

30

$$\text{Berechnung für das Durchschlagen: } \frac{X-Y}{Z} \cdot 100$$

35

Durchscheinen

Messungen und Geräte: siehe oben unter Durchschlagen

40

$$\text{Berechnung für das Durchscheinen: } \left( \frac{Z-Y}{Z} \cdot 100 \right) - \left( \frac{X-Y}{Z} \cdot 100 \right)$$

45

Der Leimungsgrad der Papiere wurde mit Hilfe des Cobb-Wertes (60 sec) nach DIN 53132 und der Tintenschwimmzeit bis zum 50 %igen Durchschlag mit einer Normtinte nach DIN 53 126 ermittelt.

Herstellung der kationischen Polymerdispersionen

50 Kationische Dispersion 1

Gemäß der Lehre der DE-C-16 96 326 wird durch Copolymerisation von 20 Gew.-Teilen eines mit Dimethylsulfat quaternierten N-Vinylimidazols, 26 Teilen Acrylnitril und 54 Teilen n-Butylacrylat, eine 40 %ige kationische Polymerdispersion hergestellt, die einen LD-Wert von 84 hat.

55

Kationische Dispersion 2

In einem Polymerisationsgefäß, das mit Rührer, Dosiervorrichtungen und einer Einrichtung für das



Arbeiten unter Stickstoff ausgestattet ist, werden unter Rühren 20,7 Teile einer 82 %igen wäßrigen kationischen Kartoffelstärke ( $\eta_i = 0,1$  dl/g, Substitutionsgrad 0,025 mol Stickstoff pro Mol Glycoseeinheit) in 133 Gew.-Teilen Wasser bei 85 °C gelöst. Man fügt 3,7 Teile Eisessig und 0,03 Teile Eisensulfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) zu, gibt dann 0,8 Teile 30 %iges Wasserstoffperoxid zu und nach 20 Minuten 0,8 g 30 %iges Wasserstoffperoxid. Man dosiert dann innerhalb von 2 Stunden eine Emulsion von 44 Teilen n-Butylacrylat und 39 Teilen Styrol in einer Lösung von 0,045 Teilen Natriumlaurylsulfat in 29 Teilen Wasser und gleichbeginnd damit aus einem zweiten Zulaufgefäß 14 Teile einer 5,5 %igen Wasserstoffperoxidlösung. Nach Beendigung der Monomeren- und der Wasserstoffperoxid-Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch eine Stunde bei 85 °C nachpolymerisiert. Man erhält eine kationische Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 34 % und einem LD-Wert von 86.

#### Kationische Dispersion 3

In einem 1-l-Vierhalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Dosiervorrichtungen und einer Einrichtung zum Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre ausgestattet ist, werden 148 g Wasser und 34,0 g der im folgenden beschriebenen Stärke I sowie 8,4 g der im folgenden ebenfalls charakterisierten Stärke II vorgelegt und unter Rühren auf eine Temperatur von 85 °C erhitzt. Bei der Stärke I handelt es sich um eine abgebaute, kationische Kartoffelstärke mit einer Intrinsic-Viskosität  $\eta_i$  von 0,47 dl/g, einem Substitutionsgrad von 0,027 Mol Stickstoff pro Mol Glycoseeinheit sowie 0,015 Mol COOH-Gruppen pro Mol Glycoseeinheit. Der Feststoffgehalt der Stärke beträgt 83 %. Bei der Stärke II handelt es sich um eine abgebaute, kationische Kartoffelstärke mit einer Intrinsic-Viskosität  $\eta_i$  von 1,16 dl/g mit einem Substitutionsgrad von 0,07 Mol Stickstoff pro Mol Glycoseeinheit. Der Feststoffgehalt der Stärke beträgt 83 %.

