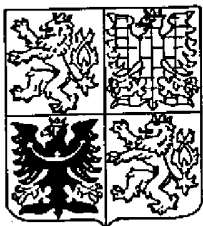


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 27.05.93
(32) 29.05.92
(31) 92/4217779
(33) DE
(40) 16.02.94

(21) 1010-93

(13) A3

5(51)

C 01 B 33/20
C 01 B 33/26
D 21 H 19/40
B 41 M 1/36
B 41 M 1/02
B 41 M 1/10

(71) Süd-Chemie Aktiengesellschaft, München, DE;

(72) Coutelle Helmut dr., Freising, DE;
Hlavatsch Joachim dr., Ottobrunn, DE;
Ruf Friedrich dr., Tiefenbach, DE;
Schott Hartmann, Mauern, DE;

(54) **Nátěrový pigment**

(57) Popisuje se nátěrový pigment pro potahování nosičů tisku, zejména papíru nebo kartonu, který obsahuje nejméně jeden bobtnavý vrstvený silikát, který je fixovatelný na nosiči tisku v podstatě bez pojiva, přičemž podíl bobtnavého vrstveného silikátu činí nejméně 30 % hmot. a bobtnající objem nátěrového pigmentu 5 až 30 ml, vztaženo na suspenzi 2 g nátěrového pigmentu ve 100 ml vody. Dále se popisuje vodná nátěrová barva, která obsahuje takovýto nátěrový pigment, jakož i nosič tisku, který je potažen na jedné straně nebo oboustranně nátěrovým pigmentem popřípadě nátěrovou barvou. Dále je popsán způsob zlepšení odstraňování nátěrů z potisknutých nosičů tisku.

033194	00310	27 V 93	U.S.D.	EP-A-O	283 300	21 H 1/22
--------	-------	---------	--------	--------	---------	-----------

Nátěrový pigment

Oblast techniky

Vynález se týká nátěrových pigmentů pro materiály k potištění, které obsahují celulózu, zejména pro papír a kartón, obsahující alespoň botnavý vrstvený silikát.

Dosavadní stav techniky

Nátěrové pigmenty na bázi botnavých, smektických hlín jsou známy například z EP-A-O 283 300. Vedle smektických hlín mohou tyto pigmenty obsahovat ještě až 30 % sekundárních pigmentů nebo pigmentů s plnidly, jako kaolinem nebo kalciumkarbonátem. Pigmentový nátěr nečiní více než 5 g/m^2 , s výhodou ne více než 1 g/m^2 . Jako smektická hlína se může používat například přírodně se vyskytující natriumbentonit /Wyoming-bentonit/. Tento má ale botnavost okolo 50 ml /2 g ve 100 ml vody/. Navzdory jeho velké botnavosti lpí na papíře bez pojiva velmi špatně a proto je potiskovatelnost způsobem ofsetového tisku /kontakt s vodou/ problematická. Dále je popsáno použití evropských bentonitů s vyměnitelnými ionty natria a kalcia. Barvy pro natírání štětcem, vyrobené z těchto bentonitů, lpí na povrchu papíru bez pojiva špatně, což se projevuje zejména v jevu "missing dots". Jinak nejsou tyto vrstvené silikáty a podmínky použití blíže definovány. Vzhledem k tomu, že se u těchto bentonitů jedná o přírodní materiály, mění se značně vlastnosti, což se pozoruje zejména na tom, že se s nimi při výrobě dá špatně manipulovat a na tom, že kolísá opacita tisku a tisková barva krvácí. U na-

triumbentonitů zabraňuje velký botnající objem a tím i velká viskozita možnostem nanášet nátěrový pigment za normálních provozních podmínek / srovn. i "TAPPI-Journal ", květen 1992 , stránky 231 až 237; " Das Papier ", sešit 16, 1992 , stránky 273 až 277/. Papíry natřené těmito pigmenty byly jen málo odolné vůči vytrhávání vláken , a proto se pro zlepšení lpění na vláčknech papíru přidávala téměř ve všech příkladech pojiva, jako například škrob nebo latex a byl pozorován synergický účinek . Tato pojíva prodražují úpravu povrchu a stěžují recyklaci popřípadě odstraňování barvy z papíru při opětovném zpracování a kromě toho zvyšují i CSB-hodnotu upravovací vody vedené obecně v okruhu, což vede opět ke zvýšení poruchovosti výroby papíru / runability /. Tak může docházet ke slepování na plstěncích, sítech atd. a proděravění papíru. Kromě toho se pigmentový nátěr a tiskové barvy tak fixují na vláčknech , že oddělení tiskových barev je možné pouze za použití větších množství chemikálií nebo s většími ztrátami vláken nebo se ztrátou stupně bělosti.

Z DE-B-736 450 je znám způsob výroby papírů opatřených nátěrem za použití nátěrové hmoty obsahující pojivo a pigment, přičemž jako pojivo slouží v nátěrové hmotě bentonit nebo podobná botnavá hlína. Charakterizace použitého materiálu ale nebyla provedena. Pojiva se normálně používají v řádovém množství 15 až 25 % , takže podíl bentonitu podle tohoto patentového spisu se pohybuje asi ve stejné řádové velikosti. Fixace pigmentů pomocí anorganického pojiva bentonitu není rovněž doložena a je zmiňován přídavek obvyklých pojiv.

c 09 k 3/00

Z DE-A-4 038 886 jsou známy organofilní vrstvené silikáty, obsahující vodu, na bázi bentonitu pro nanášení vrstvy na papír. Organofilní vrstvené silikáty se získají reakcí natriumbentonitu s kvarterními ammoniovými solemi v poměru 69 : 31. Podobný organofilní bentonit a jeho použití v nátěrových hmotách na bázi organických rozpouštědel popisuje EP-A-0 192 252. V obou případech se nejedná o modifikaci povrchu natriumbentonitu ve smyslu změny potenciálu zeta, nýbrž o úplnou hydrofobizaci bentonitu. Tyto pigmenty se mohou proto zpracovávat jen za použití dalších organických síťovadel na nátěrové barvy.

