

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 542 125 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92118929.6**

51 Int. Cl.⁵: **D21H 17/69**

22 Anmeldetag: **05.11.92**

30 Priorität: **09.11.91 DE 4136909**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.05.93 Patentblatt 93/20

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

71 Anmelder: **RÖHM GMBH**
Kirschenallee
W-6100 Darmstadt(DE)

72 Erfinder: **Dessauer, Guido, Prof. Dr.**
Martelsgraben 2
W-8132 Tutzing(DE)
Erfinder: **Eichinger, Rudolf, Dr.**
Wenisbucherstrasse 7
A-8044 Graz(AT)
Erfinder: **Bössler, Hans, Dr.**
Stefan-Georg-Weg 44
W-6100 Darmstadt(DE)
Erfinder: **Schmitt, Günter, Dr.**
Nach dem Wieschen 3
W-6100 Darmstadt(DE)

54 **Verfahren zum Abscheiden eines in Wasser gelösten Bindemittels.**

57 In Wasser gelöste Bindemittel, enthaltend ein Gemisch aus einem durch Carboxylatgruppen solvatisierten hochmolekularen Polymerisat einer äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Carbonsäure und gelöster nativer Stärke, werden nahezu vollständig abgeschieden, wenn man allmählich ein Absäuerungsmittel zusetzt, bis Koazervation und Abscheidung des Bindemittels eintreten. Bei der Herstellung hochgefüllter Papiere kann das Pigment aus wäßriger Suspension auf diese Weise gebunden werden.

EP 0 542 125 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abscheiden eines in Wasser gelösten Bindemittels. Wäßrige Bindemittellösungen oder Leime spielen bei vielen technischen Verfahren eine Rolle, bei denen feinteilige Substrate, wie Pigmente oder Fasern, aneinander oder an eine feste Oberfläche gebunden werden. In der Regel tritt der Bindevorgang ein, wenn ein Film der Bindemittellösung auf trocknet. Es gibt jedoch auch
 5 Verfahren, bei denen eine Abscheidung des gelösten Bindemittels aus der Wasserphase und dessen Niederschlag an dem dispergierten Substrat angestrebt werden.

Derartige Verfahren bieten bei der Papierherstellung Vorteile, beispielsweise beim Binden von Pigmenten für die Papierindustrie. Die Erfindung betrifft daher auch die Behandlung eines in Wasser suspendierten Pigments für die Papierindustrie mit einem wäßrigen Bindemittel bzw. das so behandelte
 10 Pigment. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von pigmenthaltigem Papier mit erhöhter Reißfestigkeit oder mit erhöhtem Pigmentgehalt.

Stand der Technik

Bei der Herstellung von Druckpapieren ist es seit über einem Jahrhundert üblich, die Oberfläche zu streichen, um ein gutes Druckbild zu erhalten. Die gestrichenen Papiere werden auch als Kunstdruckpapier, Bilderdruckpapier oder Chromopapier und in der höchsten Qualitätsstufe als Emaillé-Papier bezeichnet. Der Zweck des Striches besteht darin, eine Schicht für den Druck zu bilden, die ausschließlich aus Pigmenten und einem Bindemittel besteht. Diese Schicht wird meistens noch durch Satinage verdichtet und
 20 zu Glanz gebracht. Sie ermöglicht die Wiedergabe feinsten Rasterpunkte.

Das Streichen ist ein kostenaufwendiger Prozeß, der meist in einer separaten Streichanlage hinter der Papiermaschine durchgeführt wird. Da der Druck auf Pigmente oder Pigmentschichten zu wesentlich besseren Druckergebnissen als der Druck auf ein reines Faservlies führt, gibt es seit Jahrzehnten Bemühungen, direkt auf der Papiermaschine mehr Pigmente in das Papier einzubringen, ohne seine
 25 Reißfestigkeit zu vermindern. Dadurch könnte der aufwendige Streichprozeß vermieden werden.

Große Verbreitung haben holzhaltige, hochgefüllte und hochsatinierte Tiefdruckpapiere mit Pigmentgehalten zwischen 17 und 30 Gew.-%. Sie werden als SC-Papiere (super calendered) bezeichnet. Bei ihrer Herstellung werden die Pigmente, meist Kaolin oder Talkum, adsorptiv und filtrativ in dem Faservlies gebunden.

Zur besseren Bindung des Pigments sind auch schon Bindemittel mitverwendet worden, z.B. modifizierte Stärke, Carboxymethyl-Cellulose, Alginate, Mannogalactane (Meyproid), Gelatine und Hautleim. Sie kommen als kolloidale Lösungen im Stoffeintrag zum Einsatz und werden durch elektrokinetische Kräfte adsorptiv an das Pigment und die Faser gebunden. Diese Bindung ist nie vollständig. Man findet daher im Kreislaufwasser und im Abwasser der Papierfabriken einen Teil des eingesetzten Bindemittels, das dadurch
 35 verlorengelht und eine Abwasserklärung notwendig macht.

EP-A 50 316 beschreibt ein Papierherstellungsverfahren, bei dem man in einer ersten Verfahrensstufe eine wäßrige Suspension eines anorganischen Pigments mit einem klassischen organischen Papierbindemittel, wie Dextrin, Stärke, Carboxymethylcellulose, Polyvinylalkohol oder Kunststoffdispersionen, versetzt und das Bindemittel mittels eines kationischen Flockungsmittels ausfällt. Als Flockungsmittel kommen polykationische Verbindungen, wie Polyethylenimin, kationisch modifizierte Polyacrylamide, Polyaluminiumchlorid und kationische Stärke in Betracht. Die eingesetzte Pigmentsuspension kann gegebenenfalls
 40 übliche Dispergiermittel, wie Polyphosphate oder Natriumpolyacrylat enthalten; solche Dispergiermittel wirken nicht als Bindemittel.

