

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 758 696 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
19.02.1997 Patentblatt 1997/08

(51) Int. Cl.⁶: **D21H 19/38**

(21) Anmeldenummer: **96112973.1**

(22) Anmeldetag: **12.08.1996**

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

(72) Erfinder: **Baumeister, Manfred, Dr.**
86399 Bobingen (DE)

(30) Priorität: **11.08.1995 DE 19529661**

(74) Vertreter: **Spott, Gottfried, Dr.**
Spott, Weinmiller & Partner
Sendlinger-Tor-Platz 11
80336 München (DE)

(71) Anmelder: **CTP Papierhilfsmittel GmbH**
86399 Bobingen (DE)

(54) **Streichmasse für Papier**

(57) Beschrieben wird eine Streichmasse für Papier, die a) ein Pigment und einen Anteil an Calciumcarbonat von mindestens 10 Gewichtsteilen, b) eine lineare, wasserlösliche Polydipolverbindung mit einem Molekulargewicht bis zu einer Million, c) einen anionischen Polyelektrolyten, d) ein Bindemittel und e) soviel Wasser umfaßt, daß der Feststoffgehalt der Streichmasse 45 bis 80 Gewichtsprozent beträgt. Eine solche Streichmasse ermöglicht unter anderem, daß sich sogar bei Verwendung von Calciumcarbonat als Pigment auf Papier eine gleichmäßige Beschichtung bei hoher Beschichtungsgeschwindigkeit und niedrigem Streichgewicht erzielen läßt.

EP 0 758 696 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Streichmasse für Papier. Diese Streichmasse dient dazu, Papier bedruckbar zu machen bzw. die Bedruckbarkeit zu verbessern. Papiere, die bedruckt werden sollen, müssen eine glatte Oberfläche haben, an der die Druckfarbe gut haftet, und dürfen nicht saugfähig sein, damit die Druckbilder mit großer Genauigkeit aufgebracht und wiedergegeben werden können.

Streichmassen, die zur Herstellung gestrichener Papiere verwendet werden, bestehen üblicherweise aus einer wäßrigen Dispersion, die ein oder mehrere Pigmente, Bindemittel und Verdickungsmittel enthält. Traditionell wurde als Pigment für solche Streichmassen Kaolin verwendet. Um den Feststoffgehalt und die Viskosität der Dispersion einzustellen und das Kaolin zu stabilisieren, muß zusätzlich ein Verdickungsmittel oder Bindemittel enthalten sein, da die Eigenschaften, insbesondere Glanz und Glätte des gestrichenen Papiers, außerordentlich stark vom Feststoffgehalt der verwendeten Streichmasse abhängen. Ein zu niedriger Feststoffgehalt und damit eine zu dünnflüssige Streichmasse führen zu einem niedrigen Strichgewicht und außerdem zu einer zu starken Anfeuchtung des Papiers. Eine zu hohe Viskosität der Streichmasse muß andererseits vermieden werden, da sie zu Problemen beim Auftragen führt und außerdem die Auftragsgeschwindigkeit zu stark vermindert.

Bei den üblicherweise verwendeten Streichverfahren wird die Streichmasse mit einer rotierenden Übertragungswalze, die in einen die Masse enthaltenden Behälter eintaucht, auf die vorbeilaufende Papierbahn übertragen, wobei der Überschuß der Streichmasse mit einer Rakel abgestrichen wird. Bei den heute verwendeten Maschinen läuft dabei die Papierbahn mit hoher Geschwindigkeit, bis zu 1800 Meter pro Minute, über die Walze. Wenn die Streichmasse zu viskos ist, baut sich an der Rakel ein zu großer Druck auf und die Papierbahn reißt aufgrund der mechanischen Belastung. Ist andererseits die Viskosität zu gering, dann wird zuwenig Streichmasse auf das Papier übertragen, was die Beschichtung ungleichmäßig macht. Zudem wird zuviel Wasser vom Papier aufgesaugt, was die Trocknung erschwert und verlängert. Die Stabilisierung dient außerdem dazu, daß die Viskosität der Streichmasse im wesentlichen unverändert bleibt. Dies ist wesentlich, um ein qualitativ hochwertiges Papier zu erhalten, da Viskositätsschwankungen die Auftragsdicke und damit die Oberfläche des Papiers verändern. Die Streichmasse soll daher eine nicht zu hohe und nicht zu niedrige, gleichbleibende Viskosität haben. Weiterhin soll die Streichmasse so aufgebaut sein, daß beim Andrücken dieser Masse an das Papier nur wenig Wasser in die Kapillarkanäle des Papiers eindringt, während die Feststoffe oben auf der Bahn haften. Durch den Druck sollen auch keine Feststoffe in die Kapillarkanäle gedrückt werden, da dies zu einer unerwünschten Erhöhung des Strichgewichts führt.

Es wurden Streichmassen auf Basis von Kaolin entwickelt, die viele dieser Probleme lösen. Kaolin bildet hexagonale Teilchen aus, und die aufgrund dieser Struktur sperrigen Teilchen können nicht ohne weiteres in die Kapillarkanäle des Papiers eindringen. Zur Einstellung der Viskosität verwendet man zusammen mit Kaolin polyelektrolytische Verbindungen. Da jedoch bei einer Kombination nur aus Kaolin und Polyelektrolyt die Wasserretention noch nicht optimal ist und häufig noch zuviel Wasser und Bindemittel in das Papier eindringt, gibt man auch ein Polyamin oder Polyethylenimin zu, um eine zu starke Penetration zu verhindern.

Kaolin hat jedoch den Nachteil, daß es einerseits relativ teuer ist und andererseits durch im Kristallgitter eingelagertes Eisen einen Gelbstich erzeugt. Als Ersatz für Kaolin oder als zusätzlicher Bestandteil des Pigmentes wurde daher die Verwendung von feinteiligem gemahlenem Calciumcarbonat vorgeschlagen. Die Verwendung von Calciumcarbonat bringt jedoch weitere Probleme mit sich. Calciumcarbonat hat eine kugelförmige Teilchenform, wodurch diese Teilchen besonders leicht in die kapillaren Kanäle der vorbeigeführten Papierbahn gleiten können und gleichzeitig sehr viel Wasser aufgesogen wird. Um dies zu verhindern, muß man soviel Verdickungsmittel anwenden, daß der Feststoffgehalt der Lösung und die Viskosität zu hoch werden. Die für Kaolin geeigneten Verdickersysteme liefern daher zusammen mit Calciumcarbonat keine befriedigenden Ergebnisse. Wendet man das bei Kaolin bewährte System zusammen mit Calciumcarbonat an, so kommt es zu einem sogenannten Überkochen der Streichmasse. Dabei quillt diese Masse in den Bereich nach der Rakel, wodurch die Beschichtung inhomogen wird und es zu einer Schuppenbildung kommen kann.

Aus DE-A 20 17 276 sind Streichmassen mit Polyvinylpyrrolidonzusatz für die Oberflächenveredelung von Papier bekannt, worin geringe Mengen Polyvinylpyrrolidon zusammen mit optischen Aufhellern verwendet werden, um die Fluoreszenzeigenschaften zu verbessern. Zu diesem Zweck wird Polyvinylpyrrolidon in einem Anteil von 2×10^{-4} bis 50×10^{-4} Gewichtsprozent, bezogen auf das Streichpigment, eingesetzt.

Es war nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Streichmasse für Papier mit einem Calciumcarbonat enthaltenden Pigment bereitzustellen, die die oben erwähnten Probleme überwindet und eine gleichmäßige Beschichtung auch bei hoher Streichgeschwindigkeit und bei niedrigem Strichgewicht liefert.

Diese Aufgabe wird gelöst mit einer Streichmasse für Papier, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie

- a) 100 Gewichtsteile eines Pigments mit einem Anteil an Calciumcarbonat von mindestens 10 Gewichtsteilen,
- b) 0,1 bis 2 Gewichtsteile einer linearen, wasserlöslichen Polydipolverbindung mit einem Molekulargewicht bis zu einer Million,
- c) 0,1 bis 2 Gewichtsteile eines anionischen Polyelektrolyten,

- d) 4 bis 20 Gewichtsteile eines Bindemittels und
 e) soviel Wasser umfaßt, daß der Feststoffgehalt der Streichmasse 45 bis 80 Gewichtsprozent beträgt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß ein System, das die Bestandteile a) bis e) umfaßt, ausgezeichnete Beschichtungen auf Papier ergibt. Das aus den Bestandteilen b) und c) bestehende Verdickersystem dient dabei nicht nur zur Viskositätseinstellung, sondern stabilisiert überraschenderweise auch die Calciumcarbonatteilchen in der Lösung. Es wurde gefunden, daß bei Verwendung der erfindungsgemäßen Streichmasse ein Papier erhalten wird, das sehr gut bedruckbar ist und scharfe, kontrastreiche Bilder liefert. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, daß sich die negativen Pseudoladungen der linearen Polydipolverbindung an vorhandene überschüssige kationische Ladungen der Calciumcarbonatteilchen anlagern und diese absättigen. Andererseits verbinden sich die positiven Pseudoladungen der linearen Polydipolverbindung mit dem zugesetzten anionischen Polyelektrolyten. Auf diese Weise kommt es zu einer Komplexbildung, wodurch die Teilchen so groß werden, daß sie nicht in die Kapillarkanäle des Papiers eindringen können. Diese Komplexbildung findet statt, wenn eine definierte kritische Konzentration überschritten wird. Diese kritische Konzentration sollte die Konzentration sein, die bei der Druckentwässerung der Streichmasse erreicht wird, wenn diese auf die Papierbahn trifft. Die erfindungsgemäße Streichmasse ist dabei so stabil, daß sich die Viskosität über einen relativ großen Feststoffgehaltsbereich, bei dem die Verarbeitung stattfindet, zum Beispiel 65 bis 75 Gewichtsprozent, sehr wenig verändert, während bei einem definierten höheren Feststoffgehalt, der durch die Druckentwässerung an der Papieroberfläche entsteht, ein abrupter Viskositätsanstieg erfolgt. Der Vorteil dieses Verhaltens ist, daß einerseits durch die gleichbleibende Viskosität die Beschichtungsstärke auch bei schwankenden Feststoffgehalten gleichbleibend ist und andererseits durch die Entwässerung in die Kanäle des Papiers die Viskosität abrupt ansteigt. Die Feststoffteilchen können daher nicht in die Kapillarkanäle eindringen, sondern sich nur außen an das Papier anlegen.

Die erfindungsgemäße Streichmasse enthält als Hauptinhaltsstoff ein Calciumcarbonat enthaltendes Pigment. Dieses Pigment kann vollständig aus Calciumcarbonat bestehen oder eine Mischung aus Calciumcarbonat mit anderen für diesen Zweck bekannten Pigmenten, zum Beispiel Kaolin und/oder Talcum, sein. Dabei beträgt der Anteil an Calciumcarbonat in der Mischung in der Regel mindestens 10 Gewichtsprozent. Bevorzugt enthält das Pigment jedoch mindestens 20 Gewichtsprozent Calciumcarbonat und besonders bevorzugt mindestens 40 Gewichtsprozent Calciumcarbonat. Es kann für die erfindungsgemäße Streichmasse auch ein Pigment verwendet werden, das kein Calciumcarbonat enthält, allerdings werden dann nicht alle erfindungsgemäßen Vorteile erzielt. Am vorteilhaftesten ist es, als Pigment reines Calciumcarbonat oder ein Pigment mit einem sehr hohen Anteil an Calciumcarbonat zu verwenden. Das Pigment bildet üblicherweise den überwiegenden Anteil des Feststoffgehalts der erfindungsgemäßen Streichmasse. Zur Herstellung des Pigments ist jedes auf diesem Gebiet bekannte feinteilige Calciumcarbonat geeignet. Üblicherweise wird das Calciumcarbonat durch Nassvermahlung von Marmor gewonnen und mit Feststoffgehalten von 75 bis 78 Gewichtsprozent geliefert.

Als erfindungswesentlich werden als Bestandteil b) 0,1 bis 2 Gewichtsteile einer linearen, wasserlöslichen Polydipolverbindung mit einem Molekulargewicht bis zu einer Million als Verdickungsmittel eingesetzt. Bevorzugt liegt das Molekulargewicht dieses Verdickungsmittels im Bereich von 15 000 bis 800 000. Verbindungen mit einem zu geringen Molekulargewicht haben keinen ausreichenden Einfluß auf die Viskosität der Streichmasse, während Verbindungen mit einem zu hohen Molekulargewicht der bei deren Anwendung auftretenden mechanischen Belastung nicht standhalten und zerstört werden.

Als lineare, wasserlösliche Polydipolverbindung wird eine Verbindung bezeichnet, die aus Monomeren aufgebaut ist, von denen zumindest ein Teil zwitterionisch oder dipolartig ist. Beispiele für derartige Polydipolverbindungen sind aus den zwitterionischen Aminosäuren aufgebaute Proteine, aus Vinylpyrrolidon aufgebautes Polyvinylpyrrolidon, aus Acrylamid aufgebautes Polyacrylamid und Polylactame, wie Polyvinylcaprolactam. Bevorzugt werden Polymere verwendet, die Einheiten mit der Amidgruppe aufweisen, die durch Ausbildung einer pseudopositiven Ladung am Stickstoffatom und einer pseudonegativen Ladung am Sauerstoffatom der Carbonylgruppe einen elektrischen Dipol bilden. Eine bevorzugte Verbindungsklasse sind die Polyvinylpyrrolidone, die außerdem den Vorteil haben, daß sie toxikologisch unbedenklich sind. Bevorzugt werden Polyvinylpyrrolidone eingesetzt, die einen K-Wert im Bereich von 15 bis 90, insbesondere von 20 bis 50, haben. Weiterhin bevorzugt ist die Verwendung von Proteinen, die ebenfalls toxikologisch unbedenklich sind. Als in großen Mengen verfügbare, preisgünstige Proteine werden vor allem Gelatine bzw. Kollagen eingesetzt. Gelatine führt in Kombination mit Wasser jedoch zu einer Verdickung und einem Festwerden der Streichmasse und wird daher zusammen mit Harnstoff verwendet. In der Regel werden Kombinationen von Gelatine und Harnstoff in einem Gewichtsverhältnis von etwa 1:1 verwendet. Harnstoff ist ebenfalls ein unbedenklicher Zusatzstoff und hat aufgrund seiner verflüssigenden Eigenschaften zudem einen vorteilhaften Einfluß auf die erfindungsgemäße Streichmasse.

Polyacrylamide und insbesondere durch anionische Polymerisation aus Acrylamid hergestellte Polyacrylamide sind als Bestandteil b) ebenfalls gut geeignet. Ferner können auch Copolymere aus Acrylamideinheiten, Vinylpyrrolidoneinheiten und/oder Aminosäuren mit anderen Monomeren, wie mit neutralen Monomeren, verwendet werden. Das entstehende Copolymer muß nur die Anforderungen erfüllen, daß es wasserlöslich ist, da die erfindungsgemäße

Streichmasse nur Wasser als Lösungsmittel enthält, linear ist, damit die Polydipole sterisch zugänglich sind, und ein Molekulargewicht von nicht mehr als einer Million hat, da Moleküle mit einem höheren Molekulargewicht durch die hohe mechanische Belastung zerstört würden. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß geeignetes Copolymer ist ein Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymer. Auch Mischungen der genannten Polydipolverbindungen können eingesetzt werden.

5 Aufgrund ihrer Eigenschaften sind sie untereinander gut verträglich. Der als Verdickungsmittel dienende Bestandteil b) wird in einem solchen Anteil eingesetzt, daß die gewünschte Viskosität erhalten wird. Erfindungsgemäß liegt der Anteil des den Bestandteil b) bildenden Verdickungsmittels in einem Bereich von 0,1 bis 2 Gewichtsteilen, bevorzugt von 0,3 bis 0,8 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile des Pigments a). Die Einsatzmenge des Bestandteils b) hängt unter anderem ab vom Molekulargewicht der verwendeten Verbindung(en). Durch Variation von
10 Molekulargewicht und Einsatzmenge kann für jede Streichmasse eine optimale Kombination von Eigenschaften eingestellt werden.

Als weiterer wesentlicher Bestandteil des erfindungsgemäßen Stabilisierungssystems für Calciumcarbonat wird als Bestandteil c) ein anionischer Polyelektrolyt verwendet. Die Verwendung von Polyelektrolyten ist für Kaolin enthaltende Streichmassen an sich bekannt, und die hierfür verwendeten Polyelektrolyte sind auch für die erfindungsgemäße
15 Masse geeignet. Als Polyelektrolyte werden polymere Verbindungen mit ionisch dissoziierbaren Gruppen bezeichnet, die in der dissoziierten Form wasserlöslich sind. Beispiele hierfür sind Polyacrylate und Carboxymethylcellulose. Der Polyelektrolyt lagert sich mit seinen negativen Ladungen an die pseudopositiven Ladungen des Verdickungsmittels gemäß Bestandteil b) an und führt damit zu einer Stabilisierung des Systems. Die eingesetzte Menge des Polyelektrolyten liegt im selben Bereich wie es für Streichmassen auf Basis von Kaolin üblich ist, nämlich in einem Bereich von 0,1
20 bis 2,0 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Pigments a). Bevorzugt wird der Polyelektrolyt in einer Menge von 0,1 bis 0,5 Gewichtsteilen verwendet.

