

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Februar 2003 (13.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/012199 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **D21H 19/44**,
25/14

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/07934

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Juli 2002 (17.07.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 35 380.4 25. Juli 2001 (25.07.2001) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DISTLER, Dieter** [DE/DE]; Am Dürren Berg 2, 74321 Bietigheim-Bissingen (DE). **SCHÄDLER, Volker** [DE/DE]; Haardtstr. 18, 68163 Mannheim (DE). **LEMAN, Titus** [DE/DE]; Schulstrasse 9-17, 67059 Ludwigshafen (DE). **STEIN-MACHER, Thomas** [DE/DE]; Unter den Äckern 37, 74182 Obersulm (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PAPER COATING SLURRIES FOR CAST COATING

(54) Bezeichnung: PAPIERSTREICHMASSEN FÜR DAS GUSSSTRICHVERFAHREN

(57) **Abstract:** The invention relates to paper coating slurries containing a mineral pigment and an aqueous polymer dispersion as binding agent. The invention is characterized in that the polymer dispersion is obtained by performing emulsion polymerization of ethylenically unsaturated compounds (monomers) and in that the paper coating slurry is gelled above 35° C, i.e. the viscosity of the paper coating slurry at least doubles at a temperature of between 35 and 60° C in comparison with the viscosity at 30° C. The paper coating slurry is particularly suitable for cast-coating, wherein the coating slurry is gelled during the coating process and the coated paper is brought into contact with a metal cylinder.

(57) **Zusammenfassung:** Papierstreichmasse enthaltend ein mineralisches Pigment und eine wässrige Polymerdispersion als Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerdispersion erhältlich ist durch Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomere) und die Papierstreichmasse oberhalb von 35°C geliert, d.h. die Viskosität der Papierstreichmasse zwischen 35 und 60°C auf mindestens den doppelten Wert verglichen mit der Viskosität bei 30°C ansteigt. Die Papierstreichmasse eignet sich insbesondere für das Gusstrichverfahren (auf englisch: cast-coating), wobei die Streichmasse während des Beschichtungsprozesses geliert und das beschichtete Papier mit einem Metallzylinder in Kontakt gebracht wird.

WO 03/012199 A1

Papierstreichmassen für das Gussstrichverfahren

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft eine Papierstreichmasse enthaltend ein mineralisches Pigment und eine wäßrige Polymerdispersion als Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerdispersion erhältlich ist durch Emulsionspolymerisation von ethylenisch un-

10 gesättigten Verbindungen (Monomere) und die Papierstreichmasse oberhalb von 35°C geliert, d.h. die Viskosität der Papierstreichmasse zwischen 35 und 60 °C auf mindestens den doppelten Wert verglichen mit der Viskosität bei 30°C ansteigt.

15 Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Papieren.

Die Herstellung von hochwertigen Papieren mit sehr hohem Glanz und Glätte, z. B. für dekorative Verpackungen oder Grußpostkarten

20 oder Etiketten erfolgt oft nach dem so genannten Gussstrichverfahren. Das Gussstrichverfahren ist z.B. in US 3356517 beschrieben.

Papierstreichmassen für das Gussstrichverfahren enthalten Proteine mit einem isoelektrischen Punkt, insbesondere Kasein, als Bindemittel. Das Protein bewirkt u.a. eine Gelierung der Papierstreichmasse während des Gussstrichverfahrens.

25

Beim Gussstrichverfahren wird die Papierstreichmasse auf das Roh-

30 papier aufgetragen und bei Temperaturen von 50 - 80°C teilgetrocknet. Das noch feuchte, beschichtete Papier wird auf einem heißen Zylinder, im allgemeinen einem Chromzylinder, dessen Temperatur vorzugsweise oberhalb 90°C, aber unterhalb 150°C liegt, kalandriert. Die Gelierung des Kasein ermöglicht hierbei eine Kalandrierung ohne Schädigung des Papiers und die Herstellung eines

35 Papiers mit besonderen Eigenschaften, wie Glanz und Glätte.

Beim bisherigen Gussstrichverfahren ist man auf die Verwendung geeigneter Proteine, im allgemeinen Kasein angewiesen.

40

Gewünscht sind daher alternative Papierstreichmassen, welche sich für das Gussstrichverfahren eignen und die Herstellung von Papieren mit unvermindert hochwertigem Erscheinungsbild erlauben.

45

2

Thermosensible Polymerdispersionen, d.h. Polymerdispersionen mit stark temperaturabhängiger Viskosität sind z. B. bekannt aus DE 2400428. Sie werden empfohlen für unterschiedliche Anwendungen, insbesondere als Bindemittel für Faservliese.

