



Europäisches
Patentamt
European
Patent Office
Office européen
des brevets



(11)

EP 1 987 195 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
21.12.2011 Patentblatt 2011/51

(51) Int Cl.:
D21H 19/66 (2006.01) **D21H 21/52 (2006.01)**
B41M 5/52 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07711648.1**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2007/001582

(22) Anmeldetag: **23.02.2007**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2007/096180 (30.08.2007 Gazette 2007/35)

(54) ROHPAPIER UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

BASE PAPER AND PRODUCTION THEREOF

PAPIER DE BASE ET SON PROCEDE DE FABRICATION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**

- **MOHRING, Marc**
73577 Ruppertshofen (DE)
- **UNGERER, Armin**
74564 Crailsheim (DE)
- **WEIGL, Josef**
80999 München (DE)
- **WEIGL, Christian**
81247 München (DE)

(30) Priorität: **23.02.2006 DE 102006008982**

(74) Vertreter: **Dr. Weitzel & Partner**
Patentanwälte
Friedenstrasse 10
89522 Heidenheim (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.11.2008 Patentblatt 2008/45

(73) Patentinhaber: **J. Rettenmaier & Söhne GmbH + Co. KG**
73494 Rosenberg (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 1 582 551 **EP-A1- 0 499 578**
WO-A-2006/034837 **CN-A- 1 470 552**
CN-A- 1 709 913

(72) Erfinder:

- **SCHLOSSER, Harald**
73479 Ellwangen (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung einer wasserunlöslichen Mikrocellulose für Streichfarbendispersionen zur Beschichtung von Druckträger, insbesondere für Papier und Karton.

5 [0002] Grafische Papiere machen einen wichtigen Teil der Papierproduktion aus und nehmen hinsichtlich der Nutzung durch die Gesellschaft einen der vorderen Plätze ein: sie sind Übertragungsmedium für Information, Unterhaltung und Werbung. Ihre Entwicklung wird in großem Masse davon abhängen, ob sie sich durch optimale Leistungsmerkmale gegenüber anderen Kommunikations- und Werbemedien behaupten können.

10 [0003] Um eine gute Rentabilität zu erzielen, muss der Wert eines Produktes steigen, während gleichzeitig die Produktionskosten sinken. Diese teilweise gegensätzlichen Forderungen, wie zum Beispiel Qualitätssteigerung, Reduzierung der flächenbezogenen Masse bei zunehmenden Produktionsgeschwindigkeiten, lassen sich mit konventionellen Veredelungsmethoden nicht mehr, oder nur mit erhöhten Kosten, erfüllen.

15 [0004] Um wettbewerbsfähig zu bleiben; müssen die Papierhersteller die Kostenstruktur ihres gesamten Herstellungsprozesses immer wieder optimieren. Die größten Kostenfaktoren sind unschwer auszumachen: der Gesamt-Energieverbrauch und die Rohstoffkosten. Während die Energiekosten aber auch Rohstoffkosten wie Streichpigmente, Binder und sonstigen Additive in den letzten 2 Jahren erhebliche Kostenerhöhungen mit sich brachten, ist seit den 80iger Jahren ein stetiger Abwärtstrend bei den realen Papierpreisen zu registrieren.

20 [0005] Diese Entwicklungskosten fordern Kosteneinsparung bei der Papierherstellung mit spezialisierter Herstellungs-technologie, wenn möglich online ohne Gefahr von Störungen, die von maßgeschneiderten Streichfarben von hohem Feststoffgehalt bedient wird.

[0006] Um den Energieverbrauch wirklich zu senken, müssen sowohl Maschinentechnik als auch Steuerung und Rohstoffe in die Optimierung einbezogen werden.

[0007] Bei der Oberflächenbehandlung hat der Trend zum berührungsärmeren oder - freien Oberflächenauftrag die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens insgesamt verbessert.

25 Durch bessere Nutzung des vorhandenen chemischen Potentials sind ebenfalls noch erhebliche Einsparungen möglich.

[0008] Während in den Anfangszeiten der Papierstreichelei nur die optischen Qualitäten des gestrichenen und bedruckten Papiers von Wichtigkeit waren, kommt jetzt den Laufeigenschaften beim Streichprozess eine immer größer werdende Bedeutung zu. Um wirtschaftlich konkurrenzfähig zu bleiben, müssen die Erzeuger von gestrichenen Papieren und Kartons nicht nur ihre Einsatzstoff- und Formulierungskosten senken, sondern auch ihre Produktivität erheblich erhöhen. Der einfachste Weg zur Produktionserhöhung ist die Steigerung der Bahngeschwindigkeit, da dieser Schritt meist ohne große technologische Investitionen erfolgen kann. Daher ist es verständlich, dass die Bahngeschwindigkeit für die gestrichenen Massenpapiere (zum Beispiel für LWC-Rollenoffset und - Tiefdruck) heute- noch vor einigen Jahren unvorstellbare - 1700 m/min erreicht hat. Die technologische Entwicklung zur Erhöhung der Maschinengeschwindigkeit geht unvermindert weiter.

35 [0009] Um diesen technologischen Fortschritt zu begleiten, müssen Streichfarben ein sehr gutes Laufverhalten aufweisen. Nicht nur steigende Bahngeschwindigkeiten sondern auch höhere Feststoffgehalte und neuartige Pigmente mit rheologischen problematischer Teilchenmorphologie (zum Beispiel PCC) und höherem shape factor (zum Beispiel Talcum) gestalten das Laufverhalten äußerst schwierig und sind eine echte Herausforderung bei der Rezeptoptimierung.

40 [0010] Die gestiegenen Anforderungen an Produktivität und Prozessfähigkeit bei der Herstellung der gestrichenen Papiere und Kartons einerseits und an Qualität, Aussehen und Bedruckbarkeit des Endprodukts andererseits haben bewirkt, dass eine große Zahl von verschiedenen Additiven Eingang in die Papierherstellung gefunden hat, die jedoch in manchen Bereichen den Anforderungen nicht mehr im vollen Umfang gerecht werden.

45 [0011] So zeigen zum Beispiel bisher bewährte Cobinder und Verdicker wie wasserlösliche Stärke und CMC bei höheren Schereinwirkungen beziehungsweise Bahngeschwindigkeiten und die bei der Online-Fahrweise bedingten höheren Temperatur der Streichfarbe unzureichende Wasserretention, was zu erheblichen Lauf- und Qualitätsproblemen führt wie übermäßiges Wegschlagen des Wassers und damit verstärkte Penetration von Bindern, Cobindern und sonstigen Additiven, Schwächung des Fasergefüges, Absacken der Streichfarbe, drastische Änderung der Rheologie, Strichgewichtsschwankungen, Anstieg des Feststoffgehaltes in Streichfarbenkreislauf, erhöhte Schaberdrücke beim Blade-Streichen, abnahme des Strichvolumens und ungleichmäßige Bindemittelverteilung (Mottling im Offsetdruck).

50 [0012] Wird die Wasserretention durch erhöhte Mengen CMC oder synthetische Verdicker angehoben, muss durch den starken Viskositätsanstieg der Feststoffgehalt mit all seinen nachteiligen Folgen reduziert werden.

[0013] Der Weißgrad beziehungsweise die Helligkeit der Papiere ist ein wesentlicher technischer Parameter des Endproduktes und mehr denn je ein sehr kräftiger Marketinginstrument.

[0014] Um höchste Weißgrade sowie Helligkeit zu erzielen, werden heute verstärkt optische Aufheller eingesetzt.

55 [0015] Aufheller müssen bekanntlich an geeignete Trägermaterialien (Carrier, wie zum Beispiel PVA, CMC) gebunden werden, die jedoch wegen eines möglichen Viskositätsanstieg mit eventueller Feststoffgehaltsreduzierung nur im begrenzten Umfang eingesetzt werden können. In der Praxis kann deshalb - vor allem bei hohen Aufhellermengen - nicht mehr das optimale Aufheller/Carrier-Verhältnis eingestellt werden, was zu einer schlechteren Aufhellerwirkung und zu

einer Vergrauung, einer schlechteren Lichtechnik und verstärkten Ausbluten führt. Mit einer speziell für Streichfarben hergestellten Mikrocellulose mit enger Teilchenverteilung ergeben sich auch bei hohen Bahngeschwindigkeiten und hohen Temperaturen sehr gute Wasserretentionswerte bei gleichzeitig höheren Feststoffgehalten der Streichfarbe. Neben der Eigenwasserretention der Mikrocellulose kommt es durch Mikrocelluloseteilchen zu einer Barriereforschicht beziehungsweise schnellen Immobilisierung der Streichfarbe an der Rohpapiergrenzfläche, was ein zu schnelles Wegschlagen des Wassers sowie Binder, Cobinder und sonstigen Additiven verhindert.

[0016] Das bedeutet neben einer Verbesserung der Laufeigenschaften auch bei hohen Bahngeschwindigkeiten und auch bei hohen Temperaturen (Online-Fahrweise) durch eine geringere Penetration von Wasser, Binder und sonstigen Additiven - bedingt durch den höheren Feststoffgehalt sowie Barriereforschung der Mikrocellulose auch eine Einsparung von Bindern und sonstigen Additiven bei gleichzeitiger Glanz- und Glättesteigerung.

[0017] Besonders muss hierbei die Einsparung der Trocknungsenergie durch die höheren Feststoffgehalte hervorgehoben werden.

[0018] Bei hohen Aufhellerdosierungen lassen sich durch Teilersatz von PVA durch Mikrocellulose ohne Feststoffgehaltsreduzierung durch Optimierung des Aufheller-Carrierverhältnisses bessere Aufhellerwirkung, Lichtechniken mit ausgezeichneter Ausblutechtheit erzielen.

[0019] Ferner wird die Herstellung hochqualitativer, kostengünstiger Inkjet-Papiere mit kationisierter Mikrocellulose ohne und mit Pigment beschrieben.