Der Bestandteil d) der erfindungsgemäßen Streichmasse für Papier ist ein Bindemittel. Bindemittel werden üblicherweise in derartigen Massen zusammen mit dem Pigment verwendet, um die Pigmentteilchen in Dispersion zu halten und die Bindung zwischen den Pigmentteilchen und dem Papier zu vermitteln. Für die erfindungsgemäße
25 Streichmasse sind die für diesen Zweck bekannten Bindemittel geeignet. Beispiele hierfür sind Polyacrylatharze, insbesondere hochmolekulare Polyacrylate, und Styrol-Butadien-Harze. Der Anteil des Bindemittels in der erfindungsgemäßen Streichmasse beträgt 4 bis 20 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Pigments a).

Die erfindungsgemäße Streichmasse hat die Form einer wäßrigen Dispersion mit Wasser als kontinuierlicher Phase. Wasser bildet als Bestandteil e) das einzige in der Streichmasse verwendete Lösungsmittel. Der Feststoffgehalt der erfindungsgemäßen Masse wird in der Regel, abhängig von der Art und Menge der anderen Inhaltsstoffe und der gewünschten Beschichtungsdicke, im Bereich von 45 bis 80 Gewichtsprozent, bevorzugt von 60 bis 75 Gewichtsprozent, eingestellt, wobei der Rest Wasser ist. Eine Streichmasse mit einem höheren Feststoffgehalt als 80 Gewichtsprozent hat eine zu hohe Viskosität und ist in der Regel nicht mehr in befriedigender Weise verarbeitbar, während bei einem Feststoffgehalt unter 45 Gewichtsprozent zu viel Wasser in das Papier eingesogen und zu wenig Streichmasse
30 auf das Papier aufgebracht wird.

Außer den genannten Bestandteilen a) bis e) kann die erfindungsgemäße Masse natürlich weitere übliche Additive und Hilfsstoffe, die auf diesem Gebiet eingesetzt werden, in den üblicherweise verwendeten Mengen enthalten.

Die erfindungsgemäße Streichmasse für Papier wird hergestellt, indem die Bestandteile a), b), c) und d) in Wasser vermischt werden. Bevorzugt werden die Bestandteile b) und c) als wäßrige Lösungen mit dem Calciumcarbonat, dem
40 Bindemittel und dem Wasser vermischt.

Die erfindungsgemäße Streichmasse wird in gleicher Weise in einer Streichbeschichtungsanlage verwendet, wie die Streichmassen des Standes der Technik auf Basis von Kaolin.

Die erfindungsgemäße Streichmasse kann sehr gleichmäßig auf die Oberfläche von Rohpapier aufgetragen werden und ergibt ein Papier mit hohem Glanz und guter Glätte. Aufgrund der Viskositätseigenschaften der erfindungsgemäßen Streichmasse ist es möglich, Papier mit sehr hohen Geschwindigkeiten zu beschichten, zum Beispiel mit bis zu
45 1800 Meter pro Minute, und gleichzeitige hohe Feststoffgehalte auf das Papier aufzubringen, ohne daß der Anpreßdruck an den Rakeln zu hoch wird, so daß eine zu hohe mechanische Belastung des Papiers vermieden wird. Mit der erfindungsgemäßen Streichmasse lassen sich graphische Papiere ausgezeichneter Qualität herstellen, die genau, scharf und kontrastreich bedruckt werden können.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert, wobei, falls nichts anderes angegeben ist, folgendes gilt:

Das Calciumcarbonat ist ein aus Calcit erhaltenes Calciumcarbonat, bei dem 60%, 90% oder 99% der Teilchen < 2 µm sind (Calciumcarbonat 60% < 2 µm = Hydrocarb 60 GU, Calciumcarbonat 90% < 2 µm = Hydrocarb 90 GU oder Calciumcarbonat 99% = Setacarb GU, jeweils von Omya).

Das Kaolin ist ein delaminiertes Kaolin, bei dem 90% der Teilchen < 2 µm sind (Kaolin 90% < 2 µm = Amazon 88 von International Kaolin).

Die Gelatine ist eine sauer extrahierte Gelatine mit einer nach Bloom gemessenen Gelfestigkeit von 100 oder von 240 (Gelatine 100 Bloom oder Gelatine 240 Bloom von Deutsche Gelatinewerke Stoess).

Die Carboxymethylcellulose ist entweder eine niederviskose oder eine hochviskose Carboxymethylcellulose (Finfix

FF5 oder Finfix FF30 von Metsäserla).

Der Polyvinylalkohol 5-88 ist ein Polyvinylalkohol mit einer Viskosität von 5 mPa.s und einem Verseifungsgrad von 88% (Mowiol 5-88 von Hoechst).

