



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 484 520 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **21.12.94**

Int. Cl.⁵: **D21H 23/10**, D21H 17/69,
//D21H17/43,D21H17/65,
D21H17/66,D21H17/68

Anmeldenummer: **91915622.4**

Anmeldetag: **08.05.91**

Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE91/00376

Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 91/18148 (28.11.91 91/27)

VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG EINES IN WASSER SUSPENDIERTEN PIGMENTS SOWIE PAPIERHERSTELLUNGSVERFAHREN.

Priorität: **12.05.90 DE 4015252**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.05.92 Patentblatt 92/20

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
21.12.94 Patentblatt 94/51

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

Entgegenhaltungen:
EP-A- 234 513
EP-A- 263 519
EP-A- 279 313

Patentinhaber: **RÖHM GMBH Chemische Fa-
brik**
Kirschenallee
D-64293 Darmstadt (DE)

Erfinder: **DESSAUER, Guido**
Martelsgraben 2
D-8132 Tutzing (DE)

EP 0 484 520 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung eines in Wasser suspendierten Pigments für die Papierindustrie mit einem wäßrigen Bindemittel bzw. das so behandelte Pigment. Die Erfindung betrifft
 5 weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von pigmenthaltigem Papier mit erhöhter Reißfestigkeit oder mit erhöhtem Pigmentgehalt.

Stand der Technik

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

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

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

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

EP-A-0 050 316 beschreibt ein Papierherstellungsverfahren, bei dem man in einer ersten Verfahrensstufe eine wäßrige Suspension eines anorganischen Pigments mit einem klassischen organischen Papierbindemittel, wie Dextrin, Stärke, Carboxymethylcellulose, Polyvinylalkohol oder Kunststoffdispersionen, versetzt und das Bindemittel mittels eines kationischen Flockungsmittels ausfällt. Als Flockungsmittel kommen
 35 polykationische Verbindungen, wie Polyethylenimin, kationisch modifizierte Polyacrylamide, Polyaluminiumchlorid und kationische Stärke in Betracht. Die eingesetzte Pigmentsuspension kann gegebenenfalls übliche Dispergiermittel, wie Polyphosphate oder Natriumpolyacrylat enthalten; solche Dispergiermittel wirken nicht als Bindemittel.

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

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

Die Behandlung von Pigmenten für die Papierindustrie mit Bindemitteln durch Koazervation ist aus der EP-A-0 279 313 und der EP-A-0 234 513 bekannt.

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

Aufgabe und Lösung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung eines in Wasser suspendierten Pigments für die Papierindustrie mit einem Bindemittel und anschließende Fixierung des Bindemittels unter Bildung einer

Pigmentsuspension, die zur Herstellung von hoch pigmenthaltigem Papier durch Blattbildung aus einem wäßrigen Papierstoff geeignet ist. Das Bindemittel soll dabei so fest an das Pigment gebunden werden, daß es sich davon nicht wieder ablöst und daß die wäßrige Phase der Suspension weniger als 5 Gew.-% des Bindemittels enthält und der Gehalt des Bindemittels in der wäßrigen Phase auch bei einer intensiven Scherbehandlung nicht ansteigt.

Es wurde gefunden, daß dieses Ziel erreicht wird, wenn als Bindemittel ein durch Carboxylatgruppen solvatisiertes hochmolekulares Polymerisat einer äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Carbonsäure eingesetzt wird, daß dem gelösten Bindemittel allmählich ein Absäuerungsmittel zugesetzt wird, bis Koazervation des Bindemittels eintritt, und das Koazervat auf dem suspendierten Pigment niedergeschlagen wird, wobei die Menge des Absäuerungsmittels so begrenzt wird, daß das Pigment eine negative Oberflächenladung beibehält.