In Gegensatz zu den wasserlöslichen Cobindern ergeben bei der Streichfarbenrückführung beziehungsweise Ausschussverarbeitung die wasserunlösliche Mikrocellulose keine Kreislauf - und Abwasserbelastung durch CSB.

Stand der Technik

[0020] Für die "Runability" einer Streichfarbe sind Feststoffgehalt, Viskosität und Wasserretention die wichtigsten Steuergrößen, die vorwiegend durch Cobinder und Verdicker reguliert werden. Die Abstimmung dieser Streichfarbenkriterien auf das jeweilige Auftragsverfahren, Basispapier und die Arbeitsgeschwindigkeiten ist eine notwendige Maßnahme zur Erzielung guter Laufeigenschaften und optimaler Striche.

[0021] Die Hauptfunktion der Cobinder und Verdicker besteht darin, dass sie der Streichfarbe die erwünschte Viskosität und das nötige Wasserrückhaltevermögen auch bei höherer Temperatur (Online-Fahrweise) und höheren Scherbeanspruchungen das heißt höheren Produktionsgeschwindigkeiten verleihen.

[0022] Schon ab dem ersten Kontakt mit der mehr oder weniger saugfähigen Oberfläche des Papiers beziehungsweise Kartons verliert die Streichfarbe erhebliche Mengen an Wasser durch Kapillardruck des Substrats. Die Wasserabgabe wird zusätzlich verstärkt durch Dnickverhältnisse, die sowohl bei der Auftragswalze als auch unter dem Rakel herrschen. Dem muss durch Cobinder und Verdicker entsprechend entgegengewirkt werden.

[0023] Bei dem PTS-Seminar 2006 in München Herstellung und Beurteilung von Streichfarben" Manuskrift SK 659 2006 wird über die Herstellung und Beurteilung von Streichfarben ausführlich berichtet wobei sich der Beitrag von H. Hanciogullari explizit mit Additiven zur gezielten Beeinflussung von Lauf- und Qualitätseigenschaften befasst.

[0024] Man kann Cobinder und Verdicker grob in "natürliche" und "synthetische" Produkte einteilen. Bei den sogenannten natürlichen Produkten (das heißt auf natürlicher Rohstoffbasis) unterscheidet man zwischen Proteinen und Polysacchariden.

[0025] Casein (aus Kuhmilch) und Soja-Protein (aus Samen der Sojapflanze) gehören zu den Proteinen, während Stärke (oxidativ beziehungsweise enzymatisch abgebauten Stärken unterschiedlicher Herkunft), Carboxymethylcellulose (=CMC) Hydroxyethylcellulose (=HEC) Alginate (aus bestimmten Meeresalgen) zu den Polysacchariden gezählt werden. Sowohl CMC als auch HEC werden durch chemische Derivatisierung der Cellulose gewonnen. Die meisten natürlichen Produkte werden in Pulver- oder Granulatform geliefert. Oft müssen diese Produkte in separaten Vorbereitungsschritten zunächst aufgelöst und erst danach zu der Streichfarbe zudosiert werden.

[0026] Stärke, Soja-Protein und Casein fanden in der Anfangsphase der Papierstreichelei als Bindemittel Verwendung. Diese Produkte zeichneten sich dadurch aus, dass neben ihrer Bindekraft für die Pigmente auch die nötige Verdickungswirkung und Wasserretention verfügten. Auf Grund dieser Eigenschaften werden Protein und insbesondere Stärke heute noch neben den moderneren synthetischen Bindemitteln als Cobinder eingesetzt.

[0027] Die synthetischen Produkte beinhalten Polyvinylalkohol (=PVOH), Acrylatcopolymeren und assoziative Verdicker. Polyvinylalkohol wird durch Polymerisation von Vinylacetat mit anschließender Hydrolyse hergestellt. Acrylatcopolymeren werden durch Polymerisation von geeigneten Monomeren wie Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren Ester, Acrylnitril, Vinylacetat usw. produziert. Die sogenannten "Assoziativ-Verdicker" sind hydrophob modifizierte Acrylatcopolymeren mit einigen ausgeprägten Eigenschaften.

[0028] Die Hauptfunktion dieser Produkte besteht darin, dass sie der Streichfarbe die erwünschte Viskosität und das nötige Wasserrückhaltevermögen verleihen. Um diese Effekte zu zeigen, muss ein Cobinder beziehungsweise Verdicker eine starke Wechselwirkung mit Wassermolekülen (für Wasserretention) und anderen Rezeptbestandteilen, insbesondere mit Pigmenten (für Verdickungswirkung) aufweisen. Man erwartet außerdem eine ausgeprägte Strukturviskosität

(= Pseudoplatizität) im rheologischen Verhalten. Erst die Kombination dieser Faktoren ergibt eine gute Ausgangsbasis für gute Laufeigenschaften. Unabhängig davon, in welcher Form und auf welcher chemischen Basis diese Produkte zur Verfügung stehen, müssen sie einige Hauptanforderungen erfüllen, um überhaupt als Cobinder beziehungsweise Verdicker eingesetzt werden.

5 [0029] Die Hauptanforderungen und Hauptfunktionen an Verdicker sind:

Wechselwirkung mit Wasser: Wasserretention

- Vermeidung übermäßiges Wegschlagen des Wassers (Penetration wasserlösliche Binder, Cobinder und Additive)
- keine Schwächung des Fasergefüges
Das Papiergefüge wird durch die aufgenommene Wassermenge schwächer, die Papierbahn kann dann unter Zugbeanspruchung leicht reißen.
- Keine drastische Änderung der Rheologie zunehmender Feststoffgehalte und zunehmende Viskositäten bei niedriger Wasserretention führen zu dilatanten Fließverhalten und somit zu Rakestreifen, Bartbildung am Blade etc.
- Kein Anstieg des Feststoffgehaltes im Streichfarbenkreislauf
Der Feststoffgehalt der Streichfarbe im Kreislauf erhöht sich innerhalb weniger Stunden, da übermäßige Wasserabgabe an das Papier auch eine Verarmung an wasserlöslichen Polymere in der Streichfarbe bedeutet. Insbesondere bei Vorstrichen ist dieses Phänomen oft anzutreffen. Außerdem kommt es zu einer Bindemittelverarmung, was zu Verdruckbarkeitsproblemen führen kann. Mit der Erhöhung des Feststoffgehaltes der Streichfarbe wird ein konstanter Strichauftrag immer schwieriger; oft muss man den Blade-Druck erhöhen, um das Strichgewicht zu halten.

25 Wechselwirkung mit Pigmenten: Verdickungswirkung

[0030] Die Wechselwirkung mit Wasser ist nicht nur für Wasserretention unerlässlich, sondern beeinflusst darüber hinaus die Viskosität in der Wasserphase erheblich. Neben den hydrodynamischen Effekt gibt es noch einige andere Möglichkeiten, die Mobilität der Wasserphase zu begrenzen.

30 [0031] Sowohl hohes Molekulargewicht als auch höhere Strukturordnung erhöhen das hydrodynamische Volumen der gelösten Polymeren erheblich.

[0032] Gestreckte, steife Polymerketten setzen die Mobilität der Wasserphase ebenso herab wie die leichte Vernetzung dieser Polymeren untereinander. Das Maximum der inneren "Vernetzung" erreicht man schließlich mit den assoziativen Wechselwirkungen durch hydrophobe Seitenketten. Atmen diesen Effekten ist gemeinsam, dass sie durch Mobilitätssenkung infolge der intra- und intermolekularen Vernetzung sowie der Volumenzunahme die Viskosität in der Wasserphase erhöhen.

35 [0033] Verdicker sollen bevorzugt folgende Funktionen aufweisen:

- Keine Migration des Verdickers im Rohpapier
- Leichte Strukturbildung
- Prozessfähigkeit

40 [0034] Zur Entfaltung ihrer Verdickerwirkung müssen die Hydrokolloide in gelöste Form vorliegen.

[0035] Während man die meisten natürlichen Produkte durch Erhitzen und Kochen in eine wässrige Lösung bringen muss, basiert der Auflösungsvorgang der Acrylat-Copolymeren auf den in der Streichfarbe vorhandenen Alkali-Ionen.

45 [0036] Strukturviskoses, rheologisches Verhalten: Niedrige high Shear-Viskosität.

[0037] Eine exakt eingestellte und ausreichende Wasserretention sind noch keine Garantie für gute Laufeigenschaften. Die Streichfarbe muss darüber hinaus eine insgesamt günstige Rheologie aufweisen. Insbesondere die modernen Streichprozesse mit hohen Feststoffgehalten und Bahngeschwindigkeiten erfordern eine ausgeprägte Strukturviskosität, das heißt abnehmende Viskosität bei höheren Scherraten.

50 [0038] Folgende Funktionen sollen durch niedrige high-shear-Viskositäten erzielt werden:

- Gute Laufeigenschaften bei hohen Bahngeschwindigkeiten
- Niedriger Blade-Druck
- Leichte Kontrolle des Strichgewicht.

55 [0039] Bei hohen Feststoffgehalten kann die geringste Erhöhung des Feststoffgehaltes bei unzureichender Wasserretention zu einer ausgeprägten Dilatanz bei der gleichen Streichfarbenformulierung führen.