Podobná reakce / listové silikáty na bázi vermiikulitu a/nebo slídy / s alkylammoniovými sloučeninami je známa z DE-C-36 36 850 *c 09 k 3/00*. Z vodné suspenze těchto organofilních silikátů se mohou vyrobti filmy. Tyto materiály se ale naprosto nehodí pro účely předloženého vynálezu.

c 09 c 1/28

Podle US-A-4 943 324 se získají papíry s plnivem zpracováním povrchů kaolinových pigmentů aminem. Úmyslem je snížit ztráty pevnosti mezi vlákny papíru ke které dochází při použití anorganických plniv.

d 44 5 4/26

Z US-A-3 508 952 je konečně známa předúprava vrstvených silikátů solemi chromu a/nebo zirkonia ze účelem snížení propustnosti substrátů obsahujících celulózu pro plyn.

Vynález si klade za základní úlohu najít pigmenty k nanášení štětcem, které nevykazují žádné výše uvedené nedostatky a zlepšují potiskovatelnost, vykazují lepší stav tiskových barev a lepší opacitu tisku nosičů tisku opatřených vrstvou nátěru. Před-

vším by se mělo umožnit, aby se nátěrové pigmenty daly nanášet i na moderních natíracích agregátech a velkými rychlostmi a pro požadované účinky / potiskovatelnost / by měla vystačit i menší hmotnost nátěru, aby se zaručila možnost výroby papírů například s kvalitou LWC a ULWC se značně sníženou plošnou hmotností. Dále měl vynález za základní úlohu připravit nosiče tisku, které by se daly snadno zbavit barvy a tím se staly " snesitelnějšími pro životní prostředí ", než až dosud existující nosiče tisku.

Podstata vynálezu

S překvapením bylo nyní zjištěno, že i za moderních podmínek potiskování / velké rychlosti tisku, krvácející tiskové barvy, velká vlhkost / například při potiskování ofsetem / atd., se dá nátěrový pigment fixovat i bez použití organických pojiv na vlákna tak, že při potiskování papírů nedochází k žádnému prášení nebo omílání pigmentového nátěru a vznikající nosiče tisku lze dobře zbavovat barvy.

Nátěrové pigmenty podle vynálezu obsahují nejmeně jeden botnavý vrstvený silikát, který se dá v podstatě fixovat na nosiči tisku bez pojiva, přičemž podíl botnavého vrstveného silikátu činí nejméně 30 % hmot. a botnavý objem nátěrového pigmentu 5 až 30 ml, vztaženo na suspenzi 2 g nátěrového pigmentu ve 100 ml vody.

Jestliže je botnavý objem nátěrového pigmentu, který obsahuje botnavý vrstvený silikát, větší než 30 ml, tak se zvětšuje viskozita nátěrové barvy vyrobené s tímto pigmentem do té míry, že se tato nátěrová barva nemůže již nanášet pomocí normálních,

moderních, nanášecích agregátů. V principu se sice nátěrová barva může dále zředit, aby se nastavila po -
třebná viskozita - - - - - zmenšením obsahu pevných látek;
tím ale dojde k jiným nedostatkům . Velkým zatížením
papírů vlhkostí při nanášení barvy se naúměrně zvyšuje
četnost tvorby trhlin, takže se mohou používat pou-
ze velmi pevné a vůči vodě rezistentní papíry. Tyto
papíry se obvykle vyznačují velkou plošnou hmotností
a samy o sobě jsou již dobře potiskovatelné. Právě
ale velmi tenké papíry se při zatížení vodou velmi
rychle trhají, takže tyto papíry s plošnou hmotností
20 až 40 g/m² nepřichází pro nanášení nátěru s malým
obsahem pevných látek v úvahu. Kromě toho v normál-
ních papírenských strojích neexistují nezbytné su-
šící dráhy pro sušení papírů , na které se nanáší
nátěrové barvy s malým obsahem pevných látek . Papí-
renské stroje lze pro tyto účely s ohledem na nedo-
statek místa jen sotva dovybavit.

Jestliže je viskozita nátěrové barvy velmi vel-
ká a/nebo obsah pevných látek příliš malý, dá se po-
žadovaná hmotnost nanášené nátěrové barvy jen těžko
kontrolovat , takže se požadované vrstvy , s výho-
dou 1,1 až 3,0 g /m² a stranu nedají nanášet . Je-
stliže je botnající objem nižší než odpovídá obla-
sti uvedené podle vynálezu , tak se sice dají vyro-
biti nátěrové barvy s vyšším obsahem pevných látek
a přesto s viskozitou umožňující dobrou zpracovatel-
nost; lpění pigmentu na papíru se ale značně zmenší.
To je odůvodněno tím, že botnavý vrstvený silikát je
potom nedokonale dispergován a v jednotlivých lame-
lách je delaminován a jeho účinek jakožto pojiva se
nemůže úplně rozvinout.

Na tomto rozporu požadavků mezi velkým botnají-
cím objemem a dobrým účinkem / avšak nepoužitelnou
viskozitou / a malým botnajícím objemem a velkým ob-
sakem pevných látek / avšak horším účinkem/ až dosud
vždy ztroskotala možnost použití takovýchto pigmentů.

Při uvedených botnajících objemech je viskozita
nátěrových barev, vyrobených z nátěrových pigmentů,
i při velkém obsahu pigmentu ještě poměrně malá. Jinak
existuje uvnitř této oblasti překvapivě dobré lpění
nátěrové barvy na nosiči tisku.