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

Läßt man nach der Koazervation die behandelte Pigmentsuspension sedimentieren, so ist das überstehende Wasser völlig klar und zeigt keinen Tyndalleffekt. Daher findet man in der wäßrigen Phase der Pigmentsuspension nach Abschluß der Koazervation praktisch keine Anteile des Bindemittels mehr. Auf jeden Fall ist in der wäßrigen Phase weniger als 5 Gew.-%, meistens sogar weniger als 1 Gew.-% des ursprünglich eingesetzten Bindemittels enthalten. Oft lassen sich mit gebräuchlichen Nachweismethoden, z.B. der CSB-Messung, keine über den Nullwert hinausgehenden Gehalte an organischer Substanz in der überstehenden wäßrigen Phase mehr finden. Das gilt noch mehr für das Siebwasser der Blattbildung, wenn die erfindungsgemäß behandelte Pigmentsuspension einem Faserstoff für die Herstellung eines pigmenthaltigen Papiers zugesetzt wird. Bei Laborversuchen wurden CSB-Werte der wäßrigen Phase unter 50, zum Teil unter 30 erreicht, im Siebwasser zum Teil unter 15.

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

Für den die Erfindung charakterisierenden Koazervationsprozeß ist es wesentlich, daß die Pigmentpartikel in anionischer Form, wie sie normalerweise vorliegen, eingesetzt und bei der Koazervation nicht kationisch umgeladen werden.

Eine auf elektrokinetischen Anziehungskräften beruhende Agglomeration und Flockung des Pigments wäre nachteilig und darf -wenn überhaupt - nur in geringfügigem Maße auftreten. Der elektrische Ladungszustand der Partikel, der auch als Zeta-Potential bezeichnet wird, ist an ihrem Wanderungsverhalten im elektrischen Feld zu erkennen. Geladene Partikel mit negativem Zeta-Potential wandern bei der Elektrophorese zur Anode.

Wichtig ist, daß das Polymer durch den allmählichen Prozeß der Koazervation nicht vollständig entwässert wird. Es wird ein Solvatationszustand angestrebt, der zwischen der vollständigen Solvation des Lösungszustandes und dem desolvatisierten Zustand eines harten und festen Präzipitats liegt. Dieser Zustand wird durch Annäherung an den isoelektrischen Punkt erreicht, ohne jedoch diesen zu überschreiten. Die Beibehaltung einer ausreichenden Solvation, die auf das Polymer weichmachend und elastifizierend wirkt, ist für seine Binefähigkeit wichtig.

Eine vollständige Solvation des Polymers ist zu Beginn des Verfahrens nicht zwingend erforderlich. Oft genügt eine begrenzte Solvation, die wenigstens einen kolloidalen Lösungszustand zuläßt.

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

Während der Koazervation ist eine lokale Übersäuerung möglichst zu vermeiden. Sie würde zu stark entwässerten Anteilen von geringer Bindekraft oder zur Flockenbildung führen. Jedenfalls soll die Pigmentsuspension nicht zu der Lösung des Absäuerungsmittels hinzugegeben werden, weil dieses dann vorübergehend im Überschuß vorläge. Das Absäuerungsmittel wird unter Rühren unter möglichst gleichmäßiger

5 Verteilung mit einer Geschwindigkeit zugesetzt, die mit der Umsetzung mit dem Polymer schritt hält. Um unwirtschaftlich lange Koazervationszeiten zu vermeiden, ist eine möglichst intensive Rührung vorteilhaft.

Durch erneute Neutralisation kann das Koazervat wieder solvatisiert oder sogar in Lösung gebracht werden. Das ist für die Aufarbeitung von Altpapier von Bedeutung.

10 Anwendung der behandelten Pigmentsuspension

Die erfindungsgemäß behandelte Pigmentsuspension eignet sich zur Herstellung von Papieren mit hohem Pigmentgehalt auf der Papiermaschine. Die höchsten Festigkeitswerte werden erreicht, wenn die behandelte Suspension in den Faserstoff eingearbeitet wird. Man kann gegebenenfalls auch so vorgehen,

15 daß man in der Stoffzentrale der Papiermaschine das Pigment, das Bindemittel und den Faserstoff vermischt und die Koazervation durch Zusatz des Absäuerungsmittels zu diesem Gemisch bewirkt. Ebenso kann man das Bindemittel in den alkalisch eingestellten Faserstoff einarbeiten, dann das Pigment zumischen und anschließend die Koazervation durchführen. Danach erfolgt jeweils nach üblichen Methoden die Blattbildung auf dem Sieb. Vorzugsweise wird das Papier anschließend satiniert.

20 Man erhält auf diese Weise Papiere mit einem Gesamtgehalt an Pigment bis zu 45 Gew.-%, vorzugsweise 17 bis 35 Gew.-%. Im Extremfall läßt sich der Pigmentgehalt noch weiter steigern; selbst Gehalte von 60 Gew.-% sind erreichbar. Im Verhältnis zu dem hohen Pigmentgehalt ist die Reißlänge des Papiers - als charakteristische Meßgröße seiner Festigkeit - erstaunlich hoch. Die Erfindung gestattet somit, Papiere mit üblichen hohen Pigmentgehalten und gesteigerter Reißlänge oder Papiere mit üblicher

25 Reißlänge und deutlich erhöhtem Pigmentgehalt herzustellen. Letzteres bedeutet eine Kostenminderung, da die Pigmente in der Regel billiger als die Faserstoffe sind, und gleichzeitig eine Qualitätsverbesserung der Druckeigenschaften durch den hohen Pigmentgehalt.

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

30

Das Bindemittel

Für das Verfahren der Erfindung geeignete Bindemittel können als kolloidale Lösungen oder Dispersionen zur Verfügung stehen, wie beispielsweise Homo- und Copolymerisate auf Basis von Vinylacetat und

35 Crotonsäure oder teilverseifte Poly(meth)acrylate. Bevorzugt sind Homo- und Copolymerisate aus Acryl- und/oder Methacrylsäure in Form ihrer Natriumsalze.

Das Bindemittel ist in der reinen Säureform nicht wasserlöslich und muß in einen für die Koazervation geeigneten Solvatationszustand versetzt werden. Zu diesem Zweck muß ein ausreichender Teil der Carboxylgruppen in Form von Carboxylatgruppen vorliegen. Sie bewirken die Solvatisierung des Polymerisats mit Wasser, so daß es im echt gelösten oder wenigstens im kolloidal gelösten Zustand vorliegt. Echte

40 Lösungen sind weitgehend klar. Kolloidale Lösungen zeichnen sich durch eine mehr oder weniger deutliche Trübung aus. Wenn das Polymer noch nicht neutralisierte Carboxylgruppen enthält, kann eine kolloidale, leicht trübe Lösung durch weitergehende Neutralisation in eine echte Lösung übergeführt werden.

Der erforderliche Solvatationszustand wird durch einen ausreichenden Gehalt an Carboxylatgruppen im Polder erreicht. Bei hoch carboxylgruppenhaltigen Polymeren genügt manchmal schon eine teilweise Neutralisation der Carboxylgruppen zu Carboxylatgruppen, während bei Copolymeren mit einem niedrigen Carboxylgruppengehalt meistens eine vollständige Neutralisation notwendig ist. Liegt der Carboxylgruppengehalt zu niedrig, so läßt sich auch bei vollständiger Neutralisation keine ausreichende Solvatisierung erreichen.

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

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

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

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

- 5 Als Comonomere können leicht oder schwer wasserlösliche äthylenisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Monomere am Aufbau des Polymerisats beteiligt sein. Eine vorteilhafte Wirkung haben Ethylen und Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure, insbesondere mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest. Ihr Anteil beträgt vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%. Andere verwendbare Comonomere sind z.B. Styrol, Acrylnitril oder Vinylacetat. Stärker hydrophile oder
10 wasserlösliche Comonomere, wie Acryl- und/oder Methacrylamid oder Hydroxyalkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure, können in Anteilen bis insgesamt etwa 30 Gew.-%, vorzugsweise bis 10 Gew.-%, mitverwendet werden. Schließlich können auch geringe Anteile von vernetzenden Comonomeren mit zwei oder mehr äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Gruppen im Molekül, wie Ethylenglykoldiacrylat und -dimethacrylat, Allylacrylat und -methacrylat, am Aufbau des Polymerisats beteiligt sein. Ihr
15 Anteil muß jedoch niedrig genug sein, um noch eine ausreichende Solvatisierung zu gestatten, beispielsweise bis zu 3, vorzugsweise bis zu 1, insbesondere bis zu 0,1 Gew.-%.