- [0040] Da beim Kartonstreichen der warme Rohkarton sehr saugfähig ist und die Streichfarbe im Dauerkontakt mit dem warmen Karton bis auf 60 °C erwärmt wird, benötigt man eine sehr hohe Wasserretention um eine gute Strichqualität zu gewährleisten, Stärke aber auch CMC erfüllen bei den hohen Temperaturen und Scherung diese Vorgabe nur bedingt. Der Einfluss von Stärke auf die Wasserretention bei solchen Bedingungen wird oft überschätzt und so wird der Anstieg des Feststoffgehaltes im Streichfarbenkreislauf während der Produktion von 5 - 7 % als normal und unvermeidlich angesehen. Die Folge davon ist eine verstärkte Penetration von Binder und sonstigen Additiven (Verarmung an Binder und Additive in der Streichfarbe) Schlechtes Coating-Holdout, Matt- und Glanzstellen durch ungleichmäßige Bindemittelverteilung sowie Mottling im Offsetdruck.
- [0041] Mit der Zugabe von synthetischen Verdickern lassen sich die Bedingungen etwas verbessern, die jedoch wegen der starken Zunahme der Viskosität begrenzt sind.
- [0042] Bisherige Erfahrungen haben gezeigt, dass CMC bei niedrigen Streichgeschwindigkeiten und niedrigen Temperaturen die Runability verbessert (starke statische Wasserretention) jedoch mit zunehmender Scherung beziehungsweise Streichgeschwindigkeit und Temperatur was heute vielfach bei der Online-Fahrweise mit der Filmpresse stand der Technik ist, an Wirksamkeit verliert und vielfach so gar zu Problemen führen kann.
- [0043] Die schlechte dynamische Wasserretention sowie die kolloidalen Wechselwirkungen von CMC mit den Pigmenten führt zu den beschriebenen Problemen beim Streichen.
- [0044] Außerdem ergeben größere Mengen CMC neben der Wasserretention einen zu starken Viskositätsanstieg der unter Umständen Feststoffgehaltsemiedrigung erfordert.
- [0045] Unter den unterschiedlichsten Streichfarben-Additiven nehmen diejenigen zur gezielten Verbesserung der Oberflächeneigenschaften der gestrichenen Erzeugnisse eine besondere Stellung ein, denn sie beeinflussen genau die Charakteristika der Papiere und Kartons, die zur Wertstellung bei den Druckereien und schlieflich bei den Endverbrauchern eine sehr gewichtige Rolle spielen. Weißgrad, Helligkeit, Glätte und Glanz gehören zu optischen Eigenschaften, die vom Menschen unmittelbar über Sinnesorgane wahrgenommen werden. Der Trend zu hochweißen Papieren hält besonders in Europa und zunehmend auch in Südostasien unvermindert an.
- [0046] Um höchste Weißgrade sowie Helligkeit bei einer Verschiebung des Farbtons zuverlässig und ökonomisch zu erzielen, sind optische Aufheller heute nicht mehr wegzudenken.
- [0047] Die Weißgrad erhöhende Wirkung der hierfür meist eingesetzten Derivate der Diaminostilbendisulfonsäuren beruht auf deren Fähigkeit, Licht aus dem nicht sichtbaren ultravioletten Bereich des Tageslicht (350nm) zu adsorbieren und bei höheren Wellenlängen (440 nm) zu emittieren beziehungsweise fluoreszieren.
- [0048] Der Weißgrad wird auch durch die Verschiebung des Farbtons von gelb- nach blaustrichig erhöht. Zusätzlich wird dabei auch die Helligkeit des Papiers gesteigert.
- [0049] Die aufhellende Wirkung tritt jedoch nur dann ein, wenn der optische Aufheller auf einem geeigneten Trägermaterial oder Carrier fixiert wird beziehungsweise "aufziehen" kann.
- [0050] Die wichtigsten Cobinder, die neben anderen Eigenschaften vor allem eine "Carrier"-Funktion erfüllen sind Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose (CMC), Polyäthylenglykol (PEG), Polyvinylpyrrolidon (PVP) Stärke, Casein, MF-Harze und Styrol-Acrylat-Copolymere.
- [0051] Es gibt einige Faktoren, die die optischen Aufheller in ihrer Wirkung stark beeinträchtigen können. Einerseits können diese wasserlöslichen Produkte mit dem Wasser in das Rohpapier migrieren, wo sie von den UV-Strahlen kaum noch erreicht werden können. Andererseits können sich die Moleküle des optischen Aufhellers aneinander anlagern und sich gegenseitig "quetschen", das heißt unwirksam machen. Diese Aufheller-Agglomerate können selbst den Farbton nach grün verschieben (Vergrauung / Vergrünung).
- [0052] Bei den derzeitigen Trend der verstärkten hohen Zugabemengen von optischen Aufheller ohne entsprechende notwendige Carrier-Anteile - wegen Viskositätsanstieg beziehungsweise Feststoffgehaltsemiedrigung - kommt es zu Vergrauungs- und Vergrünungserscheinungen, verminderter Lichtechnik und zunehmender Ausblutverhalten.
- [0053] Aus der EP 0 499 578 B1 wird eine mikrokristalline Cellulose mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 1 bis 100 µm für die Aufhellerverbesserung von optischen Aufhellern vorgeschlagen.
- [0054] Dieser Vorschlag scheiterte in der Praxis vor allem an den groben Faserteilen, die zu Verarbeitungsproblemen führten.
- [0055] Ferner werden in der Literatur und Patentschriften Mehrzweckschrift- und Druckpapiere beschrieben, die zum Kopieren verwendet und/oder mittels Offset- und Inkjet Druckverfahren bedruckt werden.
- [0056] Es wird erwartet, dass der Bedarf an Inkjet-Druckpapieren ansteigt. Entsprechend wird auch dies für den Einsatz von Laserdruckern und Kopiergeräten erwartet
- [0057] Die Qualitätsansprüche an Inkjet-Papieren nimmt weiter zu, gleichzeitig werden jedoch Kostensenkungen erwartet.
- [0058] Aus EP 0 710 742 A2 ist eine Streichfarbe für einen Druckträger nach dem Tintenstrahl-Druckverfahren bekannt, die im wesentlichen dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Dreischichtsilikat durch saure Aktivierung eines Alkali- oder Erdalkalismekts oder durch Einbau von Metalloxid-Brücken in dessen Schichtstruktur modifiziert ist und etwa 10 - 50 Gew. Teile, vorzugsweise 20 bis 25 Gew.-Teile Bindemittel und sonstige Additive enthält.

[0059] Aus der US-A-4792487 ist eine Streichfarbe für einen Druckträger nach dem Tintenstrahl-Druckverfahren bekannt, die im wesentlichen aus einem Montmorillonit mit einem hohen Quellvermögen besteht und die gegebenenfalls ein Pigment mit einer hohen Oberfläche, wie synthetische Kieseläsäure oder Calciumcarbonat, und ein wasserunlösliches Bindemittel enthält. Durch die hohe Mikrokapillarität beziehungsweise spezifische Oberfläche der Pigmentteilchen wird eine ausgezeichnete Inkjet-Bedruckbarkeit bei farbigen Ausdrucken mit guter Farbbrillanz, optischer Dichte der Farben und Punktschärfe erzielt. Diese Papiere zeichnen sich außerdem durch eine schnelle Farbtrocknung und höhere Wasserbeständigkeit aus.

[0060] Die sauren anionischen, wasserlöslichen Tinten werden dabei von Inkjet bevorzugt an kationischen Grenzflächen durch eine schnelle Adsorption verankert. Zusätzlich unterstützt die hohe Kapillarität der Pigmente das Separieren von Farbstoffen und Flüssigkeit durch Chromatografieeffekt. Die größeren Farbstoffmoleküle bleiben an der Pigmentoberfläche, während kleinere Moleküle, vor allem Wasser und Additive, durch die Kapillarkräfte in das Innere der Pigmente gezogen werden. Dies setzt eine hohe Mikrokapillarität mit definiertem Porenradius und/oder verbesserte Wasserbeständigkeit voraus.

Aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche von den heute verwendeten, sehr teuren Silikaten ist ihr Bindemittelbedarf sehr hoch (bis 30 - 40 Teile Binder). Bindemittel wiederum sind ebenfalls teuer und belegen ihrerseits einen großen Teil der Oberfläche, so dass die aktive Oberfläche verringert wird.

[0061] Die Herstellung von kationischen Streichfarben wird in EP 0 307 795 A2 beschrieben.

Aufgabenstellung

[0062] Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine Streichfarbendispersion für das Streichen von Papier und Karton herzustellen, die vor allem bei hohen Maschinengeschwindigkeiten und hohen Temperaturen die Laufeigenschaften verbessert neben Kostenvorteilen wie Bindemittel- und Energieeinsparung auch qualitative Verbesserungen im Hinblick der Glanzentwicklung und Bedruckbarkeitsverbesserung ermöglicht.

Ferner werden mit kationisierter Mikrocellulose mit und ohne Pigmente ohne Bindemittel kostengünstige Inkjetpapiere mit hohen Qualitätsansprüchen beschrieben.

[0063] Erfindungsgemäß enthält eine Streichfarbendispersion zum Streichen von Papier und Karton eine für den Streichprozess speziell entwickelte Mikrocellulose mit enger Teilchenverteilung und einem mittleren Teilchendurchmesser (d 50 %) von ca. sowie einer schwach anionische Grenzflächenladung (Zeta-Potentiale von -17 bis -20mV)

[0064] Die hohe Wasserretention auch bei Schereinwirkung und zunehmenden Temperaturen wirkt bedingt durch die physikalischen Eigenschaften des wasserunlöslichen globularen wasseraffinen "organischen Streichpigments" mit enger Teilchengrößenverteilung den beschriebenen Penetrationsvorgängen in das Rohpapier und dem Migrationsvorgang bei der Trocknung mit den beschriebenen Nachteilen entgegen, während wasserlösliche Cobinder wie Stärke, CMC, PVA etc. mit dem Wasser in das Rohpapier beziehungsweise Karton penetriert.

[0065] Neben der hohen Eigenwasserretention der Mikrocellulose kommt es durch die wasseraffinen Mikrocelluloseteilchen zu einer Barriereforschicht beziehungsweise schnellen Immobilisierung der Streichfarbe an der Rohpapiergrenzfläche, was ein zu schnelles Wegschlagen des Wassers sowie Binder und sonstigen Additive verhindert. Wie alle Hydrokolloide bindet die Mikrocellulose erhebliche Mengen Wassermoleküle an ihre Grenzfläche, so dass ihr Durchmesser und Volumen zunimmt und sie mehr Platz in der wässrigen Phase der Streichfarbe beanspruchen.