Botnající objem nátěrového pigmentu, který činí
s výhodou 8 až 30 ml, se zjistí následující metodou
měření: 2 g pigmentu se pomalu a po dávkách nanese
špachtlí na povrch vody stojatého válce naplněného 100ml
destilované vody. Teprve, když se první dávka potopila,
přidá se druhá dávka. Po té co se 2 g pigmentu úplně
potopily na dno měřicího válce odečte se množství
nabotnalé látky po 1 h na měřicím válci a udá v ml/2g.

Botnavý vrstvaný silikát použitý v nátěrovém pig-
mentu podle vynálezu má jako 2% hmot. disperze ve vodě
teplé 20 °C s výhodou hodnotu pH 7 až 12, a zejména
8,5 až 10,5 . Tato hodnota se obvykle zjišťuje pomocí
pH-metru / se skleněnou elektrodou / analogicky jak je
to popsáno v DIN 53200.

S výhodou se používá botnavý vrstvený silikát s
BET-povrchem 20 až 120, zejména 30 až 80 m²/g. BET-
povrch se stanoví metodou adsorpce s dusíkem podle
DIN 66132.

Obecně má botnavý vrstvený silikát v nátěrovém
pigmentu potenciál zeta -35 až + 10mV. Potenciál zeta,
který se s výhodou pohybuje mezi - 30 až - 5 mV se

měří metodou elektroforézy pomocí "Laser-Zee-Meters 501" firmy Rem Chem v 0,1% suspenzi.

Jako botnavé vrstvené silikáty se používají především minerály skupiny smektitů, jako například bentonit, montmorillonit, hectorit, saponit nebo nontronit. Mohou se používat jak přirozené tak i syntetické vrstvené silikáty, například syntetický hectorit.

Z dispozičních důvodů je výhodný bentonit, přičemž se používají jak přirozené Na-bentonity tak i Ca-bentonity.

Obecně se všechny používané botnavé vrstvené silikáty podrobují také předúpravě, aby se odstranily cizí látky, jako písek, živec a jiné tvrdé nečistoty / dále nazývané " drť"/. Čištění se provádí pomocí mlecích třídících agregátů nebo jiným standardním způsobem používaným v průmyslu zpracování minerálů.

S výhodou činí podíl botnavého vrstveného silikátu nejméně 40, zejména pak nejméně 50 % hmot. Nátěrové pigmenty podle vynálezu mohou vedle botnavého vrstveného silikátu obsahovat i plnicí pigmenty. S výhodou se používá 70 až 91 % hmot. plnicího pigmentu, jako například delaminovaného kaolinu, kalcinovaného kaolinu, přírodního nebo sráženého kalciumkarbonátu, aluminiumhydroxidu, titandioxidu nebo jiného nátěrového pigmentu vhodného pro nanášení na papír. Jestliže se jako výchozí materiál pro botnavý vrstvený silikát použije například bentonit, tak se může použít v přírodě se vyskytující bentonit alkalického kovu, zejména natriumbentonit, neboť tyto dodávají nátěrovým pigmentům potřebný botnavý objem.

Evropské bentonity s vyšším obsahem vyměnitel-

ných iontů alkalických zemin, zejména iontů kalcia, nedosáhnou ani bez ředících pigmentů potřebný botnající objem a musí se proto podrobit cílené aktivaci s vhodnými sloučeninami alkalických kovů. Pro tuto alkalickou aktivaci se hodí například soda, vodní sklo, natriumaluminát, natriumchlorid, natriumsulfát, natriumhydrogenkarbonát, natriumfosfáty, natrium-zeolit atd. V principu jsou vhodné i jiné sloučeniny alkalických kovů, které nastaví požadované vlastnosti. Botnavé přirozené natriumbentonity se mohou rovněž nastavit cílenou aktivací na požadované botnající objemy a viskozity, například aktivací se sloučeninami kalcia jako například kalciumkarbonátem atd. Tím se může za určitých okolností snížit příliš velká botnavost vrstveného silikátu a nastavit botnavost nátěrového pigmentu do oblasti podle vynálezu. Za určitých okolností postačí i jednoduchá mechanická aktivace bez přísady chemikálií, aby se vyrobily nátěrové pigmenty podle vynálezu.

Pomocí nátěrových pigmentů podle vynálezu se mohou natírat i papíry nebo jiné nosiče tisku s malými plošnými hmotnostmi, například katalogové papíry, přičemž se získá dobrá potiskovatelnost i při malých plošných hmotnostech a tisková barva neproráží.

Tyto papíry se až dosud vyráběla natíráním konvenčními nátěrovými pigmenty, které se musely fixovat pomocí organického pojiva, přičemž množství nánosu asi 5 až 15 g/m² a strasu je normální. Papíry natřené nátěrovým pigmentem podle vynálezu dovolí vyrobit srovnatelně potisknutelné papíry i s nanášeným množstvím 0,5 až 6,0 g/m² a

stranu, s výhodou 0,5 až 3,0 g/m² a stranu. S překvapením bylo rovněž zjištěno, že takto vyrobené papíry lze potiskovat jak způsobem hlubokotisku, tak i způsobem ofsetového tisku. Papíry vyrobené podle vynálezu se kromě toho dají dobře zbavovat nátěrové barvy.

Důvod, proč výběrem vlastností nátěrových pigmentů podle vynálezu, lze dosáhnout všechny požadované vlastnosti papíru, není dobře znám. Nátěrové pigmenty uvedeného botnajícího objemu vykazují viskozitu nátěrových barev a koncentraci pevných látek, které jsou vhodné pro homogenní nanášení pomocí běžných, moderních způsobů nanášení. Povrch BET a hodnota pH jsou rovněž parametry, které ovlivňují jak zpracovatelské vlastnosti nátěrových barev vyrobených s nátěrovými pigmenty podle vynálezu, tak i potiskovatelnost nosičů tisku, který se opatřuje jejich vrstvou.