5

Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren daher alternative Papierstreichmassen für das Gussstrichverfahren. Die Papierstreichmassen sollen Papiere mit möglichst hohem Glanz, hoher Glätte und guter Bedruckbarkeit ergeben.

10

Demgemäß wurden die eingangs definierten Papierstreichmassen gefunden.

Ein wesentliches Merkmal der erfindungsgemäßen Papierstreichmasse ist, daß die gesamte Papierstreichmasse bei einer Temperatur zwischen 35 und 60°C geliert, d.h. die Viskosität der gesamten Papierstreichmasse steigt in diesem Temperaturbereich stark an, mindestens auf den doppelten Wert, vorzugsweise mindestens auf 2,5-, insbesondere mindestens auf den 3-fachen Wert der Viskosität der Papierstreichmasse bei 30°C, insbesondere auch auf das entsprechende Vielfache des Wertes bei 35°C.

Die Viskosität der Papierstreichmasse liegt unterhalb 30°C bzw. auch 35°C, insbesondere im Bereich zwischen 30 und 10°C, im allgemeinen bei 100 bis 1500 mPas vorzugsweise 200 bis 1000 mPas. Die Viskosität ist in diesem Bereich im allgemeinen wenig temperaturabhängig. Oberhalb 35°C tritt die Gelierung ein.

Die Viskosität steigt dann im Bereich von 35 bis 60°C auf das oben angegebene Vielfache an. Ab 60°C, oft auch schon ab ca. 50°C endet dieser Anstieg und die Temperaturabhängigkeit wird deutlich geringer. Die Darstellung der Viskosität als Funktion der Temperatur zeigt im Bereich zwischen 35 und 60°C im allgemeinen einen S-förmigen Verlauf, der durch einen Wendepunkt (Gelierungspunkt genannt) in der Mitte des Gelierungsbereichs gekennzeichnet ist.

Die Viskosität wird vorzugsweise als Brookfield Viskosität (bei 100 Umdrehungen pro Minute) gemessen und im mPas angegeben.

Die Papierstreichmasse enthält als wesentlichen Bestandteil eine wäßrige Polymerdispersion als Bindemittel.

Die Polymermasse ist erhältlich durch Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomere).

45

3

Vorzugsweise besteht das in der wäßrigen Dispersion dispergierte Polymer (im nachfolgenden kurz Polymer genannt) zu mindestens 40 Gew.-%, insbesondere zu mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren, ausgewählt aus C₁- bis C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.

10

Zu nennen sind z. B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C₁-C₁₀-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

15 Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z. B. Vinyl Laurat, -stearat, Vinylpropionat, Versäurevinylester
20 und Vinylacetat.

Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, a- und p-Methylstyrol, a-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind
25 Acrylnitril und Methacrylnitril.

Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

30

Als Vinylether zu nennen sind z. B. Vinylmethylether oder Vinylisobutylether. Bevorzugt wird Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen.

35 Als Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und einer Doppelbindung seien z.B. Ethylen oder Propylen genannt, aliphatische Kohlenwasserstoffe mit mindestens zwei, vorzugsweise konjugierten Doppelbindungen sind C₄- bis C₈-Kohlenwasserstoffe wie Butadien, Isopren oder Chloropren.

40

Bevorzugt sind Polymere mit C₁-C₂₀-alkyl(meth)acrylaten insbesondere C₁-C₁₀-Alkyl(meth)acrylate oder Gemischen dieser Alkyl(meth)acrylate mit Vinylaromaten als Hauptmonomere (Polyacrylat-Bindemittel).

45

4

Alternativ sind ebenfalls Polymere bevorzugt mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 4 bis 8 C-Atomen und zwei konjugierten Doppelbindungen oder Gemische dieser aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit Vinylaromaten, insbesondere Styrol, als Hauptmonomeren
5 (Styrol(S)-Butadien (B) - Bindemittel).

Neben den Hauptmonomeren kann das radikalisch polymerisierte Polymer weitere Monomere als Aufbaukomponenten enthalten, z. B. Monomere mit Carbonsäure, Sulfonsäure oder Phosphonsäuregruppen.
10 Bevorzugt sind Carbonsäuregruppen. Genannt seien z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure.

Weitere Monomere sind z.B. auch Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylate,
15 (Meth)acrylamid.

Als weitere Monomere seien darüberhinaus Phenyloxyethylglykol-mono- (meth-)acrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Amino- (meth-)acrylate wie 2-Aminoethyl- (meth-)acrylat genannt.
20

Als weitere Monomere seien, insbesondere im Falle der Polyacrylat-Bindemittel, auch vernetzende Monomere, z.B. Divinylbenzol genannt.