- Eine befriedigende Wirkung als Bindemittel setzt ein ausreichendes Molekulargewicht des Polymerisats voraus. Es soll im allgemeinen wenigstens 20 000, vorzugsweise 50 000 bis 1 Million betragen, jeweils als Gewichtsmittelwert bestimmt. Noch höhere Molekulargewichte führen zu hohen Viskositäten, die den
20 Einsatz auf der Papiermaschine erschweren, ohne für die Binderwirkung förderlich zu sein. Bevorzugte Bindemittel haben in Form einer mit Natronlauge auf pH 9 eingestellten wäßrigen Lösung bei einer Konzentration von 200 g/l und 20 °C eine Viskosität von mehr als 100, insbesondere mehr als 1000 mPa s. Diese Viskosität wird von sehr hochmolekularen Bindemitteln schon bei einer Konzentration von etwa 30 g/l erreicht.

- 25 Bezogen auf das Gewicht des trockenen Pigments wird das Bindemittel zweckmäßig in einer Menge von 1 bis 11, vorzugsweise von 2 bis 5 Gew.-%, berechnet als reines, nicht neutralisiertes Polymerisat, eingesetzt.

Das Pigment

30

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

Das Absäuerungsmittel

40

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

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

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

Bevorzugte Arbeitsweise

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

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

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

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

Beispiele

a) Allgemeine Arbeitsweise

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

b) Verwendete Bindemittel

Acrosol A 40 D (Handelsbezeichnung der BASF AG, Ludwigshafen): Wäßrige anionische Dispersion eines Copolymerisats auf Basis von Acrylsäure, Acrylsäureester und Vinylacetat. Der Alkalibedarf für die Herstellung einer Lösung von pH 7,5 beträgt 8,2 Gew.-% NaOH, bez. Polymerisatgewicht, woraus sich ein Acrylsäuregehalt von etwa 15 Gew.-% ergibt.

Rohagit S mV (Handelsbezeichnung der Röhm GmbH, Darmstadt): Pulverförmiges alkalilösliches Acrylharz mit einer Säurezahl von 405 - 440 mg KOH/g. Eine 3-%ige, mit NaOH auf pH 9 eingestellte wäßrige Lösung hat eine Viskosität von etwa 4000 mPa s.

Binder 3: 45-%ige wäßrige Dispersion eines Copolymerisats aus Vinylacetat und 6 Gew.-% Acrylsäure.

Binder 4: 30-%ige wäßrige Dispersion eines Copolymerisats aus 69,8 % Ethylacrylat, 30 % Methacrylsäure, 0,2 % Ethylenglykoldimethacrylat; Viskosität 1-%ig, mit NaOH auf pH 9 eingestellt: 6000 mPa s.

Binder 5: Pulverförmiges Copolymerisat aus 30 % Styrol und 70 % Methacrylsäure; Viskosität der 20-%igen, mit Ammoniak neutralisierten Lösung etwa 7000 mPa s.

Binder 6: 25-%ige wäßrige Lösung, Na-Salz eines Copolymerisats aus 34 % Butylacrylat, 31 % Acrylnitril, 24 % Methylmethacrylat, 2 % Ethylacrylat, 7,8 % Methacrylsäure, 0,2 % Acrylsäure; pH 8,5, Viskosität 3000 mPa s.

Binder 7: 25-%ige wäßrige Lösung eines Copolymerisats aus Ethylen und Acrylsäure 80:20 Gew.-%.

c) Versuchsreihe und Ergebnisse: siehe Tabelle 1

Die Versuche 1, 2 und 16 wurden als Nullversuche ohne Bindemittelzusatz durchgeführt, um eine Vergleichsbasis für die Reißlänge bei gleichem Pigmentgehalt, jedoch ohne Binder zu haben.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Nr.	Binder	Binder [%]	pH der Pigment-suspension	Pigment/Faser Verhältnis	Füllstoff-gehalt [%]	Reißlänge [m]	Zetapotential [mV]
1	---	-	7	68/32	36.2	1220	negativ
2	---	-	7	78/22	42.4	950	negativ
3	Acrosol A 40D	1	7	78/22	42.7	1050	negativ
4	Acrosol A 40D	1	6	68/32	38.2	1200	negativ
5	Acrosol A 40D	1	5	78/22	49.1	790	negativ
6	Acrosol A 40D	4	7	68/32	33.4	1610	negativ
7	Acrosol A 40D	4	6	68/32	39.7	1300	negativ
8	Acrosol A 40D	4	5	68/32	39.7	1240	negativ
9	Acrosol A 40D	4	7	78/22	41.6	1340	negativ
10	Acrosol A 40D	4	6	78/22	39.1	1240	negativ
11	Rohagit S, mv	1	5.5	68/32	31.7	1520	-32.4
12	Rohagit S, mv	1	5.5	78/22	38.2	1240	negativ
13	Rohagit S, mv	1	5.5	68/32	41.9	1320	negativ
14	Rohagit S, mv	1	5.5	78/22	49.9	950	negativ
15	Binder 3	4	5.5	68/32	41.7	1720	negativ
16	---	-	5.5	68/32	38.2	635	negativ
17	Binder 4	4	5.5	68/32	35.8	1127	negativ
18	Binder 5	4	5.5	68/32	33.7	1182	negativ
19	Binder 6	4	5.5	68/32	39.5	1009	negativ
20	Binder 7	4	7.5	68/32	42.3	861	negativ

Die Versuchswerte 3 bis 15 beziehen sich auf die Nullversuche 1 und 2. Die Versuche 17 bis 20 beziehen sich auf den Nullversuch Nr. 16.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung eines in Wasser suspendierten Pigments für die Papierindustrie mit einem wäßrigen Bindemittel durch Ausfällung des Bindemittels auf dem Pigment durch Koazervation,
5 dadurch gekennzeichnet,
daß als Bindemittel ein durch Carboxylatgruppen solvatisiertes hochmolekulares Polymerisat einer äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Carbonsäure eingesetzt wird, daß dem gelösten Bindemittel allmählich ein Absäuerungsmittel zugesetzt wird, bis die Koazervation des Bindemittels eintritt, und das Koazervat auf dem suspendierten Pigment niedergeschlagen wird, wobei die
10 Menge des Absäuerungsmittels so begrenzt wird, daß das Pigment eine negative Oberflächenladung beibehält.
2. Verfahren zur Herstellung von füllstoffhaltigem Papier durch Blattbildung aus einem wäßrigen Papierstoff, dadurch gekennzeichnet, daß dieser ein gemäß Anspruch 1 behandeltes Pigment enthält.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganisches Pigment Kaolin, Calciumsulfat, Talkum oder Titandioxid eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel ein Polymerisat mit einem Molekulargewicht $M_w > 20\,000$, vorzugsweise $> 50\,000$ eingesetzt wird.
- 20 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel ein Polymerisat eingesetzt wird, das 6 bis 80, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-% Einheiten der Acryl-, Methacryl- oder/und Maleinsäure enthält.
- 25 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Absäuerungsmittel ein sauer reagierendes Salz eines mehrwertigen Metallkations eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Aluminiumsulfat eingesetzt wird.
- 30 8. Wäßrige Suspension eines Pigments für die Papierindustrie, das ein Koazervat enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das behandelte Pigment eine negative Oberflächenladung aufweist und das Koazervat eines durch Carboxylatgruppen solvatisierbaren hochmolekularen Polymerisat einer äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Carbonsäure enthält.
- 35 9. Wäßrige Suspension nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß in der wäßrigen Phase weniger als 5 Gew.-% des Bindemittels enthalten ist.
- 40 10. Wäßrige Suspension nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt des Bindemittels in der wäßrigen Phase nach einer intensiven Scherbehandlung von 3 min mittels eines Hochgeschwindigkeitsrührers bei 4000 Upm nicht mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Bindemittelgehalt der Suspension, beträgt.

Claims

- 45 1. A process for treating a pigment for the paper industry, suspended in water, using an aqueous binding agent, by precipitating the binding agent on the pigment through coacervation, characterised in that a highly molecular polymer of an ethylenically unsaturated, radically polymerisable carboxylic acid, solvated by carboxylate groups, is used as a binding agent, that an acidifying agent is gradually added
50 to the dissolved binding agent until the coacervation of the binding agent takes place, and the coacervate is precipitated on the suspended pigment, the amount of the acidifying agent being limited in such a way that the pigment retains a negative surface charge.
- 55 2. A process for preparing filler-containing paper through sheet formation from an aqueous paper material, characterised in that said paper material contains a pigment treated according to claim 1.
3. A process according to claim 1 or 2, characterised in that china clay, calcium sulphate, talcum or titanium dioxide are used as inorganic pigment.

4. A process according to claim 1 or 2, characterised in that a polymer with a molecular weight $M_w > 20,000$, preferably $> 50,000$ is used as binding agent.
- 5 5. A process according to claim 4, characterised in that a polymer is used as binding agent which contains 6 to 80, preferably 10 to 80 wt.% of units of acrylic, methacrylic and/or maleic acid.
6. A process according to one or more of claims 1 to 5, characterised in that a salt of a multi-valent metal cation, which has an acidic reaction, is used as acidifying agent.
- 10 7. A process according to claim 6, characterised in that aluminium sulphate is used.
8. An aqueous suspension of a pigment for the paper industry containing a coacervate, characterised in that the treated pigment has a negative surface charge and the coacervate contains a highly molecular polymer of an ethylenically unsaturated, radically polymerisable carboxylic acid which may be solvated
15 by carboxylate groups.
9. An aqueous suspension according to claim 8, characterised in that less than 5% of the binding agent is contained in the aqueous phase.
- 20 10. An aqueous suspension according to claim 9, characterised in that after an intensive shearing treatment of 3 min. using a high-speed stirrer at 4,000 rev/min., the content of the binding agent in the aqueous phase is not more than 10 wt.% based on the total binding agent content of the suspension.

Revendications

- 25 1. Procédé de traitement d'un pigment en suspension dans l'eau pour l'industrie papetière, avec un liant aqueux, par précipitation du liant sur le pigment par coacervation, caractérisé en ce qu'on utilise, comme liant, un polymère de masse moléculaire élevée, solvate par des groupes carboxylate, d'un
30 acide carboxylique à insaturation éthylénique, polymérisable par polymérisation radicalaire, on ajoute progressivement au liant dissous un agent d'acidification, jusqu'à la coacervation du liant, et on fait précipiter le coacervat sur le pigment en suspension, la quantité de l'agent d'acidification étant limitée de façon que le pigment conserve une charge superficielle négative.
- 35 2. Procédé de préparation de papier contenant une charge, par formation de feuilles à partir d'une pâte à papier aqueuse, caractérisé en ce que celle-ci contient un pigment traité selon la revendication 1.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, comme pigment inorganique, on utilise du kaolin, du sulfate de calcium, du talc ou du dioxyde de titane.
- 40 4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, comme liant, on utilise un polymère ayant une masse moléculaire $M_w > 20\ 000$, de préférence $> 50\ 000$.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que comme liant, on utilise un polymère qui contient de 6 à 80, de préférence 10 à 80 % en poids de motifs acide acrylique, acide méthacrylique
45 et/ou acide maléique.
6. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que comme agent d'acidification, on utilise un sel à réaction acide d'un cation métallique à valences multiples.
- 50 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on utilise du sulfate d'aluminium.
8. Suspension aqueuse d'un pigment pour l'industrie papetière, contenant un coacervat, caractérisée en ce que le pigment traité présente une charge de surface négative et le coacervat contient un polymère de masse moléculaire élevée, pouvant être solvate par des groupes carboxylate, d'un acide carboxylique à insaturation éthylénique, polymérisable par polymérisation radicalaire.
55
9. Suspension aqueuse selon la revendication 8, caractérisée en ce que la phase aqueuse contient moins de 5 % en poids de liant.

- 10.** Suspension aqueuse selon la revendication 9, caractérisée en ce que la teneur en liant de la phase aqueuse, après un traitement de cisaillement intense de 3 minutes, au moyen d'un agitateur à grande vitesse, à 4000 t/mn, ne dépasse pas 10 % en poids par rapport à la teneur totale en liant de la suspension.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55