[0066] Die beschriebenen Vorgänge erklären auch die tendenzmäßig niedrigen Wasserretentionswerte bei Labormethoden (statische Wasserretention).

[0067] Aus den Untersuchungen geht hervor, dass sowohl die Viskosität bei niedrigen Scherraten (Low Shear) als auch bei höheren Scherraten (High Shear) mit Mikrocellulose im Vergleich zu Stärke und CMC in der Streichfarbe abnimmt. Die Untersuchungen zeigen weiter eine niedrigere dynamische Viskosität als bei Formulierungen mit Stärke und CMC.

[0068] Die oszillatorische Messung ermöglicht es zwischen elastischen und plastischem Fließverhalten zu unterscheiden. Die Belastung-auf die Streichfarbe wird durch die oben genannte Steigerung der Auslenkungsamplitude vergrößert. Dadurch werden die Partikel gegeneinander bewegt.

[0069] Die so erzeugte, sinusförmige Vorgabe der Schubspannung bewirkt ein phasenverschobenes Antwortsignal. Ein vollelastisches System zeigt einen Verschiebungswinkel von 0 °; ein vollplastisches System einer Phasenverschiebung von 90 °.

[0070] Niedrige Werte von G' entsprechen einer hohen Mobilität mit erheblich verringerten Kräften zwischen den Partikeln. Je niedriger der Wert von G', desto höher die Nasspackungsdichte und desto schneller die Bildung der initialen Sedimentschicht, die die Penetration von Binder und Feinstoffen in das Substrat verhindert.

[0071] Das niedrige Speichermodul G' entspricht den bisherigen Erfahrungen das heißt durch eine schnelle Immobilisierung und Barriereforschung der wasserunlöslichen Mikrocellulose an der Papier - und Kartongrenzfläche wird sowohl ein Absacken der Streichfarbe durch sterische Hinderung als auch ein verstärktes Penetrieren von Bindern und sonstigen Additiven verhindert. Je niedriger der Wert von G', desto höher die Mikrocellulosepackungsdichte und umso schneller

die Bildung der Sediment- beziehungsweise Barrièreschicht, die die genannten negativen Penetrationsvorgänge verhindern.

[0072] Die restliche Streichfarbe über der Barrièreschicht bleibt dagegen mobil, d. h. sie lässt sich gut egalisieren.

5 [0073] Beim Streichen mit hoher Geschwindigkeit (Blade-Streichen) entstehen vor der Bladekante hohe Druckgradienten. Die Sperrgeometrie des Blade muss daher so eingestellt werden, dass die hydraulische Einpressung der Streichfarbe in das Rohpapier minimiert und übermäßige Wirbelbildung vermieden wird.

[0074] Während sich polymere Zusätze einschließlich Bindemittel auf Stärkebasis nachteilig auswirken, wirkt sich Mikrocellulose durch den beschriebenen Wirkungsmechanismus auch bei äußerst kurzen Einwirkungen von Druckimpulsen positiv auf den beschriebenen Vorgang aus.

10 [0075] Für die künftige Entwicklung des Blade-Streichens bei hohen Geschwindigkeiten ergeben sich daraus zwangsläufig Folgerungen zur Verwendung von Rezepturen mit entsprechenden Pigmenten und Pigmentkombinationen beziehungsweise Produkten wie Mikrocellulose die in der Lage sind, der Entwässerung unter Druck zu widerstehen.

[0076] Daraus ergeben sich folgende Vorteile der Laufeigenschaften:

15 Verringerung des Schaberdruckes (geringes Absacken beziehungsweise Eindrücken der Streichfarbe in die Unebenheiten des Rohpapiers, Verringerung des Durchschlagens der Streichfarbe, geringere Strichgewichtsschwankungen und des Blade-Verschleißes)

20 Verringerung der Wasserabgabe an das Streichrohpapier (geringere Schwächung des Fasergefüges beziehungsweise der Festigkeit, Faserquellung und Fibre Liftung)

25 Vermeidung von starken Viskositätserhöhungen beziehungsweise Feststoffgehaltszunahmen durch Wasserverlust bei der Rezirkulation der Streichfarbe (Dilatanzneigung, Rakelstreifen, Bartbildung beziehungsweise Schaberüberkochen).

25 [0077] Daneben wird durch die Verringerung der Penetrationsvorgänge eine Einsparung an Binder und sonstigen Additiven erzielt.

[0078] Wie bereits erwähnt, nimmt sowohl die Viskosität bei niedrigen Scherraten (Low Shear) als auch bei höheren Scherraten (High-Shear) mit Mikrocellulose im Vergleich zu CMC, Stärke und PVA ab.

30 [0079] Die erwähnten Penetrationsvorgänge werden bei Ersatz oder Teilersatz von Stärke, CMC und PVA durch Mikrocellulose durch die sich daraus ergebenen höheren Feststoffgehalte zusätzlich entsprechend verringert.

[0080] Durch die Möglichkeit den Feststoffgehalt mit Mikrocellulose anzuheben, ergeben sich qualitative und wirtschaftliche Vorteile wie Bindemitteleinsparung, Verbesserung der Wirkung von Additiven wie Cobinder, Vernetzer, optische Aufheller oder deren Einsparung, Glätte- und Glanzerhöhung, Verbesserung des Wegschlagverhaltens der Druckfarbe, geringere Mottlingneigung und vor allem Einsparung von Trocknungsenergie.

35 [0081] Bevorzugt werden bekanntlich zur Oberflächenleimung Stärkeprodukte eingesetzt. Mit zusätzlichen Additiven werden bestimmte Effekte angestrebt. So kann durch Kombination mit Mikrocellulose die filmbildende Wirkung der Stärke durch Verringerung der Eindringtiefe wirksam verbessert beziehungsweise eine Einsparung der Stärke erzielt werden.

40 [0082] Gegenüber CMC, das bisher als Regulator für die Eindringtiefe von Stärkeleimpressenformulierungen verwendet wurde, zeigt die Mikrocellulose auch bei höheren Temperaturen eine gute Wasserretention und bewirkt zusätzlich durch die sterische Hinderung der wasserunlöslichen Teilchen eine Barriere an der Papiergrenzfläche, die ein verstärktes Eindringen der Stärke in das Rohpapier verhindert beziehungsweise entsprechend steuert.

45 [0083] Auf Grund des hohen Wirkungsgrades hat sich das beidseitige "Online" Filmoressen-Streichen bei neuen Produktionsanlagen durchgesetzt. Dabei zeigte sich, dass bei höheren Geschwindigkeiten verstärkt Prozessprobleme wie zum Beispiel zu hoher Rakelanpressdruck, Spritzen und Bartbildung am Rakel, Farbspritzer, Nebeln beziehungsweise "Misting" und Orangenschaleneffekt je nach Rohpapierbeschaffenheit, Streichfarbe, neigenschaften und Auftragsbedingungen mehr oder weniger stark auftreten können.

Mit Mikrocellulose konnte bei 1700 m/min problemlos das heißt ohne Spritzen oder Nebeln Pilotversuche durchgeführt werden.

50 [0084] Darüber hinaus weist Mikrocellulose eine sehr hohe Substantivität für optische Aufheller (Carrierwirkung), sehr gute Wasserfestigkeit sowie eine Verbesserung der Abriebfestigkeit (Scheuerfestigkeit) auf.

[0085] PVA ist wegen seiner ausgezeichneten Carrierwirkung für optische Aufheller einer der meist verwendeten Carrier in der Papierindustrie, der allein oder in Kombination mit CMC eingesetzt wird. Allerdings ist ein optimales Verhältnis zwischen Aufheller und Trägermaterial (Carrier) eine Voraussetzung für den effizienten Einsatz von optischen Aufhellern. Durch den zunehmenden Trend zu höheren Papierweißgraden kommt es mehr und mehr zu höheren Zugabemengen von optischen Aufhellern, verbunden mit hohen Carriereinsatzmengen, was zu sehr starken Viskositäts erhöhungen in der Streichfarbe führt. Dem wird derzeit durch Verdünnen mit Wasser (Feststoffgehaltserniedrigung)

entgegengewirkt oder vielfach zu geringe Carriermengen in Relation zum optischen Aufheller zugegeben um die Viskositätsanstiege zu vermeiden, was allerdings zu einer unzureichenden Ausnutzung des Aufhellerpotentials, mangelnder Lichtechnik und Ausblutechtheit führt.

[0086] Wennleich die Mikrozellulose kein vollkommen gleichwertiger Ersatz von PVA ist, lassen sich dennoch sehr hohe Carriermengen und Aufhellermengen ohne Viskositätsefhöhung oder Verdünnung der Streichfarbe durch den kombinierten Einsatz von PVA und Mikrozellulose mit den Vorteilen einer hohen Lichtechnik, einer hohen Aufhellerwirkung und vor allem einer hohen Ausblutechtheit umsetzen, da die wasserunlösliche Mikrozellulose aus sterischen Gründen die Penetrations- und Migrationsvorgänge, die zum Ausbluten führen nicht mitmachen kann.

[0087] Bekanntlich erzielen die nicht an einen Carrier gebundenen freien optischen Aufheller die schlechtesten Lichtechniken. Wird bei einer Carrierkombination PVA und CMC das CMC durch Mikrozellulose ersetzt, so kommt es wegen der geringeren Penetration des Aufhellers in das Rohpapier (Barrierefunktion, höherer Feststoffgehalt) zu einer Verbesserung der Aufhellerwirkung. Bei gestrichenen Digitaldruckpapieren (zum Beispiel Farblaserdruktpapieren) kommt es vielfach zu mangelnder Tonerübertragung beziehungsweise Tonerhaftung. Mit Mikrocellulose zeigte sich bei entsprechenden Satinagebedingungen eine deutliche Verbesserung der Tonerhaftung.