Polyvinylalkohol 4-98 ist ein Polyvinylalkohol mit einer Viskosität von 4 mPa.s und einem Verseifungsgrad von 98%.

Das Kunststoffbindemittel beruht auf einem Styrol/Butadien-Copolymer (Dispersionsmittel DL 955 = Dow Latex 955 von Dow Chemical).

Das Acrylatverdickungsmittel beruht auf einem Ethylacrylat/Methacrylsäure-Copolymer (Sterocoll D von der BASF) oder ist ein assoziatives Acrylatverdickungsmittel, das ebenfalls auf einem Ethylacrylat/Methacrylsäure-Copolymer beruht, welches jedoch zusätzlich 1% Nonylphenoethoxylatmethacrylether mit 15 Ethylenoxideinheiten enthält (Acrysol TT 935 von Rohm and Haas).

Die angegebenen Mengen der einzelnen Bestandteile stellen jeweils Gewichtsteile dar, sofern nichts anderes gesagt ist.

Der gegenüber dem jeweils angegebenen Feststoffgehalt (Gewichtsteile) verbleibende Rest besteht bei den einzelnen Streichmassen aus Wasser.

Die in den Beispielen aufgeführten Viskositäten (mPa.s) sind jeweils mit einem Brookfield-Rotationsviskosimeter mit einer Spindel Nummer 3 bei der angegebenen Rotationsgeschwindigkeit (U/min) und Temperatur (°C) gemessen.

Das Wasserrückhaltevermögen wurde in bekannter Weise mit dem Verfahren gemäß S.D. Warren ermittelt. Dabei wird die Geschwindigkeit bestimmt, mit der Wasser an Papier abgegeben wird. Hierzu wird auf eine Metallplatte ein Blatt Papier gelegt und mit der zu untersuchenden Streichmasse bestrichen. Eine zweite Elektrode wird angelegt und der Zeitraum in Sekunden (s) bestimmt, zu dem eine vorgegebene Stromstärke erreicht ist. Je länger dieser Zeitraum ist, desto besser ist die Masse zur Beschichtung von Papier geeignet.

Beispiel 1

Es werden die folgenden Streichmassen A, 1 und 2 hergestellt und getestet, wobei die Streichmasse A eine Streichmasse ist, die nicht unter die Erfindung fällt, da sie keine Polydipolverbindung enthält, während die Streichmassen 1 und 2 erfindungsgemäße Massen sind.

| | A | 1 | 2 |
|---------------------------------------|------|------|------|
| Calciumcarbonat 90% < 2 µm | 70 | 70 | 70 |
| Kaolin 90% < 2 µm | 30 | 30 | 30 |
| Carboxymethylcellulose, niederviskos | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Kunststoffbindemittel | 12 | 12 | 12 |
| Gelatine 100 Bloom | --- | 0,2 | 0,4 |
| Harnstoff (Stabilisator für Gelatine) | --- | 0,2 | 0,4 |
| Feststoffgehalt (Gewichtsprozent) | 65 | 65 | 65 |
| Viskosität U 100/min 40°C (mPa.s) | 1020 | 1340 | 1560 |
| pH-Wert | 8,5 | 8,5 | 8,5 |
| Wasserrückhaltevermögen (s) | 5 | 45 | 40 |

Wie die Resultate zeigen, ergibt sich für die erfindungsgemäßen Streichmassen 1 und 2 gegenüber der Vergleichsmasse A, die keine Polydipolverbindung enthält, eine Erhöhung des Wasserrückhaltevermögens um das neunfache. Bei den erfindungsgemäßen Streichmassen 1 und 2 dringt der Strich viel weniger in das Rohpapier ein, und es wird eine gestrichene Oberfläche mit höherem Glanz und höherer Glätte erhalten.

Beispiel 2

Es werden die folgenden Streichmassen B, 3 und 4 hergestellt und getestet, wobei die Streichmasse B eine Streichmasse ist, die nicht unter die Erfindung fällt, da sie keine Polydipolverbindung enthält, während die Streichmassen 3 und 4 erfindungsgemäße Massen sind.

| | B | 3 | 4 |
|---------------------------------------|------|-----|------|
| Calciumcarbonat 60% < 2µm | 100 | 100 | 100 |
| Oxidierter Maisstärke | 8 | 8 | 8 |
| Kunststoffbindemittel | 8 | 8 | 8 |
| Gelatine 100 Bloom | --- | 0,2 | 0,4 |
| Harnstoff (Stabilisator für Gelatine) | --- | 0,2 | 0,4 |
| Acrylatverdickungsmittel | 0,4 | | |
| Feststoffgehalt (Gewichtsprozent) | 68 | 68 | 68 |
| Viskosität U 100/min 40°C (mPa.s) | 1050 | 900 | 1020 |
| pH-Wert | 8,5 | 8,5 | 8,5 |
| Wasserrückhaltevermögen (s) | 3 | 15 | 21 |