25 Die Herstellung der Polymere erfolgt in einer bevorzugten Ausführungsform durch Emulsionspolymerisation, es handelt sich daher um ein Emulsionspolymerisat.

Die Herstellung kann jedoch z. B. auch durch Lösungspolymerisation und anschließende Dispergierung in Wasser erfolgen.
30

Bei der Emulsionspolymerisation werden ionische und/oder nicht-ionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Verbindungen verwendet.
35

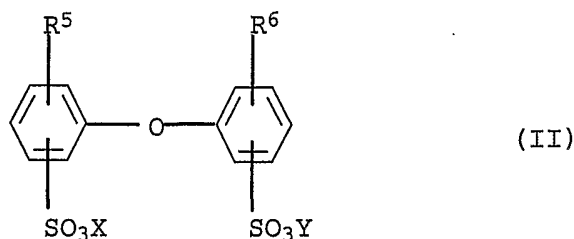
Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420. Als Emulgatoren kommen sowohl anionische, kat-
40 ionische als auch nichtionische Emulgatoren in Betracht. Vorzugsweise werden als begleitende grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren Molekulargewicht im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 g/mol liegen. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von
45 Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Vorzugsweise werden anioni-

5

sche und nichtionische Emulgatoren als grenzflächenaktive Substanzen verwendet. Gebräuchliche begleitende Emulgatoren sind z. B. ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₈- bis C₃₆), ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄- bis C₉), Alkalimetallsalze von Dialkylestern der Sulfobernsteinsäure sowie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈- bis C₁₂), von ethoxylierten Alkanolen (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂- bis C₁₈), von ethoxylierten Alkylphenolen (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄- bis C₉), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂- bis C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉- bis C₁₈).

Weitere geeignete Emulgatoren sind Verbindungen der allgemeinen Formel II

15



20

worin R⁵ und R⁶ Wasserstoff oder C₄- bis C₁₄-Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und X und Y Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können. Vorzugsweise bedeuten R⁵, R⁶ lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen oder Wasserstoff und insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen, wobei R⁵ und R⁶ nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind. X und Y sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammoniumionen, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen II in denen X und Y Natrium, R⁵ ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R⁶ Wasserstoff oder R⁵ ist. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, beispielsweise Dowfax® 2A1 (Warenzeichen der Dow Chemical Company).

35

Geeignete Emulgatoren finden sich auch in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

40 Handelsnamen von Emulgatoren sind z. B. Dowfax® 2A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanil® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten E 3065, Disponil FES 77, Lutensol AT 18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25.

45

6

Die grenzflächenaktive Substanz wird üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 - 5 Gew.-% bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren verwendet.

5 Wasserlösliche Initiatoren für die Emulsionspolymerisation sind z.B. Ammonium- und Alkalimetallsalze der Peroxidischwefelsäure, z.B. Natriumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide, z.B. tert-Butylhydroperoxid.

10 Geeignet sind auch sogenannte Reduktions-Oxidations (Red-Ox) - Initiator Systeme.

Die Red-Ox-Initiator-Systeme bestehen aus mindestens einem meist anorganischen Reduktionsmittel und einem anorganischen oder orga-

15 nischen Oxidationsmittel.

Bei der Oxidationskomponente handelt es sich z.B. um die bereits vorstehend genannten Initiatoren für die Emulsionspolymerisation.

20 Bei der Reduktionskomponenten handelt es sich z.B. um Alkalimetallsalze der schwefligen Säure, wie z.B. Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Alkalisalze der Dischwefligen Säure wie Natriumdisulfit, Bisulfitadditionsverbindungen aliphatischer Aldehyde und Ketone, wie Acetonbisulfit oder Reduktionsmittel wie
25 Hydroxymethansulfinsäure und deren Salze, oder Ascorbinsäure. Die Red-Ox-Initiator-Systeme können unter Mitverwendung löslicher Metallverbindungen, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, verwendet werden.

30 Übliche Red-Ox-Initiator-Systeme sind z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxidisulfat, tert-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert-Butylhydroperoxid/Na-Hydroxymethansulfinsäure. Die einzelnen Komponenten, z.B. die Reduktionskomponente, können auch Mischungen sein z.B. eine Mischung aus dem Natrium-
35 salz der Hydroxymethansulfinsäure und Natriumdisulfit.

Die genannten Verbindungen werden meist in Form wäßriger Lösungen eingesetzt, