



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: D 21 H 1/28

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

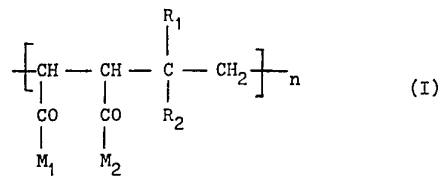
11

633 846

| | |
|--|--|
| <p>21 Gesuchsnummer: 101/78</p> <p>22 Anmeldungsdatum: 05.01.1978</p> <p>30 Priorität(en): 07.01.1977 DE 2700444</p> <p>24 Patent erteilt: 31.12.1982</p> <p>45 Patentschrift veröffentlicht: 31.12.1982</p> | <p>73 Inhaber: VEBA-Chemie Aktiengesellschaft, Gelsenkirchen-Buer (DE)</p> <p>72 Erfinder: Dr. Felix Schülde, Wulfen-Barkenberg (DE) Volker Kulisch, Glackbeck (DE)</p> <p>74 Vertreter: Scheidegger, Zwicky & Co., Zürich</p> |
|--|--|

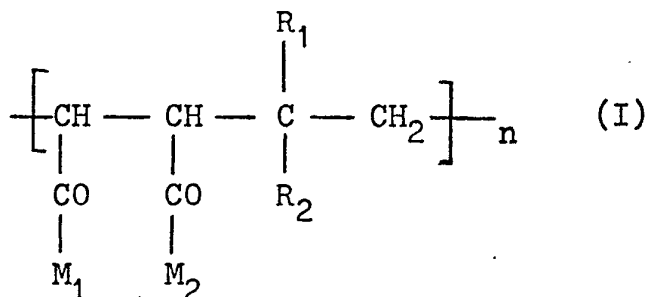
54 Verfahren zur Herstellung von viskositätsstabilen wässrigen Pigmentdispersionen für Papierstreichmassen.

57 Pigmentdispersionen für Papierstreichmassen werden durch Zusatz von Maleinsäureanhydrid-Copolymerisaten der im Anspruch 1 angegebenen Formel I als Dispergiermittel hergestellt. Die Pigmentdispersionen werden durch diesen Zusatz über einen breiten Viskositätsbereich, unabhängig vom pH-Wert, stabilisiert. Ein besonders geeignetes Maleinsäureanhydrid-Copolymerisat ist z.B. Propylen-Maleinsäure-Halbamid.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von viskositätsstabilen wässrigen Pigmentdispersionen für Papierstreichmassen unter Verwendung von Pigmenten und speziellen Maleinsäureanhydrid-Copolymerisaten, dadurch gekennzeichnet, dass Maleinsäureanhydrid-Copolymerisate der allgemeinen Formel I



in welcher R₁ und R₂ gleich oder verschieden sind und -H oder -CH₃ bedeuten und M₁ und M₂ gleich sind und -O-Alkalimetall oder -ONH₂ bedeuten oder M₁ und M₂ verschieden sind und M₁ -NH₂ und M₂ -OH, -O-Alkalimetall oder -ONH₂ und n eine ganze Zahl von 2 bis 500 bedeuten, in Mengen von 0,05 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf den Pigmentanteil, in Wasser gelöst, mit Alkalien behandelt und anschliessend unter Rühren mit Pigmenten versetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Maleinsäureanhydrid-Copolymerisate in Mengen von 0,2 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf den Pigmentanteil, eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Maleinsäureanhydrid-Copolymerisate der angegebenen allgemeinen Formel I eingesetzt werden, in welcher n eine ganze Zahl von 5 bis 300 bedeutet.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Propylen-Maleinsäure-Halbamid zum Einsatz gelangt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Dispergiermittel Gemische verschiedener Maleinsäureanhydrid-Copolymerisate verwendet werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Dispergiermittel Gemische aus Maleinsäureanhydrid-Copolymeren mit anderen Dispergiermitteln verwendet werden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von viskositätsstabilen wässrigen Pigmentdispersionen für Papierstreichmassen, unter Verwendung von Pigmenten und speziellen Maleinsäureanhydrid-Copolymerisaten sowie gegebenenfalls Zusätzen.