Nach 30 minütigem Rühren bei 85 °C werden 2,6 g einer wäßrigen 10 %igen Kalziumacetatlösung und 10 g einer 1 %igen Enzymlösung ( $\alpha$ -Amylase A) zugefügt. Nach weiteren 20 Minuten bei 85 °C wird der enzymatische Stärkeabbau durch Zugabe von 7,5 g Eisessig abgestoppt. Anschließend werden 16,5 g einer 1 %igen Eisen(II)sulfatlösung und 1,75 g 30 %iges Wasserstoffperoxid zugesetzt. Nach 20 Minuten ist das Wasserstoffperoxid zersetzt und der oxidative Stärkeabbau beendet. Die Intrinsic-Viskosität der Stärkemischung beträgt dann 0,08 dl/g. Man gibt dann 1,8 g 30 %iges Wasserstoffperoxid zu und beginnt sofort damit, eine Emulsion, die aus 93,7 g Acrylnitril, 76,4 g n-Butylacrylat und einer Lösung von 0,2 g Natrium- $\text{C}_{14}$ -Alkylsulfonat in 50 g Wasser besteht, gleichmäßig innerhalb einer Stunde sowie gleichzeitig separat davon 50 g einer 3,12 %igen Wasserstoffperoxidlösung innerhalb von 1,75 Stunden zuzufügen. Während dieser Zeit und noch 60 Minuten nach dem Ende der Monomer- und Wasserstoffperoxiddosierung wird die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 85 °C gehalten. Es resultiert eine kationische Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 40,5 % und einem LD-Wert von 82 (Teilchendurchmesser ohne Stärkehülle, 143 nm).

#### Vergleichsdispersion 1

Durch Polymerisieren nach Art einer Emulsionspolymerisation bei 80 °C wird eine anionische Copolymerisatdispersion hergestellt, indem man eine Emulsion von 66,3 Teilen n-Butylacrylat, 14 Teilen Acrylnitril, 15 Teilen Styrol und 4 Teilen Acrylsäure und gleichzeitig damit eine wäßrige Lösung von Kaliumperoxidisulfat in eine wäßrige Lösung von Natriumlaurylsulfonat dosiert und darin polymerisiert. Man erhält eine 50 %ige anionische Polymerdispersion mit einem LD-Wert von 72.

#### Vergleichsdispersion 2

Entsprechend der Lehre der JP-A-58/115196 werden in einem mit einem Rührer und einem Rückflußkühler versehenen 2-l-Kolben 500 Teile einer 6,6 %igen wäßrigen Lösung einer oxidativ abgebauten Kartoffelstärke vorgelegt. Die abgebaute Kartoffelstärke hat eine Intrinsic-Viskosität  $\eta_i$  von 0,27 dl/g und einen Substitutionsgrad von 0,034 Mol Carboxylgruppen pro Mol Glucoseeinheit. Zu der auf 80 bis 90 °C erwärmten Vorlage gibt man dann 44 Teile Styrol, 71,7 Teile n-Butylacrylat und 21,7 Teile tert.-Butylacrylat sowie 3 Teile Kaliumperoxidisulfat in 50 Teilen Wasser. Man erhält eine anionische Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 25 % und einem LD-Wert von 90.

#### Allgemeine Vorschrift für die Herstellung der Beschichtungsmittel

In einem Kessel, der mit einem Rührer versehen ist, werden 100 kg des in der Tabelle angegebenen Pigments unter Zusatz von jeweils 0,5 kg des Natriumsalzes eines Homopolymerisats der Acrylsäure vom K-Wert 20 in 150 kg Wasser dispergiert. Separat davon wird jeweils eine wäßrige Stärkelösung hergestellt,

die man durch Lösen von 6,7 kg einer kationischen bzw. oxidativ-abgebauten Stärke in 70 kg Wasser erhält. Die kationische Stärke hat eine Intrinsic-Viskosität  $\eta_i$  von 1,6 und einen Substitutionsgrad von 0,09 Mol Stickstoff pro Mol Glukoseeinheit. Die oxidativ abgebaute Stärke hat eine Intrinsic-Viskosität von  $\eta_i$  von 0,6 dl/g und einen Substitutionsgrad von 0,025 Mol COOH-Gruppen pro Mol Glukoseeinheit.

5 Man stellt dann jeweils die Beschichtungsmittel her, indem man zu der oben beschriebenen Mischung aus Pigmentanschlammung und löslicher Stärke jeweils 33,3 kg, bezogen auf Polymerisat, der kationischen Dispersionen 1 bis 3 und der Vergleichsdispersionen 1 und 2 zusetzt. Durch Zugabe von jeweils 150 kg Wasser wird das Beschichtungsmittel auf einen Feststoffgehalt von ca. 25 Gew.% eingestellt.