[0088] Bei Offsetpapieren werden mit Mikrozellulose im Vergleich zu CMC oder Stärke eine offene Strichstruktur beziehungsweise ein schnelleres und gleichmäßigeres Wegschlagen der Druckfarbe erzielt. Die gleichmäßige und geringere Bindemittelmigration an die Strichoberfläche ergibt ein gleichmäßigeres Druckbild' beziehungsweise geringeres Mottling. Im Tiefdruck wurde keinerlei Beeinträchtigung der Bedruckbarkeit festgestellt, während sich Stärke und CMC in Form von Missing Dots (fehlenden Rasterpunkten) negativ auswirken.

[0089] Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung einer kationischen Mikrozellulosedispersion, die bevorzugt für Spezialpapiere wie Inkjetpapiere zur Anwendung kommt.

[0090] Im allgemeinen wird das Verfahren der Kationisierung so durchgeführt, dass man die anionische Mikrozellulose in einem wässrigen Medium vorlegt und diesem Medium unter Röhren ein oder mehrere kationische Additive je nach gewünschter Ladungsdichte zugibt. Es ergeben sich je nach verwendetem Polymer und Zugabemenge ein Zetapotential von + 5 mV bis + 90 mV. Die kationschen oder kationisierten wasserlöslichen Polymere sind im allgemeinen dadurch gekennzeichnet, dass sie in der Hauptkette und/oder in den Seitenketten quaternäre Stickstoffatome enthalten. Beispiele für derartige Verbindungen sind polymere Diallylverbindungen, Melamin-Formaldehydharze, Epichlorhydrinharze, Dicyandiamidharze, quartäre Acrylate sowie anorganische Polymere wie Polyaluminiumhydroxychlorid (PAC), kationisch modifizierte Polyacrylamide (PAA), Polyamidamine (PAAM), Polyamine (PA) und Polyethylenimin (PEI). Besonders hat sich hierbei Poly-(Diallyldimethylammoniumchlorid) (Poly-DADMAC) bewährt, das vorzugsweise ein Molekulargewicht von 60.00 bis 120.000 aufweist.

[0091] Die so hergestellte kationische Mikrozellulose kann in der vorliegenden Form auf das Rohpapier aufgetragen werden oder in Mischung mit verschiedenen Pigmenten ohne Binderzugabe wie zum Beispiel Kaolin, GCC, PCC, gefällten Silikaten, Bentoniten oder andern Pigmenten aufgetragen werden. Bezogen auf Pigment werden bei der Herstellung von konventionellen anionischen Streichfarben gemäß der Untersuchungen 0,05 bis 3 Teile, bevorzugt zwischen 0,1 bis 1,0 Teile Mikrozellulose trocken auf trocken (otro) gerechnet zur Streichfarbe zudosiert. Bei kationischen Formulierungen können bis zu 100 Teile der kationischen Mikrozellulose zum Einsatz kommen. Der Wirkstoffgehalt kann individuell nach Kundenwunsch eingestellt werden und liegt bei den Anwendungsbeispielen bei 10% Trockensubstanz. Als Streichpigmente kommen handelsübliche Pigmente und deren Mischungen wie zum Beispiel Kaolin, gemahlenes Calciumcarbonat (GCC), präzipitiertes Calciumkarbonat (PCC), Talkum, gefällte Silikate, Titandioxid und Aluminiumhydroxide zum Einsatz. Sowohl die Basisbinder als auch die Spezialbindner sind Polymerdispersionen (Hersteller zum Beispiel BASF AG oder Dow Chemical), die auf dem Markt mit den verschiedensten Produkteigenschaften anzutreffen sind. Man findet Kombinationen und Mischpolymerisate, die mit sehr unterschiedlichen Ausgangsstoffen (Monomeren) hergestellt wurden (zum Beispiel Butadienstyrol, Acrylsäureesterstyrol, Acrylsäureestervinylacetat etc.). Als Cobinder können die in der Patentschrift beschriebenen Produkte zum Einsatz kommen. Als optische Aufheller eignen sich Derivate der Diaminostilbensulfonsäuren, die bevorzugt in der Papierindustrie eingesetzt werden. Es kommen sowohl Disulfo-, Tetrasulfo-oder Hexasulfoaufheller zum Einsatz (Hersteller Clariant AG, Bayer oder Ciba Geigy). Als Vernetzer werden bevorzugt modifizierte Glyoxalprodukte, Epoxyharze, Hamstoff- und Melaminformaldehyd Harze sowie Zirkoniumderivate verwendet. Als klassische Verlaufmittel (Lubricant) kommen vorwiegend Dispersionen von Calciumstearaten, Ammoniumstearaten, Wachsemulsionen und PEG zur Anwendung.

[0092] Als Basispapier eignet sich holzfreies, holzhaltiges und bis zu 100 % Altpapier enthaltenes Streichrohpapier beziehungsweise -karton. Der Druckträger besitzt eine flächenbezogene Masse zwischen 30 g/m² otro und 350 g/m² otro. Der Auftrag der Streichfarbendispersion erfolgt gemäß der vorliegenden Erfindung innerhalb (online) und/oder außerhalb (offline) der Papiermaschine. Als Auftragseinrichtungen werden die aus dem Stand der Technik bekannten Auftragseinrichtungen verwendet, welche beispielsweise Filmpressen, Curtain-Coater, Sprühauflag, Walzenstreichverfahren, Rackelstreichverfahren, Blade-Coater, Speed-Coater, Massey-Verfahren, Flooded-Nip und dergleichen beinhaltet. Die Auftragsgeschwindigkeit der Streichfarbendispersion erfolgt mit einer Geschwindigkeit zwischen 150 m/min und 2000 m/min. Die gestrichenen Papiere eignen sich für eine Vielzahl von Druckverfahren, so wie sie im Stand der

Technik bekannt sind. Dies können beispielsweise das Offset-Druckverfahren, das Tiefdruckverfahren, Inkjet-Verfahren, Flexo-Druckverfahren, Heat-Set-Verfahren, Cold-Set-Verfahren, Laserdruckverfahren und dergleichen sein. Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist, dass das erfindungsgemäße gestrichene Papier ein hervorragendes Recyclingverhalten aufweist.

5

Ausführungsbeispiel 1

[0093] Herstellung eines gestrichenen Offsetpapiers mit wasserlöslichem Cobinder (Hydrokolloiden) und eines erfindungsgemäßen Entwicklungsproduktes einer Mikrocellulose. Bei diesen ersten Untersuchungen sollte ermittelt werden, inwieweit die wasserunlösliche Mikrocellulose handelsübliche, wasserlösliche Cobinder in ihrer Funktion erfolgreich und mit Vorteilen ersetzen kann.

10

[0094] Als Rohpapier diente ein 46 g/m² holzhaltiges Streichrohpapier sowie ein 42g/m² Streichrohpapier, das mit 100% Altpapier hergestellt wurde.

15

[0095] Für die Herstellung der Streichfarbe wurde ein Hochleistungsdispergiergerät verwendet. Zur der GCC-Slurry (Omya) wurden Binder (BASF), Cobinder, Mikrocellulose und sonstige Additive unter Röhren nacheinander eingetragen, mit NaOH der pH-Wert eingestellt sowie mit Restwasser die Viskosität eingestellt.

Die Mikrocellulose-Produkte sind in der Firmenschrift J. Rettenmaier u. Söhne, Rosenberg ausführlich beschrieben.

20

Durchführung der Versuches

25

[0096] Feststoffgehalt nach DIN ISO 787 Teil 2, pH-Wert nach DIN ISO 787 Teil 9, Low Shear Viskosität nach Brookfield bei 100 U/min nach DIN ISO 2555.

25

Die Streichfarben wurden mittels eines motorisierten Handrakels (Erich K Control Coater) auf holzhaltige beziehungsweise AP-haltige Streichrohpapiere mit einer Auftragsmenge von 10 g/m² appliziert. Das so gestrichene Papier wird in einem Laborkalander unter folgenden Bedingungen satiniert.

	Walzenoberflächentemperatur:	95 °C
	Linienkraft:	200 N/mm
	Geschwindigkeit:	10 m/min
30	zahl der Durchgänge	4

30

		V1	V2	V3
35	Pigment: CaCO ₃ (GCC-Slurry)	100	100	100
	Binder/Cobinder Additive			
40	Synthetische Binder (Styrol-Acrylat)	11	11	11
	PVA (4-98)	0,6	0,6	0,6
	CMC	0,5	-	0,2
45	Stärke	3	3	1
	optischer Aufheller	0,5	0,5	0,5
	Mikrocellulose (Versuchsprodukt)	-	0,4	0,6
50	Feststoffgehalt	68,0	69,8	69,2
	pH	8,9	8,8	8,9
	Viskosität (Brookf. 100 U/min)	1130	1050	1080

40

45

50

55

[0097] Die Untersuchungen zeigten, dass die Mikrocellulose im Hinblick auf Viskositätsverhalten, Aufhellerentwicklung, Coating-Hold-Out aber vor allem die Möglichkeit der Feststoffgehaltserhöhung gegenüber handelsüblichen Cobinder wie Stärke oder CMC Vorteile aufweist. Die gestrichenen, satinierten Papiere mit Mikrocellulose (Versuchsprodukt) zeigten jedoch Rakelstreifen die nach entsprechenden Untersuchungen von größeren Mikrocellulose-Teilchen berühr-

ten. Die weiteren Versuche befassten sich daher mit einer Optimierung der Mahlung der Mikrocellulose (engeres Komband, keine groben Faseranteile etc.)

Bei Wiederholung der Versuche mit einer durch entsprechende Mahlbedingungen optimierten Mikrocellulose zeigten sich keinerlei Strichmarkierungen beziehungsweise Rakelstreifen.

5

Ausführungsbeispiel 2

[0098] Aufhellerentwicklung mit Mikrocellulose durch Substitution von handelsüblichen Co-Bindern. Mit dieser Versuchsreihe sollte neben der Wasserretention, Viskositäts- und Feststoffgehaltsentwicklung vor allem die Carrierfunktion der Mikrocellulose für optische Aufheller im Vergleich zu handelsüblichen Carrier ermittelt werden. Dazu wurden 2 unterschiedliche Zugabemengen eines Tetrasulfo-Aufheliers mit unterschiedlichen Carriermengen verwendet. Zur Herstellung der Streichfarben sowie Messung der rheologischen Eigenschaften, Auftrag mit dem Handrakel und Satinage wurden die im Ausführungsbeispiel 1 genannten Methoden verwendet. Die Messungen wurden bei 40 °C durchgeführt. Weißgradmessung (Reflexionsfaktors R 457). Die Messung der Ausblutechtheit erfolgte nach DIN EN 648. Es wurde ein Schnelltest (10 min) mit dem Medium Wasser durchgeführt und ausgewertet.

Rezepturen, Kenndaten der Streichfarben und Messergebnisse der gestrichenen Papiere.

		V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7
20	Pigment:							
	CaCO ₃ (GCC)	100	100	100	100	100	100	100
25	Binder/Co-Binder							
	Additive Synth. Binder	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
	PVA(4-98)	0,6	0,6	-	1,0	1,0	-	1,0
30	CMC	0,45	-	-	0,45	-	0,45	-
	Stärke	2	1,5	0,8	2	1,5	2,0	0,8
	Mikrocellulose	-	0,45	0,75	-	0,45	0,75	0,75
	Stearat	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
35	optischer Aufheller	0,3	0,3	0,3	0,6	0,6	0,6	0,6
	Feststoffgehalt(%)	68,6	70,2	72,1	67,2	68,8	69,1	69,5
	pH	8,8	8,6	8,7	8,8	8,7	8,7	8,8
	Viskosität (mPas)	1240	1120	1180	1220	1140	1220	1130
40	Brookf. 100U/min							
	WasserRetention							
	(Rheolab)	34	36	25	39	37	40	38
	Glanz Tappi 75	26,5	27,5	30,0	22	25	24	26
	Weißgrad R 457							
	(mit UV)	95,5	95,8	94,8	98,7	99,2	97,0	98,8
45	Ausblutechtheit	-	-	-	gut	sehr gut	gut	sehr gut

[0099] Aus den Versuchen V1 - V3 geht deutlich hervor, dass man durch den Ersatz oder Teilersatz von Co-Binder wie Stärke, CMC und PVA mit der Mikrocellulose höhere Feststoffgehalte erzielbar sind ohne Viskositätsänderungen und Wasserretentionseinbußen. Bei den niedrigen Aufhellermengen sind auch keine Weißgradeinbußen erkennbar, wenn man von dem geringen Weißgradverlust, bei völligen Ersatz von PVA absieht. PVA ist von der optischen Aufhellemher als Carrier der Maßstab. Durch die Feststoffgehaltserhöhung sowie durch den Ersatz von glanzminderten Mittel wie Stärke, CMC und PVA durch Mikrocellulose ergibt sich auch eine Glanzverbesserung. Bei den Versuchen V4-V7 mit höheren Aufheller- und PVA-Anteilen ergeben sich hinsichtlich Feststoffgehalt, Viskositätsverhalten, Wasserretention und Glanzentwicklung die gleichen Tendenzen wie bei V1-V3. Es zeigten sich jedoch bei dem völligen Ersatz von PVA (mit höheren Aufhelleranteil) noch stärkere Einbußen bei der Aufhellerentwicklung (Weißgrad).

[0100] Die Messergebnisse der optischen Eigenschaften der Glasfaserpads, die zur Bestimmung der Ausblutechtheit verwendet wurden, zeigten mit Mikrocellulose in Verbindung mit PVA die besten Ergebnisse. Es ist anzunehmen, dass bei noch höheren Aufhelleranteilen mit der wasserunlöslichen Mikrocellulose gegenüber den wasserlöslichen Carrier wie Stärke, CMC, PVA, PEG etc. noch stärkere Differenzierungen auftreten.

55

Ausführungsbeispiel 3

[0101] Substitution von handelsüblichen Cobindem durch Mikrocellulose bei Offsetrezepturen mit

5 einem Pigmentgemisch Calciumcarbonat und Kaolin.

[0102] Bei den Untersuchungen sollte ermittelt werden inwieweit die erfindungsgemäße Mikrocellulose durch Erhöhung des Feststoffgehaltes im Vergleich zu anderen handelsüblichen Cobindem eine Bindemitteleinsparung ohne Beeinträchtigung der sonstigen

10 Funktionen von Cobindem zuläßt.

Als Rohpapier wurde ein 46 g/m² holzhaltiges Rohpapier verwendet. Zur Herstellung der

Streichfarben sowie Messung der rheologischen Eigenschaften, Auftrag mit dem Handrakel

15 und Satinage sowie optischen Papierprüfungen wurden die im Ausführungsbeispiel 1 und 2 genannten Methoden verwendet.

[0103] Der Strichauftrag beträgt 12 g/m².

Die Glätte nach Bekk sec. erfolgte nach DIN 53107. Die Beurteilung der Bedruckbarkeit wurde mit dem Probbedruckgerät der Fa. Prüfbau (Mehrzweckprobbedruckgerät) durchgeführt.

20 [0104] Wegschlagtestfarbe 520068 M. Huber München, Rupftestfarbe 408001 Farben Huber München Druckgeschwindigkeit 1,5 m/s (1,0m/s ist Standard)

[0105] Offset-Streichfarbenrezeptur mit und ohne Mikrocellulose.

		V1	V2	V3	V4	V5
25	Pigment:					
	Calciumcarbonat (GCC)	70	70	70	70	70
	Streichkaolin	30	30	30	30	30
30	Binder/Cobinder					
	Additive:					
	(Styrol-Acrylat)	10	10	9	10	9,5
	PVA (4-98)	2,0	2,0	2,0	2,0	1,5
	Ca- Stearat	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
35	CMC	0,4	-	-	-	-
	Stärke	-	-	-	3,0	1,0
	optischer Aufheller	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
	Mikrocellulose	-	0,3	0,4	-	0,6
40	Feststoffgehalt (%)	66,2	67,9	67,7	65,6	67,2
	pH	8,7	8,8	8,7	8,8	8,9
	Viskosität (mPas)	1420	1350	1420	1310	1580
	Brookf. 10U/min					
	UV Weißgrad					
45	R 457 %	84,5	84,9	85,1	83,8	84,2
	Glanz Tappi 575	72,1	73,8	74,2	71,4	73,2
	Glätte Bekk sec.	1290	1385	1420	1310	1380

50 [0106] Die Untersuchungsergebnisse bestätigen die im Ausführungsbeispiel 2 festgestellten Möglichkeiten einer Einstellung von höheren Feststoffgehalten mit Mikrocellulose auch mit Pigmentgemischen ohne Einbußen der sonstigen Funktionen von Cobindem. Vielmehr wird eine leichte Verbesserung der Weiße und Glätte, aber vor allem eine Glanz erhöhung festgestellt.

Bei der Bedruckbarkeitsbeurteilung ergab sich ein positiv einzuschätzendes etwas schnelleres Wegschlagverhalten der Druckfarbe mit den Formulierungen der Mikrocellulose gegenüber den CMC- und Stärkeformulierungen. Vom Wegschlagvorgang Druckfarbe- Bedruckstoff werden u.a. beeinflusst, wie Farbannahme, Rupfverhalten, Mottling und Scheuerfestigkeit. Trotz einer Bindereinsparung bei Rezeptur V3 und V5 zeigte sich mit Mikrocellulose kein Rupfen. Unter Rupfen versteht man die Beschädigung der Papieroberfläche durch die von der Druckfarbe beim Trennvorgang ausge-

übten Zugkräfte.

Dabei können unterschiedliche Formen des Rupfens beobachtet werden wie zum Beispiel vereinzelte Strichausbrechen, Faserausriß, Aufreißen des Papiers oder Ablösen der Cellulosedecke bei Karton.

[0107] Die Bindereinsparung, die je nach Rezeptur und Feststoffgehaltserhöhung bis über 2 Teile Binder betragen kann, wird über die geringere Penetration des Binders durch den höheren Feststoffgehalt sowie über die Barrierefunktion der Mikrocellulose an der Grenzfläche des Papiers ermöglicht.

Ausführungsbeispiel 4

10 Mikrocellulose in Tiefdruckrezeptur

[0108] Aus ULWC-Papiere (Ultra-Light-Weight-Coated FG 35 - 48 g/m²) und an LWC (Light-Weight Coated FG 51 - 72g/m²) werden durch die geringen Strichauftragsmenge und den hohen Auftragsgeschwindigkeiten besonders hohe Ansprüche an das rheologische Verhalten gestellt. Die erzielbaren Feststoffgehalte liegen daher nur bei ULWC bei ca.

15 46 - 49% und bei LWC bei 56 - 60 %. Dabei zeigt sich auch hier ein verstärkter Trend zu sogenannten aufgebesserten LWC-Papieren, das heißt vor allem gestrichene Papiere mit höherer Weißheit. Dies kann z.T. nur noch über optische Aufheller realisiert werden, sodass seit kurzer Zeit auch im Tiefdruck LWC optische Aufheller verwendet werden.

[0109] Da Carrier für optische Aufheller wie CMC und Stärke im Tiefdruck wegen der Beeinträchtigung der Bedruckbarkeit (missing dots = fehlende Rasterpunkte) nicht verwendet werden können und PVA zusätzlich zu Viskositätsanstiegen führt, sucht man nach alternativen Carrier beziehungsweise Cobinder zum Beispiel Mikrocellulose. Die Streichversuche wurden mit einem 36 g/m² holzhaltigem Streichrohpapier durchgeführt.

[0110] Zur Herstellung der Streichfarben sowie der rheologischen Eigenschaften, Auftrag mit dem Handrakel und Satinage wurden die im Ausführungsbeispiel 1 genannten Methoden verwendet. Gleichzeitig wurden mit dem Haake-Viskosimeter Messungen im höheren Scherbereich durchgeführt. Das Rotationsviskosimeter mit einem koaxialem Zylindersystem ermöglicht Messungen im definierten Scherspalt. Durch die Wahl der Drehzahl des Rotationskörpers und der Ausmessungen des Scherspaltes lässt sich dabei das Schergefälle im weiten Bereich bis. max. $4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ variieren.