Papierstreichmassen bestehen im wesentlichen aus in Wasser dispergierten Füllstoffen bzw. Pigmenten, daneben enthalten sie Bindemittel und Dispergiermittel. Die verwendeten Pigmente sind zum Beispiel Calciumcarbonat, China Clay, Calciumsulfoaluminat u.dgl. Wässrige Dispersionen dieser Pigmente, welche in der Praxis einen Festkörpergehalt von 30 bis 70 Gew.-% besitzen können, würden in relativ kurzer Zeit sedimentieren bzw. beim China Clay durch Ausbildung des durch die verschiedenartige elektrische Ladung von Fläche und Kante der plättchenförmigen Pigmentteilchen verursachten, sogenannten Kartenhauseffektes fest werden. Der Zusatz von Dispergiermitteln zu der Pigmentaufschlämmung ist deshalb zur Konstanthaltung der gewünschten Verarbeitungviskosität

unerlässlich. Daneben ergibt sich in der Praxis häufig das Problem, die Viskosität der Streichfarben für eine maschinengerechte Verarbeitung etwas anzuheben, so dass eine viskositäts-erhöhende Wirkung des Dispergiermittels wünschenswert ist.

Wichtig ist jedoch, dass die einmal eingestellte Viskosität möglichst lange konstant bleibt.

Dispergiermittel bewirken die notwendige rheologische Stabilisierung der Dispersion. Die Dispergierwirkung hängt von der Erhöhung des Zeta-Potentials der Pigmentteilchen ab; sie beruht auf der Tatsache, dass die Pigmentteilchen eine Oberflächenladung erhalten, sich einander abstossen und dadurch im Zustand einer stabilen Dispersion gehalten werden.

Es ist bekannt, als Dispergiermittel für Papierstreichmassen z.B. komplexe Phosphate, Salze der Polyphosphorsäure oder Salze von Polycarbonsäuren einzusetzen.

Bei der dem Stand der Technik entsprechenden Verwendung dieser gebräuchlichen Substanzen als Dispergiermittel hat sich gezeigt, dass die Viskosität der Pigmentaufschlämmung wohl herabgesetzt werden kann - wobei im niedrigen Scherbereich niedrige Viskositätswerte erhalten werden, im hohen Scherbereich jedoch unerwünschtes dilatantes Fliessverhalten eintreten kann -, eine gezielte Erhöhung der Viskosität aber nur in begrenztem Masse möglich ist, wobei die Gefahr einer fortschreitenden Verdickung der Streichmasse im Laufe einer längeren Lagerungsdauer nicht ausgeschlossen werden kann. Ausserdem besteht eine relativ enge Abhängigkeit der Wirksamkeit vom pH-Wert der Dispersion.

Aufgabe der Erfindung war daher die Herstellung von viskositätsstabilen wässrigen Pigmentdispersionen der eingangs genannten Art, die über einen breiten Viskositätsbereich ihre Wirkung, unabhängig vom pH-Wert, entfalten, ohne dass die Dispergierwirkung bei längerer Lagerung der Streichmasse nachlässt.

Die erfindungsgemässe Lösung der Aufgabe besteht in dem im Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahren.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass man zu Pigmentdispersionen ohne die beschriebenen Nachteile gelangt, wenn man die im Anspruch 1 angegebenen speziellen Maleinsäureanhydrid-Copolymerisate, im weiteren MSA-Copolymerisate genannt, als Dispergiermittel verwendet.

Dieser Befund ist besonders deshalb überraschend, da MSA-Copolymerisate auf ihre Anwendung auf dem Papiersektor umfangreich untersucht wurden, dabei aber lediglich eine Verwendung als Papierleimungsmittel bzw. Bindemittel festgestellt wurde.

Geeignete MSA-Copolymerisate im Sinne der vorliegenden Erfindung, die der im Anspruch 1 angegebenen allgemeinen Formel I entsprechen, sind beispielsweise: Maleinsäure-Propylen-Ammoniumsalz, Maleinsäure-Propylen-Ammoniumsalz, Maleinsäure-Äthylen-Natriumsalz, Maleinsäure-Äthylen-Ammoniumsalz, Maleinsäure-Propylen-Halbamid, Maleinsäure-Äthylen-Halbamid. Es können auch Gemische der Maleinsäureanhydrid-Copolymerisate im Sinne der Erfindung eingesetzt werden, ebenso Gemische mit üblichen Dispergiermitteln.

Die erfindungsgemäss einzusetzenden MSA-Copolymerisate können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

Zur Herstellung der Pigmentdispersionen gemäss der Erfindung kann den in Wasser gelösten MSA-Copolymerisaten z.B. Natronlauge oder Ammoniak zugegeben werden, um den entsprechenden pH-Wert einzustellen, dann werden vorzugsweise innerhalb von 10 Minuten unter Rühren die Pigmente zugegeben, und anschliessend wird zweckmässig noch weitere 10 Minuten lang gerührt.