10 Mit den oben beschriebenen Beschichtungsmitteln wird jeweils ein Naturtiefdruckpapier eines Flächen- gewichts von 60 g/m<sup>2</sup> in einer Technikums-Streichenanlage mittels eines Blade-Auftragswerkes bei einer Geschwindigkeit der Papierbahn von 1000 m/min beidseitig gestrichen. Das Auftragsgewicht beträgt 1 g/m<sup>2</sup> und Seite. Nach dem Auftragen des Beschichtungsmittels erfolgt jeweils ein Trocknen der beschichteten Papierbahn. Der Tabelle sind die jeweils verwendeten Beschichtungsmittel sowie die Eigenschaften der  
15 jeweils erhaltenen beschichteten Papiere angegeben. Man ersieht daraus, daß erfindungsgemäß eine beträchtliche Verbesserung der Bedruckbarkeit gegenüber den Vergleichsdispersionen erzielt wird.

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle: Zusammensetzung des Beschichtungsmittels in Gewichtsteilen (jeweils bezogen auf Feststoffe)

	Bei- spiel 1	Bei- spiel 2	Ver- gleichs- beispiel 1	Ver- gleichs- beispiel 2	Ver- gleichs- beispiel 3	Bei- spiel 3	Bei- spiel 4
Calciumcarbonat	100	-	-	100	100	100	100
China Clay	-	100	-	-	-	-	-
Polyacrylsäure, Na-Salz, K-Wert 20	0,5	0,5	-	0,5	0,5	0,5	0,5
abgebaute kat. Stärke	6,7	6,7	6,7	6,7	-	-	-
oxidativ abgebaute Stärke	-	-	-	-	6,7	6,7	6,7
kat. Dispersion 1	-	-	-	-	-	33,3	-
kat. Dispersion 2	33,3	33,3	-	33,3	-	-	-
kat. Dispersion 3	-	-	-	-	-	-	-
Vergleichsdispersion 1	-	-	-	-	33,3	-	33,3
Vergleichsdispersion 2	-	-	33,3	-	-	-	-

## Bewertung der Bedruckbarkeit des beschichteten Naturtiefdruckpapier

Weißer Z, R 457	70,1	69,09	64	67,1	67,0	69,9	70,1
Helligkeit Z	74,8	74,4	70,3	73,1	73,2	74,1	74,3
Opazität Z	94,9	95,3	90,9	93,1	92,1	93,4	93,5
Durchschlagen	2,1	2,4	5,6	3,9	4,1	2,7	2,9
Durchscheinen	5,1	5,0	8,7	6,5	6,5	5,3	5,1
Leimung							
Tintenschwimmzeit (50 Ziger Durchschlag)	0	0	40	0	0	0	0
Cobb (60 sec.)	55	53	23	50	45	60	57

## 55 Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der Bedruckbarkeit von Papier durch ein-oder beidseitiges Auftragen von wäßrigen Beschichtungsmitteln aus Pigmenten und Bindemitteln auf die Oberfläche des Papiers und

Trocknen des beschichteten Papiers, dadurch gekennzeichnet, daß man als Beschichtungsmittel eine Mischung aus

- a) 100 Gew.-Teilen eines feinteiligen Pigmentes,
  - b) 5 bis 70 Gew.-Teilen, bezogen auf Polymer, einer kationischen wäßrigen Polymerdispersion eines Papierleimungsmittels, dessen Polymer eine Glasübergangstemperatur von 5 bis 80 ° C hat, und
  - c) 0,01 bis 10 Gew.-Teilen eines die Ausbildung der Oberflächenleimung störenden oberflächenaktiven Stoffs und/oder eines polymeren Dispergiermittels
- in einer Menge von 0,5 bis 4 g/m<sup>2</sup> aufträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bis zu 90 Gew.% des Polymerisats der Komponente (b) durch ein wasserlösliches Polysaccharid ersetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 5 bis 30 Gew.% des Polymerisats der Komponente (b) durch ein wasserlösliches Polysaccharid ersetzt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Beschichtungsmittel einsetzt, die durch Mischen der Komponenten a) und c) in Form wäßriger Pigmentanschlammungen mit der Komponente b) erhältlich sind.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten a) und c) als wäßrige Aufschlammungen von Pigmenten einsetzt, die durch Mahlen und Dispergieren der Pigmente in Gegenwart von Polymerisaten ethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren mit einem K-Wert von 10 bis 50 (gemessen in 1 gew.%iger wäßriger Lösung bei 25 ° C und pH 8 am Na-Salz des Polymerisats) als polymeres Dispergiermittel der Komponente c) erhältlich sind.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) kationische Polymerdispersionen einsetzt, die 1 bis 40 Gew.% mindestens eines kationischen Monomers einpolymerisiert enthalten.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Polymerdispersionen einsetzt, die durch Polymerisieren der Monomeren in Gegenwart von 0,2 bis 40 Gew.%, bezogen auf die Monomeren, eines kationischen Emulgators erhältlich sind.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationischen Emulgator kationische Stärke einsetzt.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationischen Emulgator Polymerisate einsetzt, die 5 bis 100 Gew.% eines basischen Stickstoffatoms aufweisenden Monomers einpolymerisiert enthalten und die eine Lösungsviskosität  $\eta_{rel}$  von 1,05 bis 1,4 (gemessen in 1 gew.%iger wäßriger Lösung bei 25 ° C und pH 3,5) haben.