Wie die Resultate zeigen, ist das Wasserrückhaltevermögen bei den erfindungsgemäßen Streichmassen 3 und 4 ausgezeichnet, während es bei der Vergleichsmasse B, die keine Polydipolverbindung enthält, äußerst gering ist. Die erfindungsgemäßen Massen 3 und 4 zeigen eine geringe Penetration in das Rohpapier und liefern glatte Oberflächen, während die Penetration bei der Vergleichsmasse B erheblich ist.

Beispiel 3

Es werden die folgenden Streichmassen C, 5 und 6 hergestellt und getestet, wobei die Streichmasse C eine Streichmasse ist, die nicht unter die Erfindung fällt, da sie keine Polydipolverbindung enthält, während die Streichmassen 5 und 6 erfindungsgemäße Massen sind.

| | C | 5 | 6 |
|---|------|------|------|
| Calciumcarbonat 90% < 2 µm | 70 | 70 | 70 |
| Kaolin 90% < 2 µm | 30 | 30 | 30 |
| Polyvinylalkohol 5-88 | 0,6 | 0,5 | 0,4 |
| Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert von 30 | --- | 0,1 | 0,2 |
| Acrylatverdickungsmittel | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Kunststoffbindemittel | 12 | 12 | 12 |
| Feststoffgehalt (Gewichtsprozent) | 68 | 68 | 68 |
| Viskosität U 100/min 40°C (mPa.s) | 1100 | 1050 | 1030 |
| pH-Wert | 8,5 | 8,5 | 8,5 |
| Wasserrückhaltevermögen (s) | 20 | 40 | 50 |

Wie die Resultate zeigen, wird mit den erfindungsgemäßen Streichmassen 5 und 6 bei einer Erhöhung der Menge an Polyvinylpyrrolidon das Wasserrückhaltevermögen verbessert. Eine weitere Steigerung des Wasserrückhaltevermögens wird durch die Zugabe von Polyvinylalkohol erzielt.

Beispiel 4

Es werden die folgenden Streichmassen D, 7 und 8 hergestellt und getestet, wobei die Streichmasse D eine Streichmasse ist, die nicht unter die Erfindung fällt, da sie keine Polydipolverbindung enthält, während die Streichmassen 7 und 8 erfindungsgemäße Massen sind.

5

| | D | 7 | 8 |
|---------------------------------------|-----|------|------|
| Calciumcarbonat 90% < 2 µm | 80 | 80 | 80 |
| Delaminiertes Talcum | 20 | 20 | 20 |
| Assoziatives Acrylatverdickungsmittel | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| Kunststoffbindemittel | 4,5 | 4,5 | 4,5 |
| Gelatine 100 Bloom | --- | 0,2 | 0,3 |
| Harnstoff (Stabilisator für Gelatine) | --- | 0,2 | 0,3 |
| Feststoffgehalt (Gewichtsprozent) | 60 | 60 | 60 |
| Viskosität U 100/min 40°C (mPa.s) | 850 | 1000 | 1150 |
| pH-Wert | 8,5 | 8,5 | 8,5 |
| Wasserrückhaltevermögen (s) | 5 | 15 | 25 |

10

15

20

Wie die Resultate zeigen, werden mit den erfindungsgemäßen Streichmassen 7 und 8 im Vergleich zu der Vergleichsmasse D ausgezeichnete Ergebnisse erzielt. Diese Massen sind zur Herstellung von graphischem Papier geeignet, das für den Tiefdruck eingesetzt wird. Die Bedruckbarkeit des damit beschichteten Papiers ist sehr gut.

25 **Beispiel 5**

Es werden die folgenden Streichmassen E, 9 und 10 hergestellt und getestet, wobei die Streichmasse E eine Streichmasse ist, die nicht unter die Erfindung fällt, da sie keine Polydipolverbindung enthält, während die Streichmassen 9 und 10 erfindungsgemäße Massen sind.