[0111] Das Strichauftragsgewicht beträgt 10 g/m².

30 LWC-Tiefdruck-Rezeptur

[0112]

		V1	V2	V3	V4
35	Pigment:				
	Streichkaolin (hoher aspect ratio)	70	70	70	70
	Calciumcarbonat (GCC)	15	15	15	15
	Talkum (50 % < µm)		15	15	15
40	Binder/Cobinder				
	Additive				
	Synthetische Binder	4,5	4,5	4,5	4,5
	PVA	-	-	0,8	0,5
45	Mikrocellulose	-	0,2	-	0,3
	Synthetischer Verdicker	0,5	0,3	0,35	0,2
	Ca-Stearat	0,8	0,8	0,8	0,8
	optischer Aufheller	-	-	0,5	0,5
50	Feststoffgehalt %	57,5	58,8	56,2	57,8
	Brookfield Viskosität				
	100 U/min (mPas)	950	890	1050	1020
	Weißgrad R 457 mit UV	76,1	75,9	82,6	82,0

55 **[0113]** Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass auch bei Tiefdruckfarben mit Mikrocellulose Feststoffgehaltserhöhungen - mit den bereits beschriebenen Vorteilen - ohne Viskositätsanstieg oder sonstiger nachteilige Auswirkungen möglich ist.

[0114] Die Haake-Viskosität der einzelnen Formulierungen korrelieren mit der Brookfieldviskosität, wobei die Formulierungen mit der Mikrocellulose tendenzmäßig etwas niedriger liegen.

[0115] Beim Streichen mit hoher Geschwindigkeit entstehen vor der Bladekante hohe Druckgradienten. Durch die physikalischen Eigenschaften der Mikrocellulose wie gute Wasserretention bei hoher Scherung, rheologischem Verhalten und der Barrierewirkung an der Papiergegrenzfläche beziehungsweise Funktion als "organisches Streichpigment" wird eine Verringerung des Schaberdruckes sowie eine Verringerung der Wasserabgabe an das Streichrohpapier (geringere Schwächung des Fasergefüges) erzielt, sowie einer hydraulischen Einpressung der Streichfarbe in das Rohpapier entgegenwirkt.

10 Ausführungsbeispiel 5

Verbesserung des Inkjet

[0116] Durch die hohe kationische Grenzflächenladung (Zeta-Potential) und Mikrokapillarität der Mikrocellulose werden die anionischen, wasserlöslichen Tinten von Inkjetfarben an der Oberfläche durch eine schnelle Adsorption verankert. Zusätzlich unterstützt die Kapillarität der Mikrozellulose das Separieren von Farbstoffen und Flüssigkeit durch den Chromatographieeffekt. Kationische Mikrozellulose weist ein hervorragendes Wasserretentionsvermögen auf, was sich entsprechend positiv auf die Qualitätseigenschaften vor allem von pigmentierten kationischen Strichen auswirkt.

[0117] Zur Herstellung der kationischen Streichfarben sowie Messung der rheologischen Eigenschaften, Auftrag mit Handrakel und Satinage wurden die im Ausführungsbeispiel 1 genannten Methoden verwendet. Die Ladungsmessung (Zeta-Potential) erfolgte mit einem Zeta-Meter, das auf dem Prinzip der Mikroelektrophorese beruht.

Strichrezepturen für kationische Streichfarben:

25 [0118]

		V1	V2	V3	V4	V5
Streichpigmente:						
30	Streichkaolin	-	-	100		
	mod. CaCO ₃	-	-	-	100	100
Binder/Cobinder						
Additive						
35	Synth. Binder (kat.)	-	-	-	18	18
	Mikrocellulose	85	70	35	-	2
	kationische Mittel	15	30	15	9	9
	Vemetzer	0,2	0,2	0,2	0,5	0,5
Streichfarbeneigenschaften						
40	Feststoffgehalt(%)	10,5	10,0	15,6	26,0	27,2
	Viskosität Brookf. (mPas)	940	640	620	540	450
	Zeta-Potential(MV)	+64	+90	+93	+82	+85
	pH-Wert	7,3	8,2	5,9	8,6	8,7

[0119] Die Untersuchungsergebnisse zeigten, dass durch die kationischen Streichfarben mit Mikrocellulose eine ausgezeichnete Inkjetbedruckbarkeit bei farbigen Ausdrucken sowohl mit HP CP 1160, HP 895 Cxi, HP 950, Epson C 80 und Canon J750 erzielen lässt, die sich deutlich von konventionell gestrichenen und oberflächengeleimten Papieren im Hinblick auf Farbbrillanz, optische Dichte der Farben, Punktschärfe, Bleeding und Mottling unterscheiden. Die Streichfarben zeichnen sich außerdem durch eine schnelle Farbtrocknung (Erhöhung der Wischfestigkeit) und höhere Wasserbeständigkeit aus. Bedingt durch das ausgezeichnete Wasserretentionsvermögen der kationischen Mikrocellulose sind auch bei pigmentierten, kationischen Streichfarben mit hohen Inkjet-Qualitätsmerkmalen mit 1-2 Teilen pigmentierte Mikrocellulose noch weitere Qualitätsverbesserungen bei allen Druckern im Hinblick auf Farbbrillanz, Bleeding und Mottling erzielbar.

55

Ausführungsbeispiel 6

Pilotversuch mit Offset-Rezepturen für gestrichene Digitaldruckpapiere (Laserdruck).

5 [0120] Mit diesen Untersuchungen sollte eine Verbesserung der Laufeigenschaften von gestrichenen Papieren in digitalen Druckstraßen (Laserdruck) erzielt werden. Gestrichene Papiere weisen häufig in der Ablage oder beim Durchlaufen der Nachbearbeitungsmaschinen noch Restladungen auf und erzeugen dadurch Papierstaus und Ablagefehler. Bei einem Pilotversuch wurde bei Versuchen auch Mikrocellulose eingesetzt. Zur Einstellung des Durchgangs- und Oberflächenwiderstandes, der Auf- und Entladevorgänge wurde u. a. NaCl mit eingesetzt. Als Streichrohpapier wurde 10 ein holzfreies Papier mit einer flächenbezogenen Masse von 138 g/m² eingesetzt. Zur Durchführung der Versuche stehen folgende Maschinen und Einrichtungen zur Verfügung:

- Streichfarbenaufbereitung mit 3 Rotor-Stator-Systemen (GAW VST "Variable Shear Technology")
- Batch- und Jet-Kocher zur Stärkeaufbereitung
- 15 - Streichmaschine (Breite 59 cm) mit Walzen- und Düsenaufragssystem mit Stiff oder Bent Blade oder Rollrakel sowie mit Filmpresse mit allen gängigen Vordosiersystemen für Streichgeschwindigkeiten zwischen 50 m/min und 2500 m/min.

Technische Beschreibung:

20 [0121]

	Ab-, Aufrollung	Jagenberg
25	Antrieb	Siemens Master Drives
	Qualitätsleitsystem	Measurex
	Prozessleitsystem	GAW/M + R
	Zugmessung	ABB, beidseitig
30	Bahnkantensteuerung	Erhardt & Leimer
	Trocknung	Krieger INFRA-AIR-Trockner CB-AIR-Trockner

[0122] Als Auftragsaggregat wurde das Düsenaufragsaggregat Jetflow F mit Stiff Blade eingesetzt.

[0123] Strichaufragsgewicht 12 g/m².

35 [0124] Die gestrichenen Papierrollen wurden im Anschluss am 12-Walzen-Superkalander (Fa. Voith Sulzer) kalandriert. Die eingestellten Parameter für die Satinage der Papiermuster V1, V2 und V3 waren:

- Arbeitsgeschwindigkeit: 400 m/min
- Walzentemperatur H1/H2: 60°C, 60 °C
- Linienkraft: 180N/mm
- 40 - Nip: 2

45 [0125] Zur Untersuchung des Einflusses der Satinagebedingungen auf die Laufeigenschaften der Papiermuster an einer digitalen Druckstraße wurde das Papiermuster V4 zu einem Drittel nicht kalandriert (Einstellung 1) sowie mit zwei unterschiedlichen Satinageeinstellungen (Einstellung 2 und 3) kalandriert.

[0126] Folgende Einstellungen wurden insgesamt vorgenommen:

Einstellung	1	2	3
Arbeitsgeschwindigkeit	-	300 m/min	500 m/min
Walzentemperatur H1/H2	-	90 °C/90 °C	90 °C/90 °C
Linienkraft	-	110 N/mm	300 N/mm
Nip	-	3	11

55 [0127] Die Satinage gemäß der Einstellung 2 entsprach den Satinagebedingungen eines Offsetpapiers sowie die Einstellung 3 den Satinagebedingungen eines Tiefdruckpapiers. Das nicht kalandrierte Papiermuster (Einstellung 1) wurde mit V4, das mit der Einstellung 2 kalandrierte Papiermuster mit V4 ! sowie das mit der Einstellung 3 kalandrierte Papiermuster mit V4II gekennzeichnet.

Strichrezepturen für den Pilotversuch.