10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) Polymerdispersionen einsetzt, die durch Copolymerisieren von 10 bis 56 Gew.-Teilen einer Monomermischung aus

- 1) 20 bis 65 Gew.% Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Styrol,
- 2) 35 bis 80 Gew.% mindestens eines Acrylsäure- oder Methacrylsäureesters von jeweils einwertigen, gesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoholen, Vinylacetat, Vinylpropionat und/oder Butadien-1,3 und
- 3) 0 bis 10 Gew.% anderen ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren,

nach Art einer Emulsionspolymerisation in 100 Gew.-Teilen einer wäßrigen Lösung, die 1,5 bis 25 Gew.% einer kationischen Stärke mit einer Viskosität  $\eta_i = 0,04$  bis 0,50 dl/g gelöst enthält, bei Temperaturen von 40 bis 100 ° C in Gegenwart eines Peroxidgruppen aufweisenden Initiators erhältlich sind.

## Claims

1. A process for improving the printability of paper by applying an aqueous coating agent consisting of pigments and binders to one or both surfaces of the paper and drying the coated paper, wherein a mixture of
  - a) 100 parts by weight of a finely divided pigment,

- b) from 5 to 70 parts by weight, based on polymer, of a cationic aqueous polymer dispersion of a paper size whose polymer has a glass transition temperature of from 5 to 80 ° C and
- c) from 0.01 to 10 parts by weight of a surfactant which interferes with the formation of the paper size or of a polymeric dispersant

is applied as the coating agent in an amount of from 0.5 to 4 g/m<sup>2</sup>.

2. A process as claimed in claim 1, wherein up to 90% by weight of the polymer of component (b) is replaced with a water-soluble polysaccharide.

3. A process as claimed in claim 1, wherein from 5 to 30% by weight of the polymer of component (b) is replaced with a water-soluble polysaccharide.

4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein a coating agent is used which is obtainable by mixing components a) and c) in the form of aqueous pigment suspensions with component b).

5. A process as claimed in claim 4, wherein components a) and c) are used in the form of aqueous suspensions of pigments, which are obtainable by milling and dispersing the pigments in the presence of a polymer of an ethylenically unsaturated C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-carboxylic acid having a K value of from 10 to 50 (measured in 1% strength by weight aqueous solution at 25 ° C and pH 8 on the Na salt of the polymer) as a polymeric dispersant of component c).

6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, wherein a cationic polymer dispersion which contains from 1 to 40% by weight of one or more cationic monomers as copolymerized units is used as component b).

7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, wherein a polymer dispersion is used which is obtainable by polymerizing the monomers in the presence of from 0.2 to 40% by weight, based on the monomers, of a cationic emulsifier.

8. A process as claimed in claim 7, wherein cationic starch is used as the cationic emulsifier.

9. A process as claimed in claim 7, wherein the cationic emulsifier used is a polymer which contains, as copolymerized units, from 5 to 100% by weight of a monomer possessing basic nitrogen atoms and has a solution viscosity  $\eta_{rel}$  of from 1.05 to 1.4 (measured in 1% strength by weight aqueous solution at 25 ° C and pH 3.5).

10. A process as claimed in claim 7, wherein the component b) used is a polymer dispersion which is obtainable by copolymerization of from 10 to 56 parts by weight of a monomer mixture of

- 1) from 20 to 65% by weight of acrylonitrile, methacrylonitrile or styrene,
- 2) from 35 to 80% by weight of one or more acrylates or methacrylates of monohydric, saturated C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-alcohols, vinyl acetate, vinyl propionate or 1,3-butadiene and
- 3) from 0 to 10% by weight of other ethylenically unsaturated copolymerizable monomers,

by an emulsion polymerization method in 100 parts by weight of an aqueous solution which contains from 1.5 to 25% by weight of a cationic starch having a viscosity  $\eta_i$  of from 0.04 to 0.50 dl/g, at from 40 to 100 ° C in the presence of an initiator possessing peroxide groups.

## Revendications

1. Procédé d'amélioration de l'imprimabilité du papier par application d'un côté ou des deux côtés d'agents de revêtement aqueux constitués de pigments et de liants, sur la surface du papier et séchage du papier ainsi revêtu, caractérisé en ce que l'on applique, à titre d'agent de revêtement, un mélange constitué de

- a) 100 parties en poids d'un pigment finement divisé,
- b) 50 à 70 parties en poids, par rapport au polymère, d'une dispersion de polymère aqueuse et cationique d'un agent d'encollage du papier, dont le polymère possède une température de transition vitreuse de 5 à 80 ° C et
- c) 0,01 à 10 parties en poids d'une substance surfactive perturbant le développement du collage en surface et/ou d'un agent dispersif polymérique,

en une quantité de 0,5 à 4 g/m<sup>2</sup>.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on remplace jusqu'à 90% en poids du polymère du composant b) par un polysaccharide soluble dans l'eau.
- 5 3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on remplace de 5 à 30% en poids du polymère du composant b) par un polysaccharide soluble dans l'eau.
- 10 4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on utilise des agents de revêtement, que l'on peut obtenir par le mélange des composants a) et c) ou forme de suspensions aqueuses de pigments avec le composant b).
- 15 5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que l'on utilise les composants a) et c) sous forme de suspensions aqueuses de pigments, que l'on peut obtenir par le broyage et la dispersion des pigments en présence de polymères d'acides carboxyliques en C<sub>3</sub> à C<sub>5</sub>, à insaturation éthylénique, avec une valeur K de 10 à 50 (mesurée en solution aqueuse à 1% en poids, à 25 ° C et à un pH de 8, sur le sel de sodium du polymère), à titre d'agent dispersif polymérique du composant c).
- 20 6. Procédé suivant les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on utilise, à titre de composant b) des dispersions cationiques de polymères qui contiennent de 1 à 40% en poids d'au moins un monomère cationique, incorporés par polymérisation.
- 25 7. Procédé suivant les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on utilise des dispersions de polymères, que l'on peut obtenir par la polymérisation des monomères en présence de 0,2 à 40% en poids, par rapport aux monomères, d'un émulsif cationique.
- 30 8. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que l'on utilise de l'amidon cationique à titre d'émulsif cationique.
- 35 9. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que l'on utilise, à titre d'émulsif cationique, des polymères qui contiennent, incorporés par polymérisation, de 5 à 100% en poids d'un monomère comportant des atomes d'azote basiques et qui possèdent une viscosité en solution  $\eta_{rel}$  de 1,05 à 1,4 (mesurée en solution aqueuse à 1% en poids, à 25 ° C et à un pH de 3,5).
- 40 10. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que l'on utilise, à titre de composant b), des dispersions de polymères, que l'on peut obtenir par la copolymérisation de 10 à 56 parties en poids d'un mélange de monomères, constitué
  - 1) de 20 à 65% en poids d'acrylonitrile, de méthacrylonitrile et/ou de styrène,
  - 2) de 35 à 80% en poids d'au moins un ester de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique d'alcools en C<sub>3</sub> à C<sub>8</sub>, saturés, monohydroxylés, d'acétate de vinyle, de propionate de vinyle et/ou de butadiène-1,3 et
  - 3) de 0 à 10% en poids d'autres monomères à insaturation éthylénique, copolymérisables,à la manière d'une polymérisation en émulsion, dans 100 parties en poids d'une solution aqueuse, qui contient, à l'état dissous, de 1,5 à 25% en poids d'un amidon cationique, d'une viscosité  $\eta_i$  de 0,04 à 45 0,50 dl/g, à des températures de 40 à 100 ° C et en présence d'un amorceur comportant des radicaux peroxyde.

50

55