

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 755 989 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
29.01.1997 Patentblatt 1997/05

(51) Int. Cl.⁶: C09D 17/00, D21H 19/38

(21) Anmeldenummer: 96111851.0

(22) Anmeldetag: 23.07.1996

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

(30) Priorität: 25.07.1995 DE 19527161

(71) Anmelder: SÜD-CHEMIE AG
D-80333 München (DE)

(72) Erfinder:
• Wechselberger, Doris
80686 München (DE)

• Hlavatsch, Joachim, Dr.
86706 Weichering (DE)
• Ruf, Friedrich, Dr.
84184 Ast (DE)

(74) Vertreter: Reitzner, Bruno, Dr. et al
Patentanwälte Dipl.-Ing. R. Splanemann
Dr. B. Reitzner, Dipl.-Ing. K. Baronetzky
Tal 13
80331 München (DE)

(54) Streichpigmentgemisch und Streichfarbe mit verbesserter Tiefdruckeignung

(57) Beschrieben wird ein Streichpigmentgemisch mit verbesserter Tiefdruckeignung, enthaltend diskrete Teilchen aus (a) feinteiligem Calciumcarbonat und mindestens (b)₁ einem feinteiligen quellfähigen Schichtsilicat und/oder (b)₂ einem sauer aktivierten Schichtsilicat mit einer mittleren Teilchengröße von etwa 2 bis 10 µm in einem Gewichtsverhältnis von etwa 99,5:0,5 bis 80:20 (a/b₁) bzw. 99:1 bis 70:30 (a/b₂).

Beschrieben wird ferner eine wäßrige Streichfarbe, die dieses Streichpigmentgemisch gegebenenfalls zusammen mit weiteren, an sich bekannten Streichfarbenzusätzen enthält.

EP 0 755 989 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Streichpigmentgemisch mit verbesserter Tiefdruckeignung sowie eine daraus hergestellte Streichfarbe.

Der Einsatz von gemahlenem, natürlichem Calciumcarbonat (CaCO_3) in Streichfarben für Papier und Karton bietet viele Vorteile: hohen Weißgrad, gute Rheologie und günstige Ökonomie. So werden z.B. in LWC-Offsetstreichfarben (LWC = Light Weight Coating) Kombinationen von feinteiligem CaCO_3 mit ultrafeinem Kaolin verwendet, während der Carbonatanteil in der Deckschicht (top coat) für holzfreie Papiere bis zu 80 Gew.-% beträgt.

In LWC-Tiefdruckrezepturen hingegen findet man CaCO_3 nur zu etwa 10% - und dies beschränkt auch den oberen Strichgewichtsbereich. Niedriggrammige LWC- und ULWC-Tiefdruckfarben (ULWC = Ultra Light Weight Coating) sind frei von Calciumcarbonat. Hier dominieren Spezialkaoline, Kaolingemische oder Verschnitte von Kaolin mit Talkum.

Der Grund hierfür ist die mangelnde Tiefdruckeignung von CaCO_3 . Man nimmt an, daß diese durch die rhomboedrische Struktur des CaCO_3 und die zu schnelle Benetzbarkeit durch die Tiefdruckfarbe bedingt ist, die ein zu schnelles Wegschlagen der Farbe erlauben.

Talk/Carbonatmischungen als alternatives Tiefdruckpigment sind z.B. im "Wochenblatt für Papierfabrikation" 17 (1991), Seiten 662 - 665 beschrieben. Bei Talk handelt es sich aber nicht um ein quellfähiges Schichtsilicat, weil seine Oberfläche hydrophob ist. Derartige Mischungen ergeben schlecht verdruckbare Papiere; diese Papiere lassen sich wegen der Gleiteigenschaften des Talks nicht gut in Druckmaschinen einziehen. Auch neigen Papierstapel aus diesem Grund leicht zum Verrutschen.

Aus der EP-A-0 604 095 ist ein Verfahren zur Behandlung von wäßrigen Suspensionen von teilchenförmigem Abfallmaterial aus der Papierindustrie bekannt, wobei ein Erdalkalicarbonat in der wäßrigen Suspension des teilchenförmigen Materials ausgefällt wird, so daß das ursprünglich vorhandene teilchenförmige Material in dem Erdalkalicarbonat-Niederschlag eingeschlossen wird. Das erhaltene Produkt kann als Füllstoff bei der Papierherstellung oder als Streichpigment verwendet werden. Bei diesem Material handelt es sich um Coaggregate, d. h. nicht um diskrete Teilchen. Von den Erdalkalicarbonat-Teilchen sollen nicht mehr als 10% größer als $0,5 \mu\text{m}$ sein, d.h. sie sind als Komponenten für Streichpigmente für den Tiefdruck zu klein. Andererseits sind die Coaggregate für Streichpigmente zu groß, da sie ungleichmäßige Striche ergeben, weshalb die Druckfarbe leicht durchschlägt.

Aus der US-A-4 725 318 sind Papierfüllstoffe auf der Basis von schweren Calciumcarbonat-Teilchen und weiteren Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 10 bis $150 \mu\text{m}$ im Gewichtsverhältnis 100:1-30 bekannt. Derartige mittlere Teilchengrößen sind für Streichpigmente zu groß.

Aus der CA-A-814 304 sind mit Organosilanen oberflächenmodifizierte Pigmente bekannt, die in erster Linie als Füllstoffe für Kunstharz, Papier, Farben und Lacke, daneben auch als Streichpigmente verwendet werden können. Die oberflächenmodifizierten Pigmente (z.B. Schichtsilicate) sind nicht mehr quellfähig.

Aus der EP-A-0 337 771 sind Druckpapiere bekannt, die auf einem cellulosehaltigen Blatt eine erste und eine zweite hydrophile, wasserabsorbierende und poröse Pigmentschicht enthalten, wobei die erste Schicht aus einem nicht-smektitischen Pigment, wie Kaolin, Calciumcarbonat, Talk oder Calciumsulfat, und die zweite Schicht aus einem quellfähigen smektitischen Pigment besteht. Es wird kein Pigmentgemisch in Form einer einzigen Schicht verwendet. Über die Teilchengröße des smektitischen Pigments finden sich keine Angaben.

Aus der DE-C-43 12 463 ist eine CaCO_3 -Talkum-Streichpigmentslurry bekannt, die aus vier covermahlenden Bestandteilen besteht: (a) 24- 64 Gew.-% CaCO_3 , (b) 5-48 Gew.-% Talkum, (c) 20-40 Gew.-% H_2O und (d) einer Hilfsstoffkombination aus üblichen Mahlhilfsmitteln und Dispergiermitteln, wobei das Pigmentgemenge einen mittleren statistischen Teilchendurchmesser von $0,4-1,5 \mu\text{m}$ aufweist. Die Talkum-Komponente ist nicht quellfähig.

In der EP-A-0 572 037 ist ein Streichpigment beschrieben, das auf Papier und Karton im wesentlichen ohne Bindemittel fixierbar ist und tief- und offsetbedruckbare Strichflächen ergibt. Dieses Pigment besteht zu mindestens 30 Gew.-% aus einem quellfähigen Schichtsilicat und weist ein Quellvolumen von 5 bis 30 ml (bezogen auf eine Suspension von 2 g in 100 ml dest. Wasser) auf. Als quellfähige Schichtsilicate werden vor allem Minerale der Smektitgruppe, vorzugsweise Bentonit oder synthetischer Hektorit, verwendet. Die restlichen 70 Gew.-% des Streichpigments können aus konventionellen Streichpigmenten, wie Kaolin, CaCO_3 , usw. bestehen. Eine zusammenfassende Darstellung dieser Streichpigmente findet sich im "Wochenblatt für Papierfabrikation" 6 (1994), Seiten 214 - 218.

Die Tiefdruckeignung der aus diesem Streichpigment hergestellten Streichfarbe läßt jedoch noch zu wünschen übrig, da diese auch bei niedrigen Feststoffgehalten noch eine verhältnismäßig hohe Viskosität aufweist und deshalb nur auf speziellen Streichaggregaten, wie Filmpressen, "Speedsizer", usw. verarbeitet werden kann und das Strichgewicht auf höchstens 6 g/m^2 und Seite beschränkt ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Tiefdruckeignung von calciumcarbonat-haltigen Streichpigmentgemischen zu verbessern.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß ein Zusatz von deutlich geringeren Mengen an feinteiligem, quellfähigem Schichtsilicat bzw. sauer aktiviertem Schichtsilicat als vorstehend genannt, zu feinteiligem Calciumcarbonat dessen Tiefdruckeignung deutlich verbessert, so daß der Einsatz von CaCO_3 auch in LWC-Tiefdruckformulierungen verstärkt möglich wird.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Streichpigmentgemisch mit verbesserter Tiefdruckeignung, enthaltend ein diskretes Gemisch aus (a) feinteiligem Calciumcarbonat und mindestens (b)₁ einem feinteiligen quellfähigen Schichtsilicat und/oder (b)₂ einem sauer aktivierten Schichtsilicat mit einer mittleren Teilchengröße von etwa 2 bis 10 µm in einem Gewichtsverhältnis von etwa 99,5:0,5 bis 80:20 (a/b₁) bzw. 99:1 bis 70:30 (a/b₂).

5 Das erfindungsgemäße Streichpigmentgemisch kann als trockenes Pulvergemisch oder in Form einer wäßrigen Dispersion vorliegen.

Das Gewichtsverhältnis zwischen feinteiligem Calciumcarbonat und feinteiligen quellfähigen Schichtsilicat bzw. sauer aktiviertem Schichtsilicat beträgt etwa 99:1 bis 90:10 (a/b₁) bzw. 97:3 bis 80:20 (a/b₂).

10 Das feinteilige Calciumcarbonat (a) und das quellfähige Schichtsilicat (b₁) bzw. das sauer aktivierte Schichtsilicat (b₂) haben eine mittlere Teilchengröße von etwa 3 bis 7 µm, vorzugsweise von etwa 5 µm.

Die mittlere Teilchengröße (d₅₀) wird mit Hilfe eines "Malvern Particle Sizer 2600 C" bestimmt.

Das quellfähige Schichtsilicat stellt vorzugsweise ein Alkali- oder Erdalkali-Schichtsilicat oder ein alkalisch aktiviertes Schichtsilicat dar.

15 Ein geeignetes Schichtsilicat (b₁) bzw. sauer aktiviertes Schichtsilicat (b₂) ist z.B. ein smektitisches Schichtsilicat bzw. ist daraus erhältlich.

Smektitische Schichtsilicate sind z.B. Bentonit, Montmorillonit, Hectorit, Saponit oder Nontronit. Bevorzugt werden aus dieser Reihe Bentonit und Montmorillonit verwendet. Als ebenfalls sehr gut geeignet haben sich synthetische Schichtsilicate, insbesondere synthetischer Hectorit, erwiesen. Die Quellfähigkeit der Schichtsilicate ist bei den Alkali-Schichtsilicaten größer als bei den Erdalkali-Schichtsilicaten. Als quellfähige Schichtsilicate können beispielsweise die natürlichen Alkalibentonite (z.B. Wyoming-Bentonit) verwendet werden. Die erforderliche Quellfähigkeit kann aber auch durch alkalische Aktivierung von Erdalkali-Schichtsilicaten (z.B. von Calciumbentonit) erzeugt werden. Ein übermäßig hohes Quellvermögen ergibt jedoch Streichfarben mit hoher Viskosität, so daß die hochquellfähigen Schichtsilicate im allgemeinen in geringeren Anteilen zugesetzt werden. Die weniger stark quellfähigen Erdalkali-Schichtsilicate können in höheren Anteilen zugesetzt werden.

25 Neben den quellfähigen Schichtsilicaten können mit Vorteil sauer aktivierte Schichtsilicate verwendet werden, wobei zur Aktivierung vorzugsweise Mineralsäuren, wie Salzsäure und Schwefelsäure, verwendet werden. Besonders bevorzugte sauer aktivierte Schichtsilicate sind sauer aktivierte Bentonite. Diese an sich als Farbentwickler bei Selbstdurchschreibepapieren bekannten Materialien haben gegenüber den quellfähigen Schichtsilicaten den Vorteil, daß die Streichfarbe eine niedrigere Viskosität hat, was eine höhere Zusatzmenge zum CaCO₃ ohne Störung der rheologischen Eigenschaften der Tiefdruckfarbe erlaubt.

30 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Streichpigmentgemischs, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man entweder (A) in eine Dispersion von feinteiligem Calciumcarbonat (a) mindestens ein feinteiliges quellfähiges Schichtsilicat (b₁) und/oder ein sauer aktiviertes Schichtsilicat (b₂) einrührt; oder (B) eine wäßrige Dispersion von feinteiligem Calciumcarbonat (a) mit einer wäßrigen Dispersion mindestens eines feinteiligen quellfähigen Schichtsilicats (b₁) und/oder eines sauer aktivierten quellfähigen Schichtsilicats (b₂) vermischt.

35 Die Verfahrensvariante (A) wird insbesondere bei den sauer aktivierten Schichtsilicaten angewendet, wobei diese unter kräftigem Rühren der CaCO₃-Dispersion (Slurry) zudosiert werden. Gegebenenfalls muß hierbei der Feststoffgehalt der Slurry zur Erhaltung der Fließeigenschaften etwas reduziert werden. Mit den quellfähigen Schichtsilicaten kann ähnlich verfahren werden; allerdings erweist es sich hier als zweckmäßiger, das Schichtsilicat getrennt von dem Calciumcarbonat hochscherend zu dispergieren und anschließend die wäßrigen Dispersionen zu vereinigen.

40 Die Schichtsilicate können selbstverständlich ebensogut bei der Streichfarbenherstellung, z.B. in die Mischbütte, dosiert werden.

Gegenstand der Erfindung ist ferner eine wäßrige Streichfarbe mit verbesserter Tiefdruckeignung, enthaltend das vorstehend beschriebene Streichpigmentgemisch sowie gegebenenfalls an sich bekannte Streichfarbenzusätze.

45 Die Streichfarbe enthält vorzugsweise als weitere Zusätze Bindemittel, Dispergiermittel, Retentionsmittel, Schaumverhütungsmittel und/oder Verdickungsmittel.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Tiefdruckpapier, insbesondere eine LWC-Tiefdruckpapier, das mit dem vorstehend beschriebenen Streichpigmentgemisch bzw. mit einer entwässerten Streichfarbe beschichtet ist. Das Streichgewicht des Streichpigmentgemischs beträgt vorzugsweise etwa 4 bis 12 g/m², insbesondere etwa 6 bis 10 g/m² und Seite.

Neben der Verbesserung der Tiefdruckeigenschaften des CaCO₃ bewirken vor allem die quellfähigen Schichtsilicate, insbesondere die quellfähigen Bentonite, ein verbessertes Laufverhalten der Streichfarben unter hohem Scherfälle, wodurch synthetische Verdicker zum Teil entfallen können. Dies ist von Bedeutung bei der Reduzierung oder Vermeidung von Bartbildung oder Raketstreifen auf der Streichmaschine.

55 Diese Eigenschaft ist zu erklären durch die Fähigkeit der Schichtsilicate, unter hohen Drücken - wie sie unter dem Streichblade herrschen - interlamellar gebundenes Wasser abzugeben und so viskositätsmindernd zu wirken.

Die Erfindung ist durch die nachstehenden Beispielen in nicht einschränkender Weise erläutert.

Beispiel 1 (a-c)

Ein Calciumbentonit türkischen Ursprungs mit einem Montmorillonitgehalt von 75 Gew.-% (Rest gröbere Begleitstoffe wie Quarz, Kaolin, usw.) wurde bis auf einen Feststoffgehalt von 20 Gew.-% in Wasser suspendiert und über mehrere Hydrozyklonstufen ausgereinigt. Hierbei wurde der Montmorillonitanteil auf 90 Gew.-% angehoben. Dieses Produkt wurde in Membranfilterpressen auf einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-% eingedickt und in einem Doppelwellenmischer mit 1 Gew.-% (Beispiel 1a), 3 Gew.-% (Beispiel 1b) und 5 Gew.-% (Beispiel 1c) Soda 5 min. aktiviert, um einen quellfähigen Natriumbentonit zu erhalten. Die Produkte wurden schonend bei 90°C bis auf einen Wassergehalt von etwa 10 Gew.-% getrocknet und in einer Schlagrotmühle auf eine mittlere Teilchengröße (d50; gemessen im "Malvern Particle Sizer 2600c") von etwa 5 µm vermahlen.

Die alkalisch aktivierten Bentonitproben wurden bei Feststoffgehalten von 4-18 Gew.-% in Wasser dispergiert und nach einer Reifezeit von 6 Stunden in Mengen von 1 bis 10 Gew.-% einer Streichcarbonat-Slurry mit einer mittleren Teilchengröße von 3,5 µm, (gemessen im "Malvern Particle Sizer 2600 C") bzw. 90% <2µm (gemessen im Sedigraph 5000) ("Hydrocarb 90" der Firma Omya) zudosiert. Durch Zusatz von Wasser wurde die Viskosität der Verschnitt-Slurry auf etwa 200 mPa.s eingestellt. Den Slurries wurde anschließend ein Tiefdruckbinder (DL 1010® der Firma DOW, 5 Teile auf 100 Teile Pigment) zudosiert, und die so erhaltene Streichfarbe wurde mittels eines Handrakels bei Auftragsgewichten von 6-7 g/m² auf ein LWC-Rohpapier (holzhaltig, 45g/m²) gerakelt. Die gestrichenen Papiere wurden in einem Laborkalender satiniert und im "LTG"-Andruckgerät der Firma Testa Colour, einer Labor-Tiefdruckmaschine für Rollen und Formate mit etwa 100 m/min Laufleistung mit schwarzer Tiefdruckfarbe der Firma Kast und Ehinger GmbH bedruckt. Die Druckbeurteilung erfolgte visuell anhand der Halbtönfläche. Die drucktechnisch erzeugte Graustufe (Näpfchentiefe 0,8 mm bei einer Rasterdichte von 70 Punkten/cm²) wurde nach Wolkigkeit (ruhiges/unruhiges Druckbild) und fehlende Rasterpunkte (missing dots) beurteilt.

Hierbei bedeutet:

- +++ sehr gutes, ruhiges Bild mit wenig "missing dots"
- unruhiges Druckbild, mit vielen "missings dots"

Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefaßt. Die Bentonit-Stammslurry konnte je nach Aktivierungsgrad mit einem Feststoffgehalt von 18, 8 bzw. 5 Gew.-% hergestellt werden. Die Verschnittverhältnisse mit CaCO₃ lagen zwischen 90/10 (Beispiel 1a) und 98/2 (Beispiel 1c), wobei sich die Feststoffgehalte der Streichfarben und die Viskositäten entsprechend einstellten. Die Ergebnisse des Tiefdrucktests waren bei allen Verschnitten besser als bei einer unver schnittenen CaCO₃-Streichfarbe. Es zeigte sich, daß die Bedruckbarkeit eine Funktion der zugesetzten Bentonitmenge und des höheren alkalischen Aktivierungsgrades der Bentonite war.

Die Viskositäten wurden nach Brookfield (Spindel 2 und 3, 100 U/min) bestimmt.

Tabelle I

Beispiel	Bentonit-Slurry % Feststoff	Verschnitte Hydrocarb 90/Bentonit	Streichfarbe		Druckbeurteilung
			Feststoff %	Brookf.Vis. mPa.s	
Vergleich	-	100/0	66,3	270	+·
1a	18	90/10	58,2	255	++
		95/5	62,0	310	+
		97/3	64,5	290	+
1b	8	95/5	57,5	295	++
		97/3	62,4	325	++
1c	5	96/4	56,5	310	++
		98/2	62,5	295	+

Beispiel 2 (a-c)

Bayerischer Calciumbentonit wurde wie nach Beispiel 1 geschlämmt und über Hydrozyklone ausgereinigt. Der

Hydrozyklonfeinlauf wurde mit 40 Gew.-% (bezogen auf Bentonit) Salzsäure (30%ig) versetzt und 10 h bei 95 bis 98°C aktiviert. Der so erhaltene sauer aktivierte Bentonit wurde noch heiß filtriert, chloridfrei gewaschen und schonend bei 80°C bis auf einen Feststoffgehalt von etwa 7 Gew.-% getrocknet. Das Produkt wurde auf einer Schlagrotmühle auf einen mittleren Durchmesser (d50; Malvern Particle Sizer 2600 c von etwa 5 µm vermahlen. Der sauer aktivierte Bentonit wurde einer Hydrocarb® 90-Slurry in Mengen von 5-25 Gew.-% zudosiert, und die Slurry wurde wie nach Beispiel 1 auf eine Streichfarbe verarbeitet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt. Aufgrund der bei den sauer aktivierten Bentoniten im Vergleich zu den alkalisch aktivierten Bentoniten geringen Suspensionsviskositäten sind höhere Verschnittraten mit CaCO₃, ohne eine allzu gravierende Abnahme der Feststoffgehalte möglich. Es ergaben sich, vor allem bei den höheren Verschnitten 2a und 2b, sehr gute Druckergebnisse.

Tabelle II

Beispiel	Verschnitte Hydrocarb 90/Bentonit	Streichfarbe		Druckbeurteilung
		Feststoff %	Brookf.Vis. mPa.s	
2a	75/25	54,6	318	+++
2b	85/15	59,2	295	+++
2c	90/10	61,5	332	++
2d	95/5	64,5	320	++

Beispiel 3

Die Hydrocarb® 90-Slurry wurde jeweils mit 5 Gew.-% synthetischem Hectorit (Firma Süd-Chemie AG) versetzt (mittlere Teilchengröße 4,5 µm) und wie nach Beispiel 1 auf eine Streichfarbe verarbeitet und untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle III angegeben. Auch hier konnte ein besseres Druckresultat erzielt werden als ohne Zusatz.

Tabelle III

Beispiel	Schichtsilicat	Streichfarbe		Druckbeurteilung
		Feststoff %	Brookf.Vis. mPa.s	
3	Hectorit	59,6	305	++

Beispiel 4 (a-c)

Die in den Beispielen 1-3 gewonnenen Erkenntnisse wurden auf eine praxisnahe Tiefdruck-Streichfarbe mit der in Tabelle IV angegebenen Zusammensetzung übertragen.

Tabelle IV

Beispiel	4a	4b	4c
Tiefdruckkaolin ⁽¹⁾ Teile	80	80	80
"Hydrocarb 90" Teile	20	20	20
Bentonit von Beispiel 1c Teile	-	1	2
Tiefdrucklatex ⁽²⁾ Teile	4,5	4,5	4,5
synth. Verdicker ⁽³⁾ Teile	1,0	0,6	-

⁽¹⁾ SPS China Clay, (von Fa. English China Clay), d₅₀ = 4,2 µm

⁽²⁾ DOW Latex® 1010 auf Basis Styrol-Butadien

⁽³⁾ Acrosol A30D® (BASF), auf Acrylester-Copolymerisatbasis

Die Streichfarben wurden rheologisch charakterisiert und mit einem Auftragsgewicht von 7,9 bis 8,4 g/m² im "Dixon-Coater" auf LWC-Rohpapier von 36 g/m² gestrichen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle V angegeben.

Tabelle V

Beispiel	4a	4b	4c
Feststoffgehalt Gew.-%	50,4	50,3	50,3
pH-Wert	8	8,2	8,2
Brookfield 100 U/min mPa.s	2070	1330	650
Wasserrückhaltevermögen (Warren) sec.	38	24	17
Streichgeschwindigkeit m/min	100	100	100
Strichgewicht g/m ²	7,9	8,2	8,4
Glätte (Bekk) sec	1460	1520	1550
Glanz (75°) %	46,7	47,9	52,4
Weißgrad (Elrepho R457) %	71,2	70,6	70,7
Opazität %	90,0	89,6	89,7
Bedruckbarkeit	+ -	+	++

Nach Tabelle V nahmen mit den erfindungsgemäßen Streichpigmentgemischen 4b und 4c die Glätte, der Glanz und die Bedruckbarkeit im Vergleich zu der Streichfarbe 4a ohne Bentonitzusatz zu.

Die Reduzierung bzw. die Herausnahme des synthetischen Verdickers von 4a nach 4c ergab geringere Wasserretentionswerte in der statischen Warren-Messung. Im Gegensatz dazu zeigten die Kapillarviskosimeterwerte nach Tab. VI bei den erfindungsgemäßen Streichpigmentgemischen 4b und 4c im Höchstscherbereich einen verstärkten Abbau der Viskosität. Ein derartiges rheologisches Verhalten führt auf schnelllaufenden Rakelstreichanlagen zu einem guten Laufverhalten ("Runnability") ohne Gefahr der gefürchteten Phänomene der Rakelstreifen oder Bartbildung.

Tabelle VI

Beispiel	Viskosität Pa.s		
	4a	4b	4c
Scherrate 1/sec			
100 000	0,18	0,12	0,10
200 000	0,10	0,09	0,08
400 000	0,08	0,07	0,04
600 000	0,06	0,05	0,02
800 000	0,06	0,04	0,02
1 000 000	0,055	0,038	0,015
2 000 000	0,03	0,01	0,006

Patentansprüche

1. Streichpigmentgemisch mit verbesserter Tiefdruckeignung, enthaltend diskrete Teilchen aus (a) feinteiligem Calciumcarbonat und mindestens (b)₁ einem feinteiligen quellfähigen Schichtsilicat und/oder (b)₂ einem sauer aktivierten Schichtsilicat mit einer mittleren Teilchengröße von etwa 2 bis 10 µm in einem Gewichtsverhältnis von etwa 99,5:0,5 bis 80:20 (a/b₁) bzw. 99:1 bis 70:30 (a/b₂).
2. Streichpigmentgemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis zwischen feinteiligem Calciumcarbonat und feinteiligen Schichtsilicat bzw. sauer aktiviertem quellfähigem Schichtsilicat etwa 99:1 bis 90:10 (a/b₁) bzw. 97:3 bis 80:20 (a/b₂) beträgt.
3. Streichpigmentgemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das feinteilige Calciumcarbonat (a) und das quellfähige Schichtsilicat (b₁) bzw. das sauer aktivierte Schichtsilicat (b₂) eine mittlere Teilchengröße von etwa 3 bis 7 µm, vorzugsweise von etwa 5 µm, haben.
4. Streichpigmentgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das quellfähige Schichtsilicat ein Alkali- oder Erdalkali-Schichtsilicat oder ein alkalisch aktiviertes Schichtsilicat darstellt.
5. Streichpigmentgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das quellfähige Schichtsilicat (b₁) bzw. das sauer aktivierte Schichtsilicat (b₂) ein smektitisches Schichtsilicat darstellt bzw. daraus erhältlich ist.
6. Verfahren für die Herstellung des Streichpigmentgemisches nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder (A) in eine Dispersion von feinteiligem Calciumcarbonat (a) mindestens ein feinteiliges quellfähiges Schichtsilicat (b₁) und/oder ein sauer aktiviertes Schichtsilicat (b₂) einrührt; oder (B) eine wäßrige Dispersion von feinteiligem Calciumcarbonat (a) mit einer wäßrigen Dispersion mindestens eines feinteiligen quellfähigen Schichtsilicats (b₁) und/oder eines sauer aktivierten Schichtsilicats (b₂) vermischt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Dispersionsgemisch (A) oder die Dispersion des feinteiligen quellfähigen Schichtsilicats (b₁) und/oder des sauer aktivierten Schichtsilicats (b₂) einer hochscharenden Dispergierbehandlung unterzieht.
8. Wäßrige Streichfarbe mit verbesserter Tiefdruckeignung, enthaltend ein Streichpigmentgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 5 bzw. hergestellt nach Anspruch 6 oder 7 sowie gegebenenfalls an sich bekannte Streichfarbenzusätze.
9. Streichfarbe nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie als weitere Zusätze Bindemittel, Dispergiermittel, Retentionsmittel Schaumverhütungsmittel und/oder Verdickungsmittel enthält.

EP 0 755 989 A2

10. Tiefdruckpapier, das mit einem Streichpigmentgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 5 bzw. mit einer entwässerten Streichfarbe nach Anspruch 8 oder 9 beschichtet ist.

5 11. Tiefdruckpapier, nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Streichgewicht des Streichpigmentgemischs etwa 4 bis 12 g/m², vorzugsweise etwa 6 bis 10 g/m² und Seite beträgt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55