Uvedené oblasti potenciálu zeta, které se mohou popřípadě nastavit pomocí kationizačního prostředku / až 4 % hmot., s výhodou 0,5 až 2,0 % hmot. / dovolí optimalizovat vlastně protichůdné požadavky na dobrou potiskovatelnost / a tím dobrou fixaci nátěru na kostře vláken / a snadné odstranování barvy / a tím usnadněné odloupení tiskových a nátěrových barev/. Zatím co nátěrové pigmenty se jen velmi obtížně dají fixovat, pokud je jejich potenciál zeta negativnější než - 35 mV, na vláknech, která jsou sama negativně nabita, ukazují nátěrové pigmenty podle vynálezu s potenciálem zeta mezi - 35 mV až + 10 mV dostatečné lpění a poskytují papíry s dobrou potiskovatelností a odolností proti vytvrhávání vláken. Nátěrové pigmenty, které vykazují potenciál zeta větší než + 10 mV lpí již z elektrostatických důvodů velmi

dobře na vláknech, avšak dají se jen velmi těžko odstranit. Možnost dosáhnout i při požadovaných malých hmotnostech nátěru homogenní potah, je u nátěrových pigmentů s potenciálem zeta převyšujícím + 10 mV rovněž limitována, neboť tyto pigmenty mají sklon k tvorbě oblačnosti a tím k nerovnoměrnému potahu. Dobrá odstranitelnost nátěrové barvy z tiskových nosičů podle vynálezů lze pravděpodobně odvozovat z toho, že se při obvyklých procesech odstranování nátěrové barvy tisková barva odlučuje spolu s nátěrovým pigmentem od vláken papíru.

Ve vyjimečných případech vykazují nátěrové pigmenty podle vynálezu potenciály zeta, které se pohybují mimo uvedené oblasti. V normálním případě jsou potom pigmenty negativnější než je uvedeno. Přísadou kationizačního prostředku, s výhodou k botnavému vrstvenému silikátu, se ale může požadovaná oblast nastavit. Používaná kationizační prostředky mohou být všechny běžné prostředky jako například poly-diallyl-dimethylammoniumchlorid /Poly-DADMAC/, kationtové uhlohydráty, jako kationtový škrob, guar atd. S výhodou se používají kationizační prostředky, které nepůsobí ani jako pojivo ani nemohou změnit vlastnosti nátěru.

Předmětem vynálezu je dále vodná nátěrová barva, obsahující nátěrový pigment, který je výše definován, v koncentraci 5 až 50 % hmot., s výhodou 16 až 50 % hmot., a nejvýhodněji 21 až 40 % hmot., jakož i popřípadě pomocný dispergační prostředek.

S výhodou má vodná nátěrová barva viskozitu až asi 2000 mPa.s, zejména pak 100 až 2000 mPa.s.

Jako pomocné dispergační prostředky se mohou používat například polyakryláty, polyfosfáty nebo

jiné běžné pomocné dispergační prostředky. Nátěrové barvy podle vynálezu lpí na nosiči tisku s překvapením i bez pojiva.

Hodnota pH nátěrové barvy činí s výhodou asi 7 až 12, zejména asi 8,5 až 10,5.

Vynález se dále týká způsobu k potahování nosiče tisku vodnou nátěrovou barvou, která je výše definována; tento způsob je charakterizován tím, že se nátěrová barva nanáší na nosič tisku rychlostí 500 až 2000 mm^{-1} .

Předmětem vynálezu je dále nosič tisku, zejména papír nebo karton, který je potažen výše definovanou nátěrovou barvou na jedné nebo obou stranách. S výhodou činí plošná hmotnost asi 25 až 38 g/m^2 . S výhodou činí hmotnost nátěrového pigmentu asi 0,5 až 6,0, zejména pak 1,1 až 3,0 g/m^2 pro stranu. Nosič tisku je charakterizován tím, že je možné ho potiskovat jak způsobem hlubokotisku tak i ofsetovým tiskem a kromě toho se může snadno nátěrová barva odstranit. Potažený nosič tisku se po potahování podrobí superkalandrování nebo měkkému kalandrování, přičemž měkké kalandrování je výhodné.

Předmětem vynálezu je dále způsob zlepšení odstranění nátěrových barev z potisknutých nosičů tisku, zejména papíru a kartonu, který je charakterizován tím, že se vyjde od nosiče tisku, který je potažen jednostranně nebo na obou stranách nátěrovým pigmentem fixovaným v podstatě bez pojiva, který obsahuje při nejmenším jeden botnavý vrstvený smektický silikát, přičemž podíl botnavého vrstveného silikátu činí alespoň 30 % hmot. a botnavý objem nátěrového pigmentu 5 až 30 ml, a takto po-

tažený nosič tisku se podrobí běžnému způsobu odstraňování nátěrů.

S výhodou se vychází od potisknutého nosiče tisku, který obsahuje nejméně 1 g, s výhodou nejméně 1,5 g nátěrového pigmentu pro m^2 a stranu, přičemž barva je v podstatě adsorbována ve vrstvě nátěrového pigmentu.

Příklady provedení vynálezu

Vynález je dále blíže vysvětlen příklady, které ho ale neomezuji.

Příklad 1

Bentonit řeckého původu /"Ca/Mg-bentonit"/ obsahující na místech mřížky mezivrstvy Ca^{2+} a Mg^{2+} byl suspendován ve vodě a vyčištěn pomocí hydrocyklo-nu zbaven hrubších nečistot, tak zvané "drti". Materiál bez drti se potom zahustil vakuovou filtrací na obsah vody 30 až 50 % hmot. a 5 minut aktivován sodou v dvouhrádelovém míchačlu. Produkt byl šetrně usušen v sušárně s cirkulujícím vzduchem na obsah vody asi 10 % hmot. a rozele v kladivovém rotačním mlýnu na d50 -hodnotu / měřeno v Malvern Particle Sizer 2600 c/ 5 až 7 μm .