Die so erhaltenen Pigmentdispersionen können erforderlichenfalls mit üblichen Zusätzen, wie Bindemittel, Farbstoffe, Entschäumer u.a. versetzt werden.

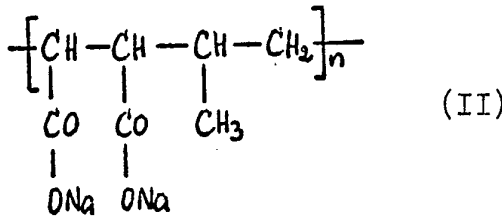
Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Pigmentdispersionen können Verwendung finden zum Streichen und Beschichten von faserigen Substraten, wie Papier und Pappe.

Die Vorteile der erfindungsgemäss hergestellten Pigmentdispersionen liegen darin, dass durch die speziellen MSA-Copolymerisate die Viskosität der Dispersion auf dem gewünschten Wert über lange Zeit konstant bleibt.

Weiterhin wurde festgestellt, dass der pH-Wert der Dispersion keinen wesentlichen Einfluss auf die Wirksamkeit der MSA-Copolymerisate ausübt.

Beispiel 1
Dispersion I

Calciumcarbonat mit der Bezeichnung «Millicarb» wurde innerhalb von 10 Minuten in eine wässrige, mit NaOH auf einen pH-Wert von 9 eingestellte Lösung des erfindungsgemäss eingesetzten Maleinsäureanhydrid-Copolymerisats mit der Formel II



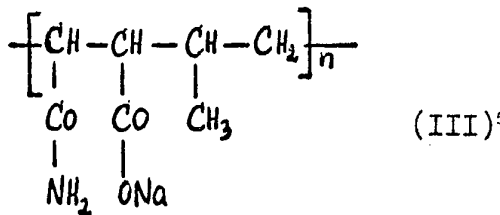
und einem Propylen-MSA-Verhältnis von 1:1 eingerührt und weitere 10 Minuten homogenisiert. Die so hergestellte Dispersion hatte einen Feststoffgehalt von 55 Gew.-% und enthielt 0,3 Gew.-% des Dispergiermittels.

Dispersion II (Vergleich)

Diese Dispersion wurde wie Dispersion I hergestellt, mit dem Unterschied, dass anstelle des erfindungsgemäss eingesetzten Maleinsäure-Propylen-Natriumsalzes ein Dispergiermittel auf MSA-Styrol-Basis eingesetzt wurde.

Dispersion III

China-Clay mit der Bezeichnung «SPS» wurde analog Dispersion I dispergiert. Als erfindungsgemäss einzusetzende Substanz wurde ein Copolymerisat der Formel III



mit einem Propylen-MSA-Verhältnis von 1:1 in wässriger, mit NaOH auf einen pH-Wert von 9 eingestellter Lösung eingesetzt. Die so hergestellte Dispersion hatte einen Feststoffgehalt von 55 Gew.-% und einen Dispergiermittelgehalt von 0,3 Gew.-%.

Dispersion IV (Vergleich)

Diese Dispersion wurde mit China-Clay SPS, sonst aber wie Dispersion II, hergestellt.

Von den Dispersionen I bis IV wurde die Viskosität bei 20 °C gemessen. Die Messung erfolgte sofort nach der Herstellung, nach 1, 2 und 24 Stunden. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1

| Viskosität bei 20 °C (mPa · s) | Dispersion | | | |
|--------------------------------|------------|------|-----|-------|
| | I | II | III | IV |
| nach Herstellung | 6 | 15 | 48 | 380 |
| nach 1 Stunde | 7 | 16 | 50 | 557 |
| nach 2 Stunden | 7 | 16 | 50 | >4000 |
| nach 24 Stunden | 7 | fest | 50 | fest |

Es ist ersichtlich, dass die im Sinne dieser Erfindung hergestellten Dispersionen I und III ihre Viskosität während der Lagerung beibehalten haben, wogegen die Vergleichsdispersionen II und IV einen starken Anstieg der Viskosität aufweisen.