In der zweiten Verfahrensstufe wird das so vorbehandelte Pigment einem wäßrigen Papierstoff zugesetzt und anschließend die Blattbildung durchgeführt. Man erreicht eine hervorragende Retention des Pigments bei der Blattbildung und erhält ein Papier mit verbesserter Reißfestigkeit.

Bei einem in DE-A 2 115 409 beschriebenen Verfahren werden mineralische Füllstoffe für die Papierindustrie, vor allem Calciumcarbonat, mit einem Überzug aus einem organischen Polymeren versehen, wodurch vor allem die Zersetzung des Calciumcarbonats im sauren Bereich unterdrückt werden soll. Der Überzug kann z.B. aus einer wäßrigen Lösung eines neutralisierten Acrylsäurepolymerisats durch Ausfällung mittels Aluminiumsulfat gebildet werden. Die Aluminiumionen haben die Wirkung, dem Füllstoff bzw. Pigment eine positive Ladung zu verleihen und dadurch deren Affinität zu den Cellulosefasern zu verstärken.

Obwohl gelöste Kochstärke ein sehr gutes und billiges Bindemittel ist, findet sie bei der Masseleimung von Papier praktisch keine Verwendung. Es ist bekannt, daß unmodifizierte Kochstärke oder nichtionisch modifizierte Stärke als Bindemittel im Papierstoff nur zu etwa 40 % zurückgehalten wird, während der überwiegende Teil der Stärke im Kreislaufwasser verbleibt. Allein aus diesem Grund hat sich die Kochstärke trotz ihrer hohen Bindefähigkeit und ihres niedrigen Preises in der Papierindustrie nicht durchsetzen
 55

können. Man verwendet in der Praxis vorwiegend kationisch modifizierte Stärke in Verbindung mit Retentionsmitteln, wobei sich Retentionswerte bis über 80 % erreichen lassen; vgl. C.Palm u. J.-L. Hemmes, Wochenblatt für Papierfabrikation 5/1991, S.149 – 154.

WO 82/01020 (EP-A 60 291) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Papieren mit hoher
5 Reißfestigkeit und hohem Pigmentgehalt unter Einsatz von kationisch modifizierter Stärke. Dem pigmenthaltigen Stoff wird außer der kationischen Stärke noch Carboxymethylcellulose und ein anorganisches Polymer zugesetzt, wodurch Koazervation dieser Bindemittel eintritt. Statt Carboxymethylcellulose kann auch Polyacrylsäure eingesetzt werden. Als Anorganisches Polymer kann unter bestimmten Umständen teilhydrolysiertes Alaun verwendet werden.

10 Kationische Stärke wird heute in großem Umfang bei der Papierherstellung zur Verbesserung der Festigkeit, der Reißlänge, der Retention und der Entwässerung sowie zwecks Steigerung des Füllstoff- und Altpapiergehalts eingesetzt. Da der kationische Ladungszustand gering ist, werden meistens kationische Retentionshilfsmittel mitverwendet. Die Wirkung beruht auf der elektrokinetischen Fixierung der Stärke an die Zellulosefasern und die Füllstoffe.

15 Elektrokinetische Effekte, die auf den anionischen Ladungen von Cellulosefasern, Füllstoffen und anionischen Bindemitteln einerseits und den kationischen Ladungen von modifizierter Stärke, Retentionsmitteln oder von Kationensiden andererseits beruhen, werden in zahlreichen Prozessen der Papierherstellung und -veredlung angewendet. Typische Beispiele sind die Verfahren gemäß EP-A 263 519, 279 313 und 234 513. Bei dem zuletzt genannten Verfahren wird einem Papierstoff eine Mischung aus kationischer
20 Stärke, einem anionischen Binderpolymer und feindisperser Kieselsäure einverleibt. Als Folge der elektrokinetischen Wechselwirkungen tritt Fällung des zuvor gelösten Bindemittels ein, dort fälschlich als Koazervation bezeichnet. Die Entwässerung und die Füllstoffretention bei der Blattbildung werden durch das abgeschiedene Bindemittel verbessert. Weiterhin wird die Festigkeit des Papiers erhöht.

Die Erfinder haben festgestellt, daß durch elektrokinetische Effekte ausgefällte Bindemittel nicht scher-
25 stabil gebunden werden, so daß bei der anschließenden Blattbildung stets Bindemittel in das Kreislaufwasser gerät.

Aufgabe und Lösung

30 Die Erfindung verfolgt das Ziel, native Stärke als Bindemittel auch in wäßrigen Systemen verwendbar zu machen, aus denen sie sich bisher nicht mit einfachen Mitteln abscheiden ließ. Im engeren Sinne liegt das Ziel der Erfindung in einem Verfahren zum möglichst vollständigen Abscheiden eines in Wasser gelösten stärkehaltigen Bindemittels in Form eines Films an der Oberfläche eines festen Substrats, ohne daß es zur Ausflockung des Bindemittels kommt.

35 Ein weiteres Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung eines in Wasser suspendierten Pigments für die Papierindustrie mit einem stärkehaltigen Bindemittel und anschließende Fixierung des Bindemittels unter Bildung einer Pigmentsuspension, die zur Herstellung von hoch pigmenthaltigem Papier durch Blattbildung aus einem wäßrigen Papierstoff geeignet ist. Das Bindemittel soll dabei möglichst fest an das Pigment gebunden werden, so daß es sich davon auch bei einer intensiven Scherbehandlung nicht
40 wieder ablöst.

Es wurde gefunden, daß diese Ziele erreicht werden, wenn als Bindemittel ein Gemisch aus einem durch Carboxylatgruppen solvatisierten hochmolekularen Polymerisat einer äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Carbonsäure und gelöster nativer Stärke eingesetzt wird und dem gelösten Bindemittel allmählich ein Absäuerungsmittel zugesetzt wird, bis Koazervation und Abscheidung des
45 Bindemittels eintreten. Tritt die Koazervation in Gegenwart eines feinteiligen, in der Bindemittellösung dispergierten Substrats ein, so wird das Koazervat auf dessen Oberfläche niedergeschlagen. Dabei soll die Menge des Absäuerungsmittels so begrenzt werden, daß das Substrat eine negative Oberflächenladung beibehält.

Die Umsetzung des durch Carboxylatgruppen solvatisierten Bindemittels mit dem Absäuerungsmittel
50 hat – ohne die Erfindung damit auf eine bestimmte Theorie festzulegen – den Charakter einer Koazervation. Man versteht darunter (nach Römpps Lexikon der Chemie, 9.Aufl, S.2770) den Übergang des ursprünglich als gelöstes Kolloid vorliegenden Bindemittels aus dem Solzustand in ein festes Präzipitat. Dabei wird ein Zwischenzustand durchlaufen, bei dem sich das vorher gleichmäßig verteilte Polymer in einer eigenen, noch flüssigen, wasserhaltigen Phase abscheidet. Offenbar verbindet sich diese Phase mit
55 der Oberfläche des Substrats und geht unter zunehmender Entwässerung in einen völlig unlöslichen Zustand über.

Wenn die Stärke intensiv – vorzugsweise unter Druck – verkleistert worden ist und nicht zuviel Stärke, bezogen auf den Polymerisatanteil eingesetzt wird, läßt sich eine vollständige Bindung der Stärke errei-

chen. Läßt man die behandelte Pigmentsuspension nach der Koazervation sedimentieren, so ist das überstehende Wasser völlig klar und zeigt keinen Tyndalleffekt. In der wäßrigen Phase der Pigmentsuspension findet man nach Abschluß der Koazervation praktisch keine Anteile des Bindemittels mehr. In der Regel ist in der wäßrigen Phase weniger als 5 Gew.-%, meistens sogar weniger als 1 Gew.-% des ursprünglich eingesetzten Bindemittels enthalten. Oft lassen sich mit gebräuchlichen Nachweismethoden, z.B. der CSB-Messung oder dem Jod-Stärke-Test, keine über den Nullwert hinausgehenden Gehalte an organischer Substanz in der überstehenden wäßrigen Phase mehr finden. Das gilt noch mehr für das Siebwasser der Blattbildung, wenn die erfindungsgemäß behandelte Pigmentsuspension einem Faserstoff für die Herstellung eines pigmenthaltigen Papiers zugesetzt wird.

Die Einbindung des Stärkeanteils während der Koazervation muß als überraschend angesehen werden, zumal Stärke allein dem erfindungsgemäßen Koazervationsverfahren nicht zugänglich ist. Sie wird offenbar durch die Koazervation des anionischen Bindemittels mitgerissen, so daß sich in Bezug auf den Stärkeanteil der Begriff einer "Co-Koazervation" anbietet.

Überraschenderweise erweist sich die Haftung des Bindemittels an dem Pigment als scherstabil. Selbst wenn man die erfindungsgemäß behandelten Pigmente über längere Zeit hohen Scherkräften aussetzt, wird das Bindemittel nicht wieder von den Pigmentteilchen abgelöst und die wäßrige Phase bleibt frei von dem eingesetzten Bindemittel. In der Regel steigt der Gehalt des Bindemittels in der wäßrigen Phase bei einer Scherbehandlung mit einem Intensivmischer nach Prof. Wilms ("Ultraturrax"^(R), Herst. Fa. Janke & Kunkel) innerhalb von 3 min bei 4000 UpM auf nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Bindemittelgehalt der Suspension, an.

Für den die Erfindung charakterisierenden Koazervationsprozeß ist es wesentlich, daß die dispergierten Substratteilchen, z.B. Pigmentpartikel, in anionischer Form, wie sie normalerweise vorliegen, eingesetzt und bei der Koazervation nicht kationisch umgeladen werden. Eine auf elektrokinetischen Anziehungskräften beruhende Abscheidung des Bindemittels unter Agglomeration und Flockung des Pigments wäre bei der Papierherstellung unerwünscht. Der elektrische Ladungszustand der Partikel, der auch als Zeta-Potential bezeichnet wird, ist an ihrem Wanderungsverhalten im elektrischen Feld zu erkennen. Geladene Partikel mit negativem Zeta-Potential wandern bei der Elektrophorese zur Anode.

Wichtig ist, daß das Bindemittel durch den allmählichen Prozeß der Koazervation nicht vollständig entwässert wird. Es wird ein Solvatationszustand angestrebt, der zwischen der vollständigen Solvation des Lösungszustandes und dem desolvatisierten Zustand eines harten und festen Präzipitats liegt. Dieser Zustand wird durch allmähliche Absenkung des Zeta-Potentials herbeigeführt, ohne den isoelektrischen Punkt des anionischen Polymers zu erreichen oder zu überschreiten. Die Beibehaltung einer ausreichenden Solvation, die auf das Polymergemisch weichmachend und elastifizierend wirkt, ist für seine Bindefähigkeit wichtig.

Durch Zusatz von Absäuerungsmitteln nimmt der Neutralisationsgrad und damit auch die Solvation ab. Das carboxylatgruppenhaltige Polymerisat wird immer weniger löslich und beginnt sich – zusammen mit der Stärke – als wasserhaltige Phase von der umgebenden wäßrigen Phase abzusondern. Das ist der Beginn der Koazervation. Sie wird fortgeführt, bis ein Solvatationszustand erreicht ist, bei dem sich das unlösliche Koazervat unter Einschluß des Stärkeanteils an der Oberfläche der Substratteilchen niederschlagen hat, aber noch genügend Wasser enthält, um eine hohe Bindekraft zu entfalten. Erst beim Trocknen des gebildeten Blattes geht das Bindemittel in einen festen Zustand über und entfaltet seine einbindende und verfestigende Wirkung.

Während der Koazervation ist eine lokale Übersäuerung möglichst zu vermeiden. Sie würde zu stark entwässerten Anteilen von geringer Bindekraft führen. Jedenfalls soll die Pigmentsuspension nicht zu der Lösung des Absäuerungsmittels hinzugegeben werden, weil dieses dann vorübergehend im Überschuß vorläge. Das Absäuerungsmittel wird unter Rühren unter möglichst gleichmäßiger Verteilung mit einer Geschwindigkeit zugesetzt, die mit der Umsetzung mit dem Polymer schritt hält. Um unwirtschaftlich lange Koazervationszeiten zu vermeiden, ist eine möglichst intensive Rührung vorteilhaft.

Durch erneute Neutralisation kann das Koazervat aus dem synthetischen und dem nativen Binder wieder solvatisiert oder sogar in Lösung gebracht werden. Das ist für die Aufarbeitung von Altpapier von Bedeutung.

Anwendung des Abscheidungsverfahrens

Das erfindungsgemäße Verfahren hat nicht nur für die Papierherstellung Bedeutung. Es läßt sich bei allen Verfahren anwenden, bei denen die Oberfläche eines festen Substrats mit einem Film eines zuvor in Wasser gelösten Bindemittels überzogen wird, ohne daß es auf den relativen Ladungszustand dieser Oberfläche ankommt. Zu einer festen Bindung des überzogenen Substrates kommt es meistens erst, wenn

es von der Wasserphase abgetrennt bzw. auf der Oberfläche eines größeren festen Körpers zu einem Überzug abgeschieden wird. Der Koazervatfilm stellt dann die Verbindung unter den Substratteilchen wie auch zu der beschichteten Körperoberfläche her. Beim Trocknen entfaltet sich die volle Bindekraft.

Erfindungsgemäß behandelte Pigmentsuspensionen eignen sich in besonderem Maße zur Herstellung von Papieren mit hohem Pigmentgehalt auf der Papiermaschine. Die höchsten Festigkeitswerte werden erreicht, wenn die behandelte Pigmentsuspension in den Faserstoff eingearbeitet wird. Man kann gegebenenfalls auch so vorgehen, daß man in der Stoffzentrale der Papiermaschine das Pigment, das Bindemittel und den Faserstoff vermischt, alkalisch stellt und die Koazervation durch Zusatz des Absäuerungsmittels zu diesem Gemisch bewirkt. Ebenso kann man das Bindemittel in den alkalisch eingestellten Faserstoff einarbeiten, dann das Pigment zumischen und anschließend die Koazervation durchführen. Danach erfolgt jeweils nach üblichen Methoden die Blattbildung auf dem Sieb. Vorzugsweise wird das Papier anschließend satiniert.

Man erhält auf diese Weise Papiere mit einem Gesamtgehalt an Pigment bis zu 45 Gew.-%, vorzugsweise 17 bis 35 Gew.-%. Im Extremfall läßt sich der Pigmentgehalt noch weiter steigern; selbst Gehalte von 60 Gew.-% sind erreichbar. Im Verhältnis zu dem hohen Pigmentgehalt ist die Reißlänge des Papiers – als charakteristische Meßgröße seiner Festigkeit – erstaunlich hoch. Die Erfindung gestattet somit, Papiere mit üblichen hohen Pigmentgehalten und gesteigerter Reißlänge oder Papiere mit üblicher Reißlänge und deutlich erhöhtem Pigmentgehalt herzustellen. Letzteres bedeutet eine Kostenminderung, da die Pigmente in der Regel billiger als die Faserstoffe sind, und gleichzeitig eine Qualitätsverbesserung der Druckeigenschaften durch den hohen Pigmentgehalt.

Die erfindungsgemäß behandelte Pigmentsuspension kann gegebenenfalls auch zum Streichen von Papieren verwendet werden.

Das carboxylatgruppen-haltige Polymerisat

Das Verfahren der Erfindung ist auch ohne den Stärkeanteil des Bindemittels allein mit dem anionischen Polymer durchführbar. In dieser Ausführungsform bildet es den Gegenstand der internationalen Patentanmeldung PCT/DE 91/00376 (z.Z. noch unveröffentlicht). Da native Stärke ein in der Papierindustrie weit verbreitetes, billiges Hilfsmittel ist, hat die Verwendung eines aus Stärke und dem synthetischen anionischen Polymer zusammengesetzten Bindemittels eine hohe ökonomische Bedeutung.

Die für das Verfahren der Erfindung geeigneten carboxylatgruppenhaltigen Polymerisate können als wasser- bzw. alkalilösliche Festprodukte, als kolloidale Lösungen oder wäßrige Dispersionen zur Verfügung stehen, wie beispielsweise Homo- und Copolymerisate auf Basis von Vinylacetat und Crotonsäure oder teilverseifte Poly(meth)acrylate. Bevorzugt sind Homo- und Copolymerisate aus Acryl- und/oder Methacrylsäure in Form ihrer Natriumsalze.

Das Polymerisat ist in der reinen Säureform nicht wasserlöslich und muß in einen für die Koazervation geeigneten Solvatationszustand versetzt werden. Zu diesem Zweck muß ein ausreichender Teil der Carboxylgruppen in Form von Carboxylatgruppen vorliegen. Sie bewirken die Solvatisierung des Polymerisats mit Wasser, so daß es im echt gelösten oder wenigstens im kolloidal gelösten Zustand vorliegt. Echte Lösungen sind weitgehend klar. Kolloidale Lösungen zeichnen sich durch eine mehr oder weniger deutliche Trübung aus. Wenn das Polymer noch nicht neutralisierte Carboxylgruppen enthält, kann eine kolloidale, leicht trübe Lösung durch weitergehende Neutralisation in eine echte Lösung übergeführt werden.

Der erforderliche Solvatationszustand wird durch einen ausreichenden Gehalt an Carboxylatgruppen im Polymer erreicht. Bei hoch carboxylgruppenhaltigen Polymeren genügt manchmal schon eine teilweise Neutralisation der Carboxylgruppen zu Carboxylatgruppen, während bei Copolymeren mit einem niedrigen Carboxylgruppengehalt meistens eine vollständige Neutralisation notwendig ist.

Liegt der Carboxylgruppengehalt zu niedrig, so läßt sich auch bei vollständiger Neutralisation keine ausreichende Solvatisierung erreichen.

Der für eine ausreichende Solvatisierung erforderliche Carboxylatgehalt hängt von der Hydrophilie des gesamten Polymerisats ab. In der Regel liegt er im Bereich von 3 bis 10 Gew.-%, berechnet als COO^- und bezogen auf das Gewicht des nicht neutralisierten Polymerisats. Wenn das Polymerisat ganz oder überwiegend aus Einheiten einer äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Carbonsäure aufgebaut ist, ist eine vollständige Neutralisation zwar vorteilhaft, aber nicht unerlässlich. Der pH-Wert der Bindemittellösung liegt je nach dem Neutralisationsgrad im Bereich von etwa 8 bis 11.

Zur Neutralisation der Carboxyl- zu Carboxylat-Gruppen ist im Prinzip jede Base geeignet, die einwertige Kationen enthält. Wäßriges Alkali, insbesondere Natronlauge, ist aus wirtschaftlichen Gründen bevorzugt.

Der Anteil der äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Carbonsäure sollte im allgemeinen nicht weniger als 6 und nicht mehr als 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, insbesondere 20 bis 80 Gew.-% betragen. Acryl- und/oder Methacrylsäure sowie Maleinsäure sind bevorzugt; geeignet sind weiterhin Fumar-, Itakon- oder Crotonsäure.

5 Als Comonomere können nichtionische, leicht oder schwer wasserlösliche äthylenisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Monomere am Aufbau des Polymerisats beteiligt sein. Eine vorteilhafte Wirkung haben Ethylen und Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure, insbesondere mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest.

Ihr Anteil beträgt vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%. Andere verwendbare Comonomere sind z.B. Styrol, Acrylnitril oder Vinylacetat. Stärker hydrophile oder wasserlösliche Comonomere, wie Acryl- und/oder Methacrylamid oder Hydroxyalkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure, können beispielsweise in Anteilen bis insgesamt etwa 30 Gew.-%, vorzugsweise bis 10 Gew.-%, mitverwendet werden.

Schließlich können auch geringe Anteile von vernetzenden Comonomeren mit zwei oder mehr äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Gruppen im Molekül, wie Ethylenglykol-diacrylat und -dimethacrylat, Allylacrylat und -methacrylat, am Aufbau des Polymerisats beteiligt sein. Ihr Anteil muß jedoch niedrig genug sein, um noch eine ausreichende Solvatisierung zu gestatten, beispielsweise bis zu 3, vorzugsweise bis zu 1, insbesondere bis zu 0,1 Gew.-%.

Eine befriedigende Wirkung als Bindemittel setzt ein ausreichendes Molekulargewicht des Polymerisats voraus. Es soll im allgemeinen wenigstens 20 000, vorzugsweise 50 000 bis 2 Millionen betragen, jeweils als Gewichtsmittelwert bestimmt. Noch höhere Molekulargewichte führen zu hohen Viskositäten, die den Einsatz auf der Papiermaschine erschweren, ohne für die Binderwirkung förderlich zu sein. Bevorzugte Bindemittel haben in Form einer mit Natronlauge auf pH 9 eingestellten wäßrigen Lösung bei einer Konzentration von 200 g/l und 20°C eine Viskosität von mehr als 100, insbesondere mehr als 1000 mPa s. Diese Viskosität wird von sehr hochmolekularen Bindemitteln schon bei einer Konzentration von etwa 30 g/l erreicht.

Die native Stärke

30 Für das Verfahren der Erfindung eignen sich am besten völlig unbehandelte Stärke, wie Kartoffel-, Weizen-, Mais- oder Tapioka-Stärke. Auch Gemische von Stärken verschiedener pflanzlicher Herkunft können gemeinsam in Lösung gebracht und im Verfahren der Erfindung verwendet werden. Jede Vorbehandlung der nativen Stärke erhöht ihren Preis, oft auf das Mehrfache, und ist aus diesem Grund unnötig.

Um die gemeinsame Koazervation der Stärke mit dem carboxylatgruppenhaltigen Polymerisat zu gewährleisten, müssen beide Bindemittelbestandteile in einem ausreichend solvatisierten, kolloidal gelösten Zustand vorliegen. Eine möglichst homogene Mischung ist für eine gute Wirksamkeit des Bindemittelgemisches wichtig. Die Stärke soll daher möglichst intensiv verkleistert werden. Gute Stärkequalitäten gehen beim bloßen Kochen ausreichend in Lösung. Meist ist es allerdings vorteilhafter, die Verkleisterung bei einer über 100°C liegenden Temperatur durchzuführen, z.B. bei 105 bis 150°C, insbesondere 110 bis 130°C. Man erreicht diese Temperaturen in Druckkochbehältern oder kontinuierlichen Jet-Kochern bei Dampfdrücken von 2 bis 7 bar. Besonders vorteilhaft ist es, die native Stärke bei einer über 100°C liegenden Temperatur in Gegenwart des carboxylatgruppenhaltigen Polymerisats im Autoklaven aufzuschließen.

Native Stärke hat vor der heute überwiegend gebräuchlichen kationischen Stärke den Vorteil, daß sie keine den AOX-Wert (absorbierbare organische Halogenide) des Kreislaufwassers erhöhenden Bestandteile enthält. Nachdem es immer besser gelingt, Zellstoffe mit niedriger AOX-Belastung zu erzeugen, gewinnt der Einsatz AOX-freier Bindemittel zunehmende Bedeutung.

Bindemittelmenge

50 Bezogen auf das Gewicht des trockenen Pigments wird das Bindemittel zweckmäßig in einer Menge von 1 bis 11, vorzugsweise von 2 bis 5 Gew.-%, berechnet als Gewichtssumme des reinen, nicht neutralisierten Polymerisats und der trockenen Stärke, eingesetzt. Bei hohen Bindemittelgehalten nimmt die Gefahr zu, daß es nicht vollständig an das Pigment gebunden wird.

Im Interesse der Kostenersparnis wird der Anteil der Stärke so hoch wie möglich gewählt. Andererseits gelingt die Einbindung der Stärke bei der Co-Koazervation umso besser, je höher der Anteil der Polymerisatkomponente ist. Daher muß in der Praxis ein Kompromiß zwischen den Binderkosten und den noch tragbaren Stärkeverlusten getroffen werden. Bei Stärkeanteilen unter 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Bindemittels, ist der Kostenvorteil kaum merklich. Bei Anteilen von 20 bis 50 Gew.-%,

insbesondere von 25 bis 40 Gew.-%, erreicht man das günstigste Verhältnis von niedrigen Kosten und hoher Wirksamkeit. Bei weiter gesteigertem Stärkeanteil wächst die Gefahr der unvollständigen Bindung an das Pigment.

5 Das Pigment

Das Verfahren der Erfindung ist mit allen in der Papierindustrie gebräuchlichen Pigmenten durchführbar. Der Begriff "Pigment" schließt alle in der Papierindustrie gebräuchlichen Füllstoffe ein. Anorganische, insbesondere säurebeständige Pigmente sind bevorzugt. Dazu gehören Kaolin, Talkum, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Kieselsäure, Bariumsulfat, Titandioxid, und deren Gemische. Kaolin und Talkum sind besonders bevorzugt. In der Regel liegt die Teilchengröße von wenigstens 50 Gew.-% der Pigmentpartikel zwischen 0,1 und 10, vorzugsweise zwischen 0,3 und 5 Mikrometer. Die Mehrzahl der Pigmente hat in wässriger Aufschlämmung ein negatives Zeta-Potential, liegt also im anionischen Zustand vor.

15 Das Absäuerungsmittel

Darunter sind alle Mittel von ausreichend saurer Wirkung zu verstehen, mit denen der pH-Wert der Bindemittellösung von dem bei 8 bis 11 liegenden Ausgangswert auf Werte von etwa 4 bis 8 vermindert werden kann. In der Regel sind es niedermolekulare, insbesondere anorganische saure Verbindungen. Dazu gehören Mineralsäuren, wie z.B. Schwefelsäure. Bevorzugt setzt man sauer reagierende Salze ein, wie Alkalihydrogensulfate oder insbesondere Aluminiumsulfat, das in der Papierindustrie meistens als Alaun bezeichnet wird.

Die Menge des Absäuerungsmittels ist kritisch, damit der erwünschte Koazervationszustand erreicht und eine elektrische Umladung des Pigments vermieden wird. Der pH-Wert der behandelten Suspension hängt von der Art des Polymers ab. Polymere mit hohem Carboxylgruppengehalt erreichen den optimalen Koazervationszustand bei niedrigeren pH-Werten, nämlich etwa pH 5 - 6, als Polymere mit niedrigem Carboxylgruppengehalt, die etwa pH 7 - 8 ihre beste Bindefähigkeit erreichen. Wird eine Mineralsäure als Absäuerungsmittel verwendet, so liegt die eingesetzte Säureäquivalentmenge unter der Äquivalentmenge der Carboxylatgruppen des Polymers. Bei Verwendung von Aluminiumsulfat, das infolge von Hydrolyse sauer reagiert, ist eine stöchiometrische Berechnung des Bedarfs an Absäuerungsmittel kaum möglich.

Bei den bevorzugten Poly(meth)acrylaten erfolgt die Koazervation in der Weise, daß die Binderlösung, die einen pH-Wert im alkalischen Bereich aufweist, - vorzugsweise mit Aluminiumsulfat - angesäuert wird, wodurch bei einem bestimmten pH-Wert das kolloidale System zerstört wird und das Bindemittel ausfällt.

35 Bevorzugte Arbeitsweise

Das anorganische Pigment wird in einer Konzentration von 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, in Wasser suspendiert. Übliche Dispergiermittel, wie Polyphosphate, können verwendet werden, sofern sie die Koazervation nicht stören. Der pH-Wert der Suspension wird auf den pH-Wert der Bindemittellösung eingestellt. Unter Rühren wird das Bindemittel in Form einer wässrigen Lösung in die Suspension eingerührt und gleichmäßig verteilt. Danach wird eine wässrige Lösung des Absäuerungsmittels allmählich unter Vermeidung örtlicher Übersäuerungen eingerührt, wodurch die Koazervation ausgelöst wird.

Vor oder nach der Koazervation wird die Suspension dem Faserstoff zugesetzt. Alle zur Papierherstellung gebräuchlichen Faserstoffe können verwendet werden, wie Holzschliff, Zellstoff, Halbzellstoff, Hochausbeutestoffe, Altpapier. Der Faserstoff hat beim Zumischen der Pigmentsuspension vorzugsweise einen Feststoffgehalt von 3 bis 4 Gew.-% und wird vor der Blattbildung mit Kreislaufwasser auf 0,1 bis 1 Gew.-% verdünnt. Zweckmäßig wird die Mischung unmittelbar in der Stoffzentrale einer Papiermaschine bereit. Gebräuchliche Zusätze, wie Entschäumer, Dispergiermittel, Verdickungsmittel, Retentionsmittel, optische Aufheller, Farbstoffe, Fungizide, Bakterizide, Gleitmittel, können in üblichen Mengen mitverwendet werden. Alle erwähnten Verfahrensschritte können bei den in der Papierherstellung üblichen Temperaturen durchgeführt werden. Die Masse wird anschließend in üblicher Weise zu einem Blatt geformt und kann danach satiniert werden.

Beim Einsatz säureempfindlicher Pigmente, wie Calciumcarbonat, kann es vorteilhaft sein, die Koazervation in Abwesenheit des Pigments einzuleiten, das entstehende Koazervat, gegebenenfalls unter gelindem Erwärmen, fein zu emulgieren und erst dann das Pigment und den Faserstoff einzumischen.

Vorzugsweise werden Papiere mit einem Flächengewicht von 32 bis 170 g/m² hergestellt. Sie haben die Qualität bekannter SC – Papiere oder übertreffen diese sogar. Sie eignen sich besonders als Druckpapiere.

BEISPIELE

5

a) Allgemeine Arbeitsweise

Eine 5 – %ige Suspension von Kaolin in Wasser wird mit Natronlauge auf pH 11 eingestellt. Dann wird eine alkalische Lösung des Bindemittels unter Rühren zugefügt. Durch allmählichen Zusatz von Alumi-
 10 niumsulfat wird ein pH – Wert von 5,5 eingestellt. Durch Messung des Zeta – Potentials wird sichergestellt, daß das Pigment eine negative Oberflächenladung aufweist. Diese Mischung wird in der Stoffzentrale einer Papiermaschine mit dem Faserstoff, bestehend aus Fichtenzellstoff und Holzschliff im Verhältnis 1:1, vermischt, so daß sich ein Feststoffgehalt von 0,5 Gew. – % ergibt. Danach wird die Masse in üblicher Weise zu einem Blatt geformt. An dem fertigen Papier wird die Reißlänge gemessen.

15

b) Verwendete Bindemittel

Rohagit S mV (Handelsbezeichnung der Röhm GmbH, Darmstadt):

Pulverförmiges alkalilösliches Acrylharz mit einer Säurezahl von 405 – 440 mg KOH/g. Eine 3 – %ige,
 20 mit NaOH auf pH 9 eingestellte wäßrige Lösung hat eine Viskosität von etwa 4000 mPa s.

Stärke: Oxydierte, heißwasserlösliche Kartoffelstärke mit etwa 16 bis 20 mg Carboxylgruppen je 100 g (Handelsprodukt "Perfectamyl[®] PH 255 SH, AVEBE GmbH, Düsseldorf)

c) Versuchsreihe und Ergebnisse: siehe Tabellen 1 und 2.

25

Die Versuche V1 bis V13 wurden als Blindversuche ohne Bindemittelzusatz oder unter Einsatz von Stärke oder des synthetischen Polymerisats allein durchgeführt, um eine Vergleichsbasis für die Reißlänge bei gleichem Pigmentgehalt, jedoch ohne den erfindungsgemäßen Binder zu haben.

Bei den Versuchen 7 bis 10 sowie Vergleichsversuch V13 wurde das Pigment/Faser – Verhältnis jeweils
 30 so eingestellt, daß ein Füllstoffgehalt des Papiers von 35 bis 38 Gew. – % resultierte.