Takto byla upravena podstatná část Ca-bentonitů a Ca/Mg-bentonitů následujících příkladů. Na-bentonity byly ve 2% množství suspendovány a vyčištěny opakovanou sedimentací a dekantací. Zahuštění se provádělo kombinovanou sedimentací a odstředěním. Aktivace, sušení a rozemletí se provádělo výše uvedeným způsobem.

Relevantní data řeckého bentonitu aktivovaného

1% sody jsou shrnuta v tabulce I. Byla zjištěna následujícím způsobem :

Botnající objem :

Kalibrovaný 100 ml měřicí válec se naplní 100 ml destilované vody. 2,0 g látky, která se má měřit, se vnese po dávkách 0,1 až 0,2 g pomalu na povrch vody. Po té co materiál klesne přidá se další množství. Po ukončení přidávání se počká jednu hodinu a potom se odečte objem zbotnalého objemu v ml/2 g.

hodnota pH :

Hodnota pH se zjišťuje pomocí skleněné elektrody podle DIN ISO 7879.

Potenciál zeta:

Měření potenciálu zeta se provádělo metodou elektroforézy na "Laser-Zee-Meter 501" firmy Pem Chem. v 0,1% suspensi.

Specifický povrch:

Měření se provádělo methodou BET. Pracovalo se podle DIN 66132.

Nátěr:

Aktivovaný bentonit byl zpracováván 5ti minutovým stříhem Při 5000 ot/min v "Ultra-Turrax" na suspenze s obsahy pevných látek a/ 5, b/ 10, c/ 16, d/ 22 a d/ 22 a e/ 30 % hmot. ve vodě a pomocí ruční stěrky natřen na 49 g/m² natěrací¹²⁰ surového papíru / příklady la až le/ popřípadě průmyslově na gravurcoateru s pracovní šířkou 1250 m při rychlosti 550 m/min. Obsah pevných látek v nátěrové barvě se zde pohyboval okolo 21 % hmot./ příklad 1f/. Stanovení hmotnosti potahu se provádělo po-

mocí opětovného zvažení . Výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Ipění nátěru :

Natřený a při 50 % relativní vlhkosti vzduchu ekvilibrovaný papír byl polepen na délce 15 cm 20 mm širokým lepicím proužkem /"Tesa"- proužek /, který byl fixován přiložením závaží tlakem 50 kg/cm^2 po dobu 30 sec. Po pomalém plynulém stáhnutí lepicího proužku bylo určováno vizuálně množství a rozdělení vytržených částic čar nátěru . V tabulce znamená

+ + + dokonalá fixace čáry; neodloučí se žádné částice čáry;

--- žádné lpění čáry, dokonalé odloučení.

Potiskovatelnost :

Natřené papíry byly potiskovány v RK-laboratorním stroji pro hlubokotisk firmy Print Coat Instrument Ltd. / UK při hloubce nádobek 0,4 až 1,2 um černou hlubokotiskovou barvou firmy Kast a E Ehinger GmbH. Posouzení tisku se provádělo vizuálně, přičemž polotónová plocha / hloubka rastru 0,8 um/ byla použita pro stanovení kvality tisku a plnotónová plocha /hloubka rastru 1,2 um/ pro stanovení prosvítání tiskové barvy a prorážení tiskové barvy.

Při tom znamená

+ + + velmi dobrý, klidný tiskový obraz s velmi malým prorážením a prosvítáním na rubové straně listu ;

--- velmi špatný, neklidný tiskový obraz , silné prorážení a prosvítání na rubové straně listu.

Jak ukazují tabulky Ia a Ib , splnily materiá-

ly z příkladů 1a až 1f všechny výhody podle vynálezu a poskytly bez pojiva dobře lpící a navzdory malým čárovým nátěrům vynikajícím způsobem potisknutelný nátěr.

Příklady 2 a 3 / srovnání /

Bentonity aktivované vyššími množstvími sody, z příkladů 2 a 3 nesplňují co se týká botnajícího objemu výhody podle vynálezu a poskytují v souhlase s tím horší lpění nátěru a jsou hůře potiskovatelné. Rovněž potenciál zeta se v příkladu 3 pohyboval mimo výhodnou oblast. Dále vykazovaly příklady 2 a 3 velmi vysoké viskozity suspenze se silnou thixotropií, takže se požadovaná hmotnost nátěru dosáhle jen pomocí vícenásobného nánosu.

Příklad 4

Ca-bentonit tureckého původu byl vyčištěn způsobem popsaným v příkladu 1 a rovněž aktivován způsobem podle příkladu 1. Z tohoto byly vyrobeny nátěrové barvy s obsahem pigmentu 20 % hmot. bez pojiva. Nátěrové barvy splnily všechny parametry podle vynálezu a poskytly dobré lpění čáry a dobrou potiskovatelnost.

Příklady 5 až 7

Příklady 5 až 7 ukazují možnost vyrobit aktivací alternativními alkáliemi, jako vodním sklem 37/40, natriumaluminátem a/nebo natriumsulfátem / srovn. tabulku 1b/ nátěrové pigmenty podle vynálezu. Pigmenty podle příkladů 5 až 7 se daly při obsazích pevných látek 25 % dobře zpracovávat, nátěry vykazovaly dobré lpění a potiskovatelnost.

Příklady 8 / srovnání /, 9 až 11 a 12 / srovnání/

Ca-bentonit bavorského původu byl vyčištěn podle příkladu 1 a aktivován 0,1,2,3 popřípadě 6 % sody. Tabulka Ib ukazuje, že bentonit neupravený sodou /příklad 8, srovnání /vykazoval příliš malý botnající objem a z něho vyrobená nátěrová barva / obsah pigmentu 30 % hmot./ špatné lpění čáry a špatnou potiskovatelnost. Příklady 9 až 11 splňovaly předpoklady podle vynálezu, a z něho vyrobené nátěrové barvy ukazovaly dobré výsledky tisku při všech koncentracích pigmentu. Hodnoty uvedené v tabulce Ib byly získány při koncentracích pigmentu 8 % hmot. Příklad 12 / srovnání / ukazoval příliš velký botnající objem a příliš negativní potenciál zeta a nehodil se v souhlasu s tím jako nátěrový pigment.

Příklady 13 a 14 / srovnání /

Na-bentonit z Wyomingu, který se používal podle příkladu 3 EP-A-0283 300, byl vyčištěn, jak je výše popsáno, sedimentací a dekantací. Takto vyrobený a dodatečně 1 % sody aktivovaný nátěrový pigment se pohyboval co se týká botnajícího objemu a potenciálu zeta mimo výhody podle vynálezu. Pigmenty se daly velmi těžko aplikovat a přinášely nedostatečné lpění a potiskovatelnost.

Příklad 15

Byl vyroben syntetický hectorit /Optigel SH přihlašovatelky / podle způsobu známého v literatury hydrotermálním způsobem z vodního skla, magneziumchloridu a lithiumchloridu. Mohl se zpracovávat s 1 % hmot. polyfosfátu jako dispergačním prostředkem při velkých obsazích pevných látek. Tabulka Ib ukazuje vý -

sledky pro nátěrové barvy s obsahem pigmentu 15 % hmot.

Příklad 16 / srovnání /

Bavorský Ca-bentonit byl po vyčištění s 25 % kyselinou sírovou kněten, čímž_{ne} se zvětšil specifický povrch na 155 m²/g. Produkt se dal fixovat na surovém papíru bez pojiva s koncentrací pigmentu 30 % hmot. a papír se tedy nemohl potiskovat.

Příklady 17 /srovnání / a 18 až 24

Příklady znázorněné v tabulce II ukazují, že se aktivovaný bentonit ze srovnávacího příkladu 3 dá převést odpovídající modifikací kationtovými činidly na nátěrový pigment podle vynálezu. Při tom se zmenší botnající objem. Současně se potenciál zeta nastaví na hodnoty mezi -35 mV až + 10 mV.

Reakce bentonitu s kationtovými činidly se prováděla v 5% vodné suspenzi, přičemž byla dodržena vždy doba 15 min. Takto modifikovaná suspenze se mohla buď natírat přímo, nebo se pigment izoloval vakuovou filtrací, charakterizoval a zpracoval s obsahem pigmentu 25 % hmot. na nátěrové barvy.

V příkladu 17 / srovnání/ se nechal bentonit zreagovat s 0,5 % kondenzátu dikyandiamidu s formaldehydem. Botnající objem byl ještě příliš velký. I potenciál zeta zůstal s - 36 mV ještě mimo výhodnou oblast; pigment, který byl použit jako nátěrová barva s obsahem pigmentu 5 % hmot., se nehodil. V příkladech 18 až 20 se podařilo správně nastavené botnajícího objemu a potenciálu zeta; daly se tedy s vyrobenými nátěrovými barvami / obsah pigmentu 25 % hmot./ dosáhnout t dobré výsledky tisku.

V příkladu 21 se botnající objem pohyboval na spodní mezní hodnotě. Dále byl změněn elektrický náboj pigmentu na + 16 mV. Pigment, který byl nanášen z nátěrové barvy s obsahem pigmentu 25 % hmot., sice ještě na papíru lpěl, ale potiskovatelnost byla z důvodů oblačné struktury čáry špatná.

Příklady 22 až 24 ukazují, že se pro zmenšení botnajícího objemu mohou úspěšně používat kationtové činidla, které se mohou rovněž úspěšně používat k nastavení potenciálu zeta; rovněž s vysokopolymerním poly-DADMAC, středněpolymerním polyethyleniminem s monomerním dimethyldistearylammoniumchloridem se získaly upotřebitelné nátěrové barvy / obsah pigmentu 20 % hmot./.

Příklad 25

Rovněž nevhodný pigment ze srovnávacího příkladu 13 se dal převést s dikyandiamidformaldehydovým kondenzátem na nátěrový pigment, který poskytl nátěrové barvy s dobrými vlastnostmi potiskování / obsah pigmentu 15 % hmot./.

Příklady 26 až 29 a 30 / srovnání /

Materiál z příkladu 1 podle vynálezu byl řezán různými množstvími nátěrového kaolinu a zpracován na nátěrové barvy s obsahy pevných látek 8 až 40 % hmot. Obsahy pevných látek byly při tom tak voleny, aby se vždy nastavila viskozita asi 500 mPa.s /Brookfield 100 rpm/ / obsahy pevných látek : příklad 26 - 15 % hmot., příklad 27 = 20 % hmot; příklad 28 = 30 % hmot; příklad 29 = 30 % hmot/. Směsi pigmentů byly natřeny bez pojiva v tloušťce asi 2,5 g/m² na 49 g/m² surový papír. Podle tabulky III získala se u příkladů 26 až 29, u

kterých byl zachován botnající objem podle vynálezu , dobré až postačující lpění čáry a dobrá potiskovatelnost. Materiál srovnávacího příkladu 30 / obsah pigmentu 30 % hmot./ se naproti tomu nedal již na papíru fixovat.

Příklady 31 a 32

V těchto příkladech byl pigment podle vynálezu z příkladu 1 řezán v poměru 50 : 50 ve vodné suspenzi CaCO_3 a $\text{Al}(\text{OH})_3$. Obsahy pevných látek nátěrových barev činily asi 35 %. Tyto příklady ukazují, že se i jiné známé nátěrové pigmenty dají nejlépe zpracovávat ve směsi s bentonitem z příkladu 1.

Příklad 33

Bentonit z příkladu 1 byl bez přísady pojiv nánášen ze suspenze s 21 % pevné látky na gravurcoateru s pracovní šířkou 1250 mm při rychlosti 550 m/min na 49 g/m^2 surový papír. Hmotnost nátěru činila $1,4 \text{ g/m}^2$. Papír se mohl bez problémů potiskovat jak způsobem hlubokotisku, tak i překvapivě způsobem ofsetového tisku.

Výsledky potisku byly při nejmenším rovnocenné nátěru aplikovaném na stejném natíracím agregátu při $3,5 \text{ g/m}^2$ LLWC nátěrovou barvou , sestávající z nátěrového kaolinu /95 dílů/, akrylátového pojiva /5 dílů / a dispergačního prostředku /0,5 dílů/.

Natřené papíry se kalandrovaly v Soft-Compakt-Kalander /2+2 Nip/ při 130°C a rychlosti 470 m/min, potisknuty způsobem hlubokotisku černou testovací tiskovou barvou a nakonec byla barva odstraněna. Při tom se ukázalo, že u příkladu podle vynálezu

se mohl již při rozvláknění zaznamenat značný zisk stupně bělosti.

Surový papír příklad 33 kaolin-LWC

stupeň bělosti po rozvláknění 29,2 % 42,3 % 34,2 %

To ukazuje velmi dobrou recyklovatelnost nátěrových pigmentů podle vynálezu.

T a b u l k a 1a

pří- klad 1	vrstvený silikát	aktivace se %	pevná látka %	dispergační čin- dlo druh	viskozita / Brookfield 100/ mPa.s
a	Ca/Mg-ben- tonit řecký	soda 1	5	polyfos- fát	0,5 65
b	"	soda 1	10	"	0,5 190
c	"	soda 1	16	"	1,0 650
d	"	soda 1	22	"	1,0 1600
e	"	soda 1	30	"	1,5 2930
f	"	soda 1	21	"	1,0 1520

T a b u l k a I b

př.	vrstvený si- likát	aktivace s	%	botn. objem	hodno- ta pH	poten- ciál zeta	spec. povrch	nános g/m ²
1. a- f	Ca-/Mg- ben- tonit řecký	soda	1	22	9,5	-28	65	1,6
2	"	soda	3	35	10,2	-35	52	1,6
3	"	soda	5	55	11,4	-46	44	1,8
4	Ca-bentonit turecký	soda	3	16	9,8	-30	42	1,6
5	"	voda Gl.37/ 40	8	12	10,0	-32	38	1,8
6	"	NaAlO ₂	5,8	10	9,9	-30	38	2,0
7	"	Na ₂ SO ₄	3	8	8,2	-24	44	1,9
8	Ca-bentonit bavorský	-	-	4	7,5	-22	72	1,9
9	"	soda	1	8	8,9	-26	68	1,8
10	"	soda	2	19	9,5	-28	62	1,8
11	"	soda	1	28	10,2	-32	54	1,5
12	"	soda	6	40	11,3	-39	41	1,6
13	Na-bentonit Wyoming	-	-	50	10,0	-40	68	1,5
14	"	soda	1	58	10,8	-43	64	1,6
15.	hectorit. synth.	-	-	28	10,0	-30	48	1,5
16	Ca-bentonit bavorský	H ₂ SO ₄	25	4	3,5	-20	155	1,8

počr. tabulky Ib

příklad lpění nátěru potiskovatelnost

1 a-f	+++	+++
2	+	+
3	-	-
4	+++	++
5	+++	++
6	+++	++
7	++	++
8	--	---
9	++	++
10	+++	+++
11	+++	+++
12	-	-
13	-	-
14	--	--
15	+++	++
16	---	---

Tabulka II

příkl.	vrstvený silikát	modifikace s %	botn. povrch ml/2g	hodno- ta pH	poten. zeta mVolt	
17.	Ca-/Mg-bent. z př. 3	dikyan- diamid- formal- dehyd	0,5	42	10,9	-36
18.	"	"	1	28	10,5	-28
19.	"	"	2	20	10,2	-14
20.	"	"	3,8	14	10,0	+ 2
21.	"	"	5	5	9,8	+16
22.	"	Poly- Dadmac	0,5	30	10,8	-24
23.	"	poly- ethy- lenimin	0,8	28	10,6	-27
24.	"	dime- thyl-di- stearyl- ammoni- umchlo- rid	1,5	26	10,8	-25
25.	Na-bento- nit Wyoming z př. 13	dikyan- diamid- formal- dehyd	1	26	9,6	-22

pokr. tabulky II

příkl.

čára

nátěr

lpění

potiskovatelnost

g/m^2

17.	1,6	-	-
18.	1,6	++	+++
19.	1,8	++	+++
20.	1,6	++	++
21.	1,8	+	-
22.	1,5	++	+++
23.	1,8	++	++
24.	1,9	++	++
25.	1,4	++	++

T a b u l k a III

př.	vrstvený si- likát	plnivo druh	%	botn. objem ml/2g	nátěr g/m ²	nátěr lpění	potisko- vatelnost
	druh		%				
26.	Ca-/Mg-ben- tonit z př. 1	č.1 nátěro- vý kaolin	80	20 18	2,5	+++	+++
27.	"	"	70	30 15	2,6	+++	+++
28.	"	"	50	50 12	2,2	++	+++
29.	"	"	30	70 7	2,5	+	++
30.	"	"	20	80 4	2,5	--	-
31.	"	CaCO ₃ ná- těrová kvalita	50	50 10	2,2	++	++
32.	"	Al/OH/ ₃	50	50 14	2,4	++	+++

č.j.	33194
ložko	27 V 93
URAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNÍCTVÍ	PŘÍL

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Nátěrový pigment pro potahování nosičů tisku, zejména papíru a kartonu, obsahující alespoň jeden botnavý vrstvený silikát, který je fixovatelný na nosiči tisku v podstatě bez organického pojiva, přičemž podíl botnavého vrstveného silikátu činí nejméně 30 % hmot. a botnající objem nátěrového pigmentu 5 až 30 ml, vztaženo na suspenzi 2 g nátěrového pigmentu ve 100 ml vody.

2. Nátěrový pigment podle nároku 1, v y z n a -
č u j í c í s e t í m, že botnavý vrstvený si-
likát má jako 2% hmot. disperze ve vodě o teplotě 20 °C
hodnotu pH 7 až 12, s výhodou 8,5 až 10,5.

3. Nátěrový pigment podle nároku 1 nebo 2, v y -
z n a č u j í c í s e t í m, že botnavý vrstvený
silikát má BET-povrch 20 až 120, s výhodou 30 až 80 m²/g.

4. Nátěrový pigment podle jednoho z nároků 1 až 3,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že botnavý
vrstvený silikát má potenciál zeta -35 až + 10 mV.

5. Nátěrový pigment podle jednoho z nároků 1 až
4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že podíl
botnavého vrstveného silikátu činí nejméně 40, s vý-
hodou 50 % hmot.

6. Nátěrový pigment podle jednoho z nároků 1 až
4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že podíl
botnavého vrstveného silikátu činí 30 až 70 % hmot.

7. Nátěrový pigment podle jednoho z nároků 1 až 6,

v y z n a ě u j í c í s e t í m , že botnavý vrstvený silikát je bentonit, montmorillonit, hectorit, nontronit nebo saponit přirozeného nebo syntetického původu.

8. Nátěrový pigment podle jednoho z nároků 1 až 7 , v y z n a ě u j í c í s e t í m , že obsahuje 70 až 31 % hmot. jednoho nebo více plnicích pigmentů, jako kaolinu, delaminovaného kaolinu, kalcinovaného kaolinu, přirozeného nebo sráženého kalciumkarbonátu, aluminiumhydroxidu, titandioxidu nebo jiného pigmentu vhodného pro nátěrové barvy.

9. Nátěrový pigment podle jednoho z nároků 1 až 8 , v y z n a ě u j í c í s e t í m , že botnavý vrstvený silikát je pro nastavení potenciálu zeta upraven až 4 % hmot., s výhodou 0,5 až 2,0 % hmot. kationizačního prostředku.

10. Nátěrový pigment podle nároku 9, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že kationizační prostředek je zvolen z oligomerních nebo polymerních organických sloučenin s kvarterním atomem dusíku.

11. Nátěrový pigment podle nároku 9 nebo 10 , v y z n a ě u j í c í s e t í m , že kationizační prostředek je vybrán z polymerních kationtových uhlohydrátů, jako kationtového škrobu nebo guaru, nebo z kvarterních ammoniových sloučenin, jako poly-diallyldimethylammoniumchloridu /Poly-DADMAC/.

12. Vodná nátěrová barva, obsahující nátěrový pigment podle jednoho z nároků 1 až 11, v koncentraci 5 až 50 % hmot., s výhodou 16 až 50 % hmot., zejména pak 21 až 40 % hmot. jakož i pomocné dispergační činidlo.

13. Nátěrová barva podle nároku 12, v y z n a -
č u j í c í s e t í m , že má viskozitu až
3000 mPa.s , s výhodou 100 až 2000 mPa.s.

14. Nátěrová barva podle nároku 12 nebo 13 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že její hodno-
ta pH činí asi 7 až 12 , s výhodou asi 3,5 až 10,5.

14. Způsob potahování nosiče tisku vodnou nátě-
rovou barvou podle jednoho z nároků 12 až 14 , v y -
z n a č u j í c í s e t í m , že se nátěrová
barva nanáší rychlostí 500 až 2000 mm^{-1} na nosič
tisku.

15. Nosič tisku , zejména papír nebo karton,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se tento
potahuje nátěrovým pigmentem podle jednoho z nároků
1 až 10 popřípadě nátěrovou barvou podle jednoho z
nároků 11 až 14 na jedné straně nebo oboustranně.

17. Nosič tisku podle nároku 16 , v y z n a -
č u j í c í s e t í m , že jeho plošná hmot-
nost činí více než 20 g/m^2 , s výhodou 20 až 40 g/m^2 ,
nejvýhodněji 25 až 38 g/m^2 .

18. Nosič tisku podle nároku 16 nebo 17 , v y -
z n a č u j í c í s e t í m , že hmotnost ná-
těrového pigmentu činí asi 0,5 až 6,0 , s výhodou
1,0 až 3,0 g/m^2 pro stranu.

19. Nosič tisku podle jednoho z nároků 16 až
18 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že se
po potahování podrobí superkalandrování nebo měkké-
mu kalandrování.

20. Použití nosiče tisku podle jednoho z náro-
ků 16 až 19 , jako nosiče tisku prohlubotisk nebo
offsetový tisk.

21. Způsob zlepšení odstranitelnosti nátěru z popisknutých nosičů tisku, zejména papíru a kartonu, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že se vychází od nosiče tisku, který je potažen jednostranně nebo oboustranně nátěrovým pigmentem, fixovaným v podstatě bez pojiva, který obsahuje alespoň jeden botnavý, vrstvený silikát, přičemž podíl botnavého vrstveného silikátu činí nejméně 30 % hmot. a botnající objem nátěrového pigmentu činí 5 až 30 ml, a takto potažený nosič tisku se podrobí běžnému způsobu odstranění nátěru.

22. Způsob podle nároku 21, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že se vychází od potisknutého nosiče tisku podle jednoho z nároků 16 až 20.

23. Způsob podle nároku 21 nebo 22, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že se vychází od potisknutého nosiče tisku, který obsahuje nejméně 1 g, s výhodou nejméně 1,5 g nátěrového pigmentu podle jednoho z nároků 1 až 11 pro m^2 a stranu, přičemž tisková barva je v podstatě adsorbována ve vrstvě nátěrového pigmentu.