30

| | E | 9 | 10 |
|---------------------------------------|-----|-----|------|
| Calciumcarbonat 90% < 2 µm | 40 | 40 | 40 |
| Kaolin 90% < 2 µm | 60 | 60 | 60 |
| Kunststoffbindemittel | 9 | 9 | 9 |
| Stärke, enzymatisch abgebaut | 4 | 4 | 4 |
| Optischer Aufheller | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Carboxymethylcellulose, hochviskos | 0,3 | --- | --- |
| Polyvinylalkohol 4-98 | 0,2 | --- | --- |
| Gelatine Bloom 240 | --- | 0,3 | 0,6 |
| Harnstoff (Stabilisator für Gelatine) | --- | 0,3 | 0,6 |
| Feststoffgehalt (Gewichtsprozent) | 48 | 48 | 48 |
| Viskosität U 100/min 40°C (mPa.s) | 215 | 210 | 235 |
| Wasserrückhaltevermögen (s) | 0 | 7 | > 60 |

35

40

45

50

Wie die Resultate zeigen, ist das Wasserrückhaltevermögen bei den erfindungsgemäßen Streichmassen 9 und 10 gut bis sehr gut, während die Vergleichsmasse E praktisch kein meßbares Wasserrückhaltevermögen ergibt.

55

Beispiel 6

Es werden die folgenden Streichmassen F, 11 und 12 hergestellt und getestet, wobei die Streichmasse F eine Streichmasse ist, die nicht unter die Erfindung fällt, da sie keine Polydipolverbindung enthält, während die Streichmas-

sen 11 und 12 erfindungsgemäße Massen sind.

5

10

15

20

| | F | 11 | 12 |
|---|------|------|------|
| Calciumcarbonat 99% < 2 µm | 20 | 20 | 20 |
| Kaolin 90% < 2 µm | 80 | 80 | 80 |
| Carboxymethylcellulose, niederviskos | 0,4 | --- | --- |
| Polyvinylalkohol 5-88 | --- | 0,5 | 0,5 |
| Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert von 30 | --- | 0,08 | 0,13 |
| Kunststoffbindemittel | 12 | 12 | 12 |
| Feststoffgehalt (Gewichtsprozent) | 67 | 67 | 67 |
| Viskosität U 100/min 30°C (mPa.s) | 1980 | 1880 | 1720 |
| pH-Wert | 9 | 9 | 9 |
| Wasserrückhaltevermögen (s) | 16 | 25 | 43 |

Wie die Resultate zeigen, ist das Wasserrückhaltevermögen bei den erfindungsgemäßen Streichmassen 11 und 12 wesentlich besser als bei der Vergleichsmasse F.

25 **Patentansprüche**

1. Streichmasse für Papier, dadurch gekennzeichnet, daß sie

30

- a) 100 Gewichtsteile eines Pigments mit einem Anteil an Calciumcarbonat von mindestens 10 Gewichtsteilen,
- b) 0,1 bis 2 Gewichtsteile einer linearen, wasserlöslichen Polydipolverbindung mit einem Molekulargewicht bis zu einer Million,
- c) 0,1 bis 2 Gewichtsteile eines anionischen Polyelektrolyten,
- d) 4 bis 20 Gewichtsteile eines Bindemittels und
- e) soviel Wasser umfaßt, daß der Feststoffgehalt der Streichmasse 45 bis 80 Gewichtsprozent beträgt.

35

2. Streichmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil a) nur aus Calciumcarbonat oder einer Mischung mit mindestens 20 Gewichtsprozent Calciumcarbonat und höchstens 80 Gewichtsprozent Kaolin und/oder Talcum besteht.

40

3. Streichmasse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil a) aus 40 bis 100 Gewichtsteilen Calciumcarbonat und 0 bis 60 Gewichtsteilen Kaolin und/oder Talcum besteht.

4. Streichmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil b) eine polymere Verbindung ist, die zumindest teilweise aus Einheiten aufgebaut ist, die eine Amidgruppe enthalten.

45

5. Streichmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteil b) ein Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid und/oder Polypeptid enthält.

50

6. Streichmasse nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil b) ein Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert von 15 bis 90 ist.

7. Streichmasse nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteil b) Kollagen oder Gelatine enthält.

55

8. Streichmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteil (c) ein hochmolekulares Polyacrylat enthält.

9. Streichmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 100 Gewichtsteile Calciumcarbonat, 4 bis 20 Gewichtsteile eines Polyvinylpyrrolidons, 0,1 bis 1 Gewichtsteile eines Polyacrylats und soviel Wasser enthält, daß

EP 0 758 696 A2

der Feststoffgehalt der Streichmasse 45 bis 80 Gewichtsprozent beträgt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55