35

40

45

50

55

Ergebnistabelle 1: Beispiele Nr. 1 bis 6

Die Bindemittelbestandteile sind in Gew.-%, bez. auf Füllstoffgewicht angegeben. RS = Rohagit S; St = Stärke. V1 - V12 = Vergleichsversuche

Beisp. Nr.	Bindemittel % RS	Pigment/ % St	Faser-Verhältnis	Reißlänge m	Füllst.i.Pap. Gew.-%
------------	------------------	---------------	------------------	-------------	----------------------

V1	0	0	50 : 50	1058	28,2
V2	1	0	50 : 50	1082	40,5
V3	4	0	50 : 50	1311	40,9
V4	0	2	50 : 50	1684	21,5
1	1	2	50 : 50	1301	39,6
2	4	2	50 : 50	1383	38,3
V5	0	0	60 : 40	881	32,1
V6	1	0	60 : 40	934	49,5
V7	4	0	60 : 40	1028	49,6
V8	0	2	60 : 40	1320	26,9
3	1	2	60 : 40	1032	48,9
4	4	2	60 : 40	1040	49,3
V9	0	0	70 : 30	670	38,9
V10	1	0	70 : 30	633	59,3
V11	4	0	70 : 30	756	58,0
V12	0	2	70 : 30	1228	29,8

Beisp. Bindemittel	Pigment/	Reißlänge	Füllst.i.Pap.
Nr.	% RS	% St	Faser-Verh. m Gew.-%

5	1	2	70 : 30 848 56,6
6	4	2	70 : 30 862 55,2

Ergebnistabelle 2: Beispiele Nr. 7 bis 10

Die Bindemittelbestandteile sind in Gew.-%, bez. auf Füllstoffgewicht angegeben. RS = Rohagit S; St = Stärke. V13 = Vergleichsversuch

Beisp. Bindemittel	Reißlänge	Füllst.i.Pap.
Nr.	% RS	% St m Gew.-%

V13	0	0	914	36,3
7	2	2	1571	37,7
8	2,4	1,6	1807	35,2
9	2,8	1,2	1764	35,9
10	3,2	0,8	1723	35,9

Patentansprüche

- Verfahren zum Abscheiden eines in Wasser gelösten Bindemittels dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel ein Gemisch aus einem durch Carboxylatgruppen solvatisierten hochmolekularen Polymerisat einer äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Carbonsäure und gelöster nativer Stärke eingesetzt wird und daß dem gelösten Bindemittel allmählich ein Absäuerungsmittel zugesetzt wird, bis Koazervation und Abscheidung des Bindemittels eintreten.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß native Stärke eingesetzt wird, die bei einer über 100°C liegenden Temperatur in Lösung gebracht worden ist.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Koazervation in Gegenwart eines in der Bindemittellösung verteilten feinteiligen Substrats vorgenommen wird.
- Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Absäuerungsmittels so begrenzt wird, daß das feinteilige Substrat eine negative Oberflächenladung beibehält.
- Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel zu 50 - 80 Gew.-% aus dem durch Carboxylatgruppen solvatisierten hochmolekularen Polymerisat und zu 20 bis 50 Gew.-% aus der löslichen Stärke besteht.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als feinteiliges Substrat ein Pigment eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein anorganisches Pigment für die Papierindustrie eingesetzt wird.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als feinteiliges Substrat Papier- und oder Textilfasern eingesetzt werden.
9. Verfahren zur Herstellung von füllstoffhaltigem Papier durch Blattbildung aus einem wäßrigen Papierstoff, dadurch gekennzeichnet, daß dieser ein gemäß den Ansprüchen 6 oder 7 behandeltes Pigment enthält.
10. Verfahren nach Anspruch 7 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganisches Pigment Kaolin, Calciumsulfat, Talkum oder Titandioxid eingesetzt wird.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisatanteil des Bindemittels ein Polymerisat mit einem Molekulargewicht $M_w > 20\,000$, vorzugsweise $> 50\,000$ eingesetzt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisatanteil des Bindemittels ein Polymerisat eingesetzt wird, das 6 bis 80, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-% Einheiten der Acryl-, Methacryl- oder/und Maleinsäure enthält.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Absäuerungsmittel ein sauer reagierendes Salz eines mehrwertigen Metallkations eingesetzt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß Aluminiumsulfat eingesetzt wird.
15. Wäßrige Suspension eines Pigments für die Papierindustrie, dadurch gekennzeichnet, daß das behandelte Pigment eine negative Oberflächenladung aufweist und ein Koazervat eines durch Carboxylatgruppen solvatisierbaren hochmolekularen Polymerisats einer äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Carbonsäure und löslicher nativer Stärke enthält.
16. Wäßrige Suspension nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß in der wäßrigen Phase weniger als 5 Gew.-% des Bindemittels enthalten ist.
17. Wäßrige Suspension nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt des Bindemittels in der wäßrigen Phase nach einer intensiven Scherbehandlung von 3 min mittels eines Hochgeschwindigkeitsrührers bei 4000 Upm nicht mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Bindemittelgehalt der Suspension, beträgt.
18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß native Stärke eingesetzt wird, die bei einer über 100°C liegenden Temperatur in Gegenwart des durch Carboxylatgruppen solvatisierten hochmolekularen Polymerisats in Lösung gebracht worden ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 8929

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,A	WO-A-8 201 020 (SUNDEN, O.) * Seite 4, Zeile 18 - Zeile 33 * ---	1-3,6-9	D21H17/69
P,D, A	WO-A-9 118 148 (RÖHM GMBH) * das ganze Dokument * -----	1,3-17	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D21H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 10 MAERZ 1993	Prüfer BERNARDO NORIEGA F.
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 : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			