[0128]

5		V1	V2	V3	V4
Pigment:					
	Calciumcarbonat (GCC)	70	70	70	70
	Streichkaolin	30	30	30	30
10 Binder/Co-Binder					
Additive:					
	Synth. Binder 1 (Styrol-Acrylat)	12,0	12,0	-	-
15	Synth. Binder 2 (Styro-Acrylat)	-	-	9,0	9,0
	PVA 4-98	-	-	2,5	2,5
	CMC	0,4	0,4	-	-
20	optischer Aufheller	0,5	0,5	0,5	0,5
	NaCl	-	2,0	-	2,0
	Mikrocellulose	-	-	0,5	0,5

[0129] Die wichtigsten Kenndaten aus den Streichversuchen sind in der nachfolgenden Tabelle ersichtlich:

(Streichfarbenviskosität, Feststoffgehalt, pH-Wert siehe Beispiel 1)

Kenndaten der Streichfarben V1 - V4

[0130]

		V1	V2	V3	V4
	Streichgeschwindigkeit (m/min)	900	1400	1400	1400
35	Strichauftragsgewicht (g/m ²)	12,2	12,0	12,0	12,4
Streichfarbenviskosität					
	Brookfield 100 (mPas)	1550	2980	740	2420
	Feststoffgehalt (%)	68	62	66,6	65,0
	pH-Wert	8,8	8,8	8,9	8,8

40

Bestimmungsmethoden für Papierprüfung und Bedruckbarkeitsbeurteilung:

[0131]

- 45 - Bestimmung der flächenbezogenen Masse (DIN EN ISO 536)
- Bestimmung der absoluten Feuchte (DIN EN 20287)
- Messung des Reflexionsfaktors R 457 (Weißgradmessung)
- Messung des Glanzes nach ZM V/22/72
- Bedruckbarkeitsprüfung mit dem Offsetprobbedruckgerät

50

[0132] Folgende Bedruckbarkeitsprüfungen werden dabei durchgeführt (siehe dazu "Testmethoden im Offset für Druckfarben und Bedruckstoffe Michael Huber München 2 Auflage):

- 55 - Wegschlagtest (Wegschlagverhalten von Farben)
- Rupftest (Ermittlung der Rupffestigkeit)
- Nassrupftest (Berücksichtigung der Feuchtung von Offsetdruckpapieren)
- Bestimmung des elektrostatischen Auf- und Entladeverhalten (Static Charge Analyser Fa. Monroe Electronics)

EP 1 987 195 B1

Physikalische Papierprüfung der gestrichenen und satinierten Papiere V1-V4

[0133]

		V1	V2	V3	V4	V4I	V4II
5	Flächenbezogene Masse (g/m ²)	95,1	93,2	92,9	93,2	93,6	94,5
	Dicke (µm)	81	81	81	95	86	73
	absolute Feuchte (%)	4,3	4,5	4,3	4,8	4,8	4,6
10	Glätte (PPS m)	1,4/1,8	2,0/2,1	2,4/2,3	4,8/4,9	2,9/3,0	1,4/1,4
	Weißgrad R 457(%) OS	97,1	97,5	100,3	100,5	100,3	99,4
	US	97,5	98,5	100,3	100,7	100,6	99,6
	Glanz 75° (%) OS	61,3	49,3	46,3	24,0	38,0	70,9
15	US	58,4	45,7	44,0	21,4	35,1	68,9

[0134] Die Prüfung der Trockenrupffestigkeit mit dem Prüfbau Mehrzweckprobedruckmaschine MZ II erfolgte gemäß den Angaben

20	Druckfarbe	Rupftestfarbe 40 8002, normale Zügigkeit
	Geschwindigkeit	3 m/s
	Druckkraft	150 N/cm
	Farbauftrag	200 mg (= ca. 1,5 g/m ²)
	Verteilzeit	30 s
25	Einfärbezeit Druckwalze	30 s
	Druckform	Gummi

Trocken- und Nassrupffestigkeit V1-V4

[0135]

	Papiermuster	Trockenrupffestigkeit	Nassrupffestigkeit
35	V1-OS	einwandfrei	starkes Aufbauen
	V1-SS	einwandfrei	starkes Aufbauen
	V2-OS	einwandfrei	starkes Aufbauen
	V2-SS	einwandfrei	starkes Aufbauen
	V3-OS	einwandfrei	kein bis leichtes Abstoßen
	V3-SS	einwandfrei	kein bis leichtes Abstoßen
40	V4-OS	einwandfrei	kein bis leichtes Abstoßen
	V4-SS	einwandfrei	kein bis leichtes Abstoßen
	V4I-OS	einwandfrei	leichtes Abstoßen
	V4I-SS	einwandfrei	leichtes Abstoßen
45	V4II-OS	einwandfrei	starkes Abstoßen
	V4II-SS	einwandfrei	starkes Abstoßen

Abstoßen: Das aufgetragene Feuchtmittel wird nicht ausreichend von der Strichoberfläche adsorbiert, die Druckfarbe wird auf Grund dessen in dieser Zone nicht vollständig von der Papieroberfläche angenommen und verbleibt auf der Druckform.

Aufbauen: Der Papierstrich wird durch das aufgetragene Feuchtmittel angelöst beziehungsweise in seiner Oberflächenfestigkeit herabgesetzt und lagert sich beim Druckprozess auf Grund der Zugkraft in seiner Zone auf der Druckform an.

[0136] Die Farbdichtewerte und das Farbwegschlagverhalten sind als normal anzusehen, wobei V2 und V4I und V4II ein langsameres Farbwegschlagverhalten aufweisen. V3 mit Mikrocellulose zeigt das schnellste Farbwegschlagverhalten.

[0137] Aus den Untersuchungsergebnissen geht hervor, dass sich mit Mikrocellulose neben den guten Laufeigenschaften trotz etwas geringeren Binderanteil keine Bedruckbarkeitsprobleme hinsichtlich des Rupfens ergibt.

[0138] Vielmehr ergeben sich mit Mikrocellulose Vorteile im Offset im Hinblick auf Abstoßen der Druckfarbe. Nur bei starker Tiefdrucksatinage (V4 II), die im Offset nicht üblich sind, kommt es zum abstoßen der Druckfarbe.

5 Trotz der stärker verdickender Wirkung beziehungsweise stärkeren

Viskositätsanstieg von PVA

gegenüber den synthetischen Bindern ergeben sich Vorteile mit Feststoffgehaltsentwicklung. Aus den Untersuchungen ist weiter zu entnehmen, dass die Kombination PVA/ Mikrocellulose eine gute Weißgradentwicklung beziehungsweise gute Carrierwirkung für optische Aufheller aufweist.

10 Die Druck- und Verarbeitungsversuche mit den Versuchspapieren V1-V4 wurden mit einer digitalen Druckstrasse der Firma Océ durchgeführt. Dabei kann es bei 1000 Seiten pro Minute bei beidseitigem Druck bei der Offsetrezeptur V1 wegen der hohen statischen Aufladung zu Laufproblemen kommen. Besonders zeichnen sich die mit Mikrocellulose hergestellten gestrichenen Papiere im Hinblick auf Tonerhaftung aus.

15

Patentansprüche

1. Streichfarbendispersion

20 1.1 die Dispersion enthält Mikrocellulose;

1.2 die Mikrocellulose weist einen mittleren Teilchendurchmesser von 10 - 1000 nm und eine anionische Grenzflächenladung auf.

25 2. Dispersion nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mittlere Teilchendurchmesser zwischen 10 und 500 nm liegt.

30 3. Dispersion nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mittlere Teilchendurchmesser zwischen 10 und 200 nm liegt.

35 4. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Teilchen ein Zeta-Potential von -17 bis -20 mV aufweisen.

5 5. Verfahren zur Kationisierung der Dispersion nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die anionische Mikrocellulose in einem wässrigen Medium vorgelegt, und diesem Medium unter Rühren ein oder mehrere kationische Additive zugegeben werden.

40 6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Teilchen ein Zeta-Potential von 5 bis 90 mV aufweisen.

7. Verfahren zur Kationisierung der Dispersion nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die kationischen Additive wasserlösliche Polymere sind.

45 8. Verfahren zur Kationisierung der Dispersion nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wasserlöslichen Polymere in der Hauptkette und/oder in den Seitenketten quaternäre Stickstoffatome enthalten.

Claims

1. A coating dispersion,

50 1.1 the dispersion containing microcellulose;

1.2 the microcellulose having a mean particle diameter of 10 to 1000 nm and an anionic interfacial charge.

2. A dispersion according to claim 1, **characterized in that** the mean particle diameter lies between 10 and 500 nm.

55 3. A dispersion according to claim 1, **characterized in that** the mean particle diameter lies between 10 and 200 nm.

4. A dispersion according to one of the claims 1 to 3, **characterized in that** the particles have a zeta potential of -17

to -20 mV.

5. A method for the cationization of the dispersion according to claim 1, **characterized in that** the anionic microcellulose is presented in an aqueous medium and one or several cationic additives are added to said medium under stirring.
6. A method according to claim 5, **characterized in that** the particles have a zeta potential of 5 to 90 mV.
- 10 7. A method for the cationization of the dispersion according to claim 6, **characterized in that** the cationic additives are water-soluble polymers.
8. A method for the cationization of the dispersion according to claim 7, **characterized in that** the water-soluble polymers contain quaternary nitrogen atoms in the main chain and/or in the side chains.

15 **Revendications**

1. Dispersion de peinture,
 - 1.1 la dispersion contient de la microcellulose ;
 - 20 1.2 la microcellulose présente un diamètre moyen de particules de 10 à 1000 nm et une charge superficielle anionique.
2. Dispersion selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le diamètre moyen des particules se situe entre 10 et 500 nm.
- 25 3. Dispersion selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le diamètre moyen des particules se situe entre 10 et 200 nm.
4. Dispersion selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** les particules ont un potentiel zéta de -17 à 20 mV.
- 30 5. Procédé de cationisation de la dispersion selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la microcellulose anionique se présente dans une substance aqueuse et cette substance est additionnée d'un ou plusieurs additifs cationiques en agitant.
- 35 6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** les particules ont un potentiel zéta de 5 à 90 mV.
7. Procédé de cationisation de la dispersion selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** les additifs cationiques sont des polymères hydrosolubles.
- 40 8. Procédé de cationisation de la dispersion selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** les polymères hydrosolubles contiennent des atomes d'azote quaternaires dans la chaîne principale et/ou dans les chaînes latérales.

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0499578 B1 [0053]
- EP 0710742 A2 [0058]
- US 4792487 A [0059]
- EP 0307795 A2 [0061]