Beispiel 2

Es wurden Dispersionen analog III und IV hergestellt. Der Festkörpergehalt betrug 50, 55 und 60 Gew.-%. Die von diesen Dispersionen gemessenen Viskositäten gibt Tabelle 2 wieder:

Tabelle 2

| Dispersion | III | | | IV | | |
|--------------------------------|----------------------|----|----|-----|-----|---------------|
| | Festkörpergehalt (%) | 50 | 55 | 60 | 50 | 55 |
| Viskosität bei 20 °C (mPa · s) | 26 | 48 | 82 | 250 | 380 | nicht messbar |

Beispiel 3

Tabelle 3 zeigt die weitgehende Unabhängigkeit der erfindungsgemäss hergestellten Dispersionen vom pH-Wert. Es wurden Dispersionen analog III und IV hergestellt und mit NaOH auf pH-Werte von 8, 9 und 10 eingestellt.

Tabelle 3

| Dispersion | III | | | IV | | |
|--------------------------------|---------|----|----|-----|-----|-----|
| | pH-Wert | 8 | 9 | 10 | 8 | 9 |
| Viskosität bei 20 °C (mPa · s) | 18 | 18 | 18 | 107 | 380 | 793 |

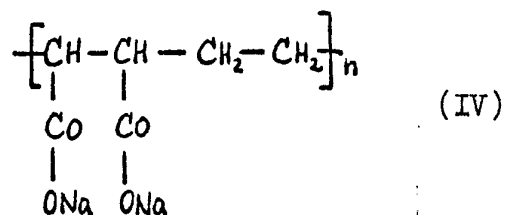
Beispiel 4

Die Dispersion III mit einem Gehalt von 55 Gew.-% China-Clay und 0,3 Gew.-% Propylen-Maleinsäure-Halamid des erfindungsgemäss einzusetzenden Dispergiermittels wurde mit NaOH auf pH 9 eingestellt und über 520 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Figur 1 zeigt den gleichmässigen Verlauf der Viskosität dieser Dispersion über den gesamten Lagerungszeitraum und verdeutlicht somit die Wirksamkeit der erfindungsgemäss einzusetzenden MSA-Copolymerisate.

Beispiel 5

Dispersion V

Calciumcarbonat wurde innerhalb von 10 Minuten in eine wässrige, mit NH₄OH auf einen pH-Wert von 9 eingestellte Lösung des Maleinsäureanhydrid-Copolymerisates mit der Formel IV



und einem Äthylen-MSA-Verhältnis von 1:1 eingerührt und weitere 10 Minuten homogenisiert. Die so nach der Erfindung hergestellte Dispersion hatte einen Feststoffgehalt von 55 Gew.-% und enthielt 0,2 Gew.-% des erfindungsgemäss eingesetzten Dispergiermittels.

Dispersion VI

Diese Dispersion wurde wie Dispersion V hergestellt, sie enthielt 0,3 Gew.-% Dispergiermittel.

Dispersion VII

Diese Dispersion wurde mit 0,4 Gew.-% Dispergiermittel, sonst aber wie Dispersion V, hergestellt.

Von den Dispersionen V bis VII wurde die Viskosität bei 20 °C gemessen. Die Messung erfolgte sofort nach der Herstellung, nach 1, 2 und 24 Stunden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 enthalten.

Tabelle 4

| Dispersion | V | VI | VII |
|---------------------------------|-----|-----|-----|
| Dispergiermittelgehalt (Gew.-%) | 0,2 | 0,3 | 0,4 |

Viskosität bei 20 °C (mPa · s)

| | | | |
|------------------|---|---|---|
| nach Herstellung | 6 | 6 | 6 |
| nach 1 Stunde | 7 | 6 | 6 |
| nach 2 Stunden | 7 | 6 | 6 |
| nach 24 Stunden | 8 | 6 | 6 |

Beispiel 6

Dispersion VIII

Diese Dispersion wurde wie Dispersion I hergestellt, mit dem Unterschied, dass anstelle von 0,3 Gew.-% Maleinsäure-Propylen-Natriumsalz ein Gemisch aus 0,2 Gew.-% Maleinsäure-Äthylen-Natriumsalz mit 0,2 Gew.-% Maleinsäure-Propylen-Natriumsalz (zusammen 0,4 Gew.-% Dispergiermittel) eingesetzt wurde.

Die Viskositätsmessung erfolgte wie in Beispiel 1, die Ergebnisse enthält die Tabelle 5.

Tabelle 5

| Dispersion | VIII |
|--------------------------------|------|
| Viskosität bei 20 °C (mPa · s) | |
| nach Herstellung | 6 |
| nach 1 Stunde | 7 |
| nach 2 Stunden | 7 |
| nach 24 Stunden | 8 |

Fig. 1

