

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 489 422 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91120840.3**

51 Int. Cl.⁵: **D21H 17/69**, **D21H 19/40**,
D21H 19/36

22 Anmeldetag: **04.12.91**

30 Priorität: **06.12.90 DE 4038886**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.06.92 Patentblatt 92/24

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

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

72 Erfinder: **Dessauer, Guido, Prof. Dr.**
Villa Landmann Martelsgraben 2
W-8132 Tutzing(DE)
Erfinder: **Horn, Ute**
Ostring 19
W-6255 Dornburg 2(DE)

54 **Wasserhaltige organophile Schichtsilikate.**

57 Die Erfindung betrifft die Verwendung von wasserhaltigen organophilen Schichtsilikaten, erhalten durch die Umsetzung eines in Wasser kolloidal vollständig delaminierten, kationenaustauschfähigen Schichtsilikates mit einem organischen Oniumsalz in wäßriger Suspension und anschließender mechanischer Abtrennung des Wassers ohne Trocknung durch Erwärmung, als rheologisches Additiv in organischen Medien.

Die wasserhaltigen organophilen Schichtsilikate eignen sich besonders zum Beschichten von Papier.

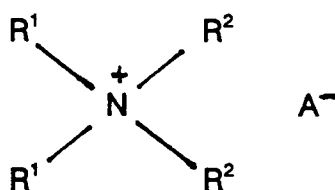
EP 0 489 422 A1

Es ist weitgehend bekannt, organophil modifizierte Schichtsilikate als rheologische Additive in organischen Medien einzusetzen. Beispiele hierfür sind die Handelsprodukte, die unter den Bezeichnungen ®Tixogel (Hersteller: Südchemie AG) und ®Bentone vertrieben werden. Diese rheologischen Additive bewirken in organischen Medien, beispielsweise in Farben und Lacken, den Aufbau einer thixotropen Struktur. Infolge dieser thixotropen Struktur lassen sich solche organischen Medien besser verarbeiten. Erhalten werden die organophil modifizierten Schichtsilikate, indem man Schichtsilikate in wäßriger Suspension mit einer wäßrigen Lösung einer Oniumverbindung, vorzugsweise eines quartären organischen Ammoniumsalzes behandelt, wobei dieses organische Ammoniumsalz zwischen die Schichten des Schichtsilikats eingelagert wird. Anschließend wird das auf diese Weise organophil modifizierte Schichtsilikat durch Filtration vom Wasser abgetrennt und unter Einwirkung von Hitze getrocknet, beispielsweise im Trommel-

trockner bei ca. 100 °C. Die auf diese Weise erhaltenen modifizierten organophilen Schichtsilikate sind wasserunlöslich. Ein solcher Trocknungsvorgang wurde bisher für notwendig erachtet, da der Filterkuchen, der beim Abfiltrieren des Wassers anfällt, beträchtliche Mengen an Wasser enthält und dieser Wassergehalt beim Einsatz der organophilen Schichtsilikate in den organischen Medien stören sollte. Es wurde nun überraschend gefunden, daß dies nicht der Fall ist und daß man den Filterkuchen solcher organophilen Schichtsilikate auch ohne Trocknung als rheologisches Additiv in organischen Medien einsetzen kann.

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von wasserhaltigen organophilen Schichtsilikaten, erhalten durch die Umsetzung eines in Wasser kolloidal vollständig delaminierten, kationenaustauschfähigen Schichtsilikates mit einem organischen Oniumsalz in wäßriger Suspension und anschließender mechanischer Abtrennung des Wassers ohne Trocknung durch Erwärmung, als rheologisches Additiv in organischen Medien und zum Beschichten von Papier.

Diese organophilen Schichtsilikate werden erhalten nach an sich bekannten Methoden, die deshalb nicht näher erläutert werden müssen. Als kationenaustauschfähige, in Wasser kolloidal vollständig delaminierte Schichtsilikate kommen alle synthetischen oder natürlichen smektitischen Schichtsilikate in Frage, vorzugsweise Bentonit oder Montmorillonit, der neben einem smektitischen Schichtsilikat noch 25 - 30 Gew.-% Verunreinigungen in Form anderer Minerale enthalten kann. Die Minerale werden mit einer wäßrigen Lösung von Oniumverbindungen, wie beispielsweise Phosphoniumverbindungen, vorzugsweise jedoch quartären organischen Ammoniumsalzen behandelt, wobei diese Verbindungen zwischen die Schichten dieser Minerale eingelagert werden. Als quartäre organische Ammoniumsalze kommen insbesondere in Frage Verbindungen der Formel



wobei R¹ C₈-C₂₂-Alkyl oder C₈-C₂₂-Alkenyl, R² C₁-C₄-Alkyl und A ein Anion, bevorzugt Chlorid oder Methosulfat bedeuten. Besonders bevorzugt ist die Verbindung Di-stearyl- di-methyl-ammonium-chlorid. Wenn das Schichtsilikat mit dem quartären organischen Ammoniumsalz beladen ist, wird vom Wasser abfiltriert bzw. abgepreßt. Dies geschieht nach den üblichen Verfahren der Trenntechnik. Der dabei anfallende Filterkuchen besteht, in Abhängigkeit von der Reinheit der Schichtsilikate zu ca. 65 bis 83 % aus Wasser und wird erfindungsgemäß in dieser Form unmittelbar als rheologisches Additiv in organischen Medien eingesetzt.

Organische Medien im Sinne dieser Erfindung sind beispielsweise Farben, Lacke, Anstriche, Kitte, Schmierfette, Kosmetika, Abbeizmittel, Spachtelmassen und ähnliche Zubereitungen mit einem Gehalt an organischen Lösemitteln. In all diesen Systemen bewirken die wasserhaltigen organophil modifizierten Schichtsilikate gemäß der Erfindung einen thixotropierenden Effekt. Durch diesen Effekt lassen sich die genannten Zubereitungen leichter verarbeiten. Daneben verhindern diese Schichtsilikate auch ein Absetzen der unlöslichen Komponenten, z.Bsp. der Pigmente innerhalb dieser Medien. Als weiterer überraschender Effekt wurde bei diesen wasserhaltigen organophilen Schichtsilikaten gefunden, daß hier die verdickende Wirkung deutlich höher ist im Vergleich zu den analogen handelsüblichen Produkten mit gleichem Feststoffgehalt, denen aber das Wasser durch Trocknung unter Erhitzen entzogen wurde.

Die Art und Weise der Zugabe dieser wasserhaltigen organophil modifizierten Schichtsilikate zu der organischen Medien erfolgt nach an sich bekannten Methoden. Auch die Menge dieser rheologischen Additive liegt im Bereich dessen, was dem Fachmann auf diesem Gebiet bekannt ist (ca. 0,5 bis 3 Gew.-%).

5 Besonders eignen sich die erfindungsgemäßen wasserhaltigen organophilen Schichtsilikate zum Beschichten von Papier. Aus wirtschaftlichen Überlegungen heraus ist man bestrebt, bei Druckerzeugnissen mit hoher Auflage, beispielsweise bei Zeitschriften oder Versandkatalogen, Dünndruckpapiere zu nehmen. Hierbei ergeben sich aber Probleme hinsichtlich der Opazität, d.h. es kommt beim Drucken zu einem störenden Durchscheinen des Druckes auf die andere Seite des Papiers. Zur Verhinderung dieses Effekts
10 ist es bereits bekannt (EP 192 252), Papier mit einem organophilen Komplex aus einem smektischen Schichtsilikat und einer quartären organischen Ammoniumverbindung aus einer Suspension in organischen Lösemitteln zu beschichten. Das Ausgangsmaterial liegt hier in einer Form vor, der durch Erwärmen das Wassers möglichst weitgehend entzogen wurde. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde nun gefunden, daß man bei diesem Verfahren (solvent coating) auf die Trocknung des organophil modifizierten
15 Schichtsilikats verzichten und direkt den wasserhaltigen Preßkuchen dieses organophil modifizierten Schichtsilikats einsetzen kann. Überraschend dabei ist, daß das Wasser in dem Preßkuchen die Homogenität des organischen Gesamtsystems nicht stört. Das Wasser verbleibt in der inneren Phase und es tritt keine Quellung der Papierfasern auf, wie es bei einem wäßrigen Strich der Fall wäre. Dieser Befund ist deshalb von größerer Bedeutung, da in Zukunft solche "solvent coating" Verfahren auf der Basis von Toluol
20 oder Testbenzin zunehmend an Bedeutung gewinnen. Der Feststoffgehalt (d.h. ohne den Gehalt an Wasser aus dem Preßkuchen) beträgt bei solchen Suspensionen ca. 3 bis 9 Gew.-%. Diese "solvent coating" Suspensionen können außerdem noch Weißpigmente (TiO_2) enthalten. Infolge der Fähigkeit der organophil modifizierten Schichtsilikate zur Filmbildung werden diese Weißpigmente von den Schichtsilikaten gut auf dem Papier gebunden; eines zusätzlichen Bindemittels bedarf es daher nicht. Man erhält auf diese Weise
25 einen guten Hold-out-Effekt, d.h. eine Verhinderung des Durchschlagens auf dem bedruckten Papier.

Beispiele

Ein handelsüblicher, nicht gereinigter Na-Bentonit (Austauschkapazität 80 mVal/100 g) wurde in einer heißen Lösung von Di-stearyl-di-methyl-ammonium-chloridverrührt bei einem Verhältnis der beiden Produkte
30 von 69 Gew.-% Na- Bentonit und 31 Gew.-% quartäres organisches Ammoniumsalz. Nach Beeendigung der Reaktion wurde abfiltriert und der nunmehr organophil modifizierte Bentonit wurde auf einen Feststoffgehalt von ca. 31 Gew.-% abgepreßt. Dieser Filterkuchen wurde in Toluol dispergiert und in dünner Schicht auf ein Papierblatt aufgebracht und getrocknet. Die Einzelheiten der Beispiele und die jeweilige Bewertung
35 des Hold-out-Effekts ergeben sich aus den folgenden Tabellen 1 und 2.

Wie die Beispiele zeigen, erhält man mit den wasserhaltigen organophilen Schichtsilikaten gemäß der vorliegenden Erfindung einen sehr guten Hold-out-Effekt. Die Beispiele in der Tabelle zeigen, daß man mittels der Dispersion des organophil modifizierten Schichtsilikats in Toluol auch übliche Weißpigmente auf das Papier aufbringen und dort fest verankern kann; eines zusätzlichen Bindemittels bedarf es dabei nicht.

40

45

50

55

Tabelle 1

	1	2	3
Toluol	87,5 g	85 g	82,5 g
Filterkuchen	12,5 g	15 g	17,5 g
Viskosität nach Brookfield in mPas bei 100 UpM nach 2 Tagen	308	528	720
Auftragsgewicht (g/m ²)	1,5 - 1,8	1,6 - 1,7	1,4 - 1,6
hold-out	gut	gut	gut
Auftragsgewicht (g/m ²)	2,3 - 2,5	2,8 - 3,0	2,5 - 2,7
hold-out	sehr gut	am besten	sehr gut

Tabelle 2

5		3	4	5
	Toluol	ad 100	ad 100	ad 100
10	Filterkuchen	15 g	15 g	15 g
	Titandioxid		0,4 g	
15	Chinaclay			0,4 g
	optischer Aufheller			0,1 g
20	Viskosität nach Brookfield in mPas bei 100 UpM nach 2 Tagen	298	324	216
25	Auftragsgewicht (g/m ²)	1,3	1,4	1,5
30	hold-out	gut	gut	gut
35				

Patentansprüche

- 40 1. Verwendung von wasserhaltigen organophilen Schichtsilikaten, erhalten durch die Umsetzung eines in Wasser kolloidal vollständig delaminierten, kationenaustauschfähigen Schichtsilikates mit einem organischen Oniumsalz in wäßriger Suspension und anschließender mechanischer Abtrennung des Wassers ohne Trocknung durch Erwärmung, als rheologisches Additiv in organischen Medien.
- 45 2. Verwendung von wasserhaltigen organophilen Schichtsilikaten, erhalten nach Anspruch 1 zum Beschichten von Papier aus einer Suspension in organischen Lösemitteln.
3. Verwendung nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Umsetzung mit dem Oniumsalz verwendete Schichtsilikat ein Na-Bentonit ist.
- 50 4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Oniumsalz ein organisches quartäres Ammoniumsalz ist.
- 55 5. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Oniumsalz Di-stearyl-dimethylammonium-chlorid ist.
6. Organische Medien enthaltend wasserhaltige organophile Schichtsilikate, erhalten durch die Umsetzung eines in Wasser kolloidal vollständig delaminierten, kationenaustauschfähigen Schichtsilikates mit

einem organischen Oniumsalz in wäßriger Suspension und anschließender mechanischer Abtrennung des Wassers ohne Trocknung durch Erwärmung.

- 5 7. Papier beschichtet mit einem wasserhaltigen organophilen Schichtsilikat, erhalten durch die Umsetzung eines in Wasser kolloidal vollständig delaminierten, kationenaustauschfähigen Schichtsilikates mit einem organischen Oniumsalz in wäßriger Suspension und anschließender mechanischer Abtrennung des Wassers ohne Trocknung durch Erwärmung.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 12 0840

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 279 313 (INSTITUT FUER PAPIER) * Seite 3, Zeile 1 - Zeile 20; Ansprüche 1-10 * -----	1-7	D21H17/69 D21H19/40 D21H19/36
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D21H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abchlußdatum der Recherche 28 FEBRUAR 1992	Prüfer fouquier
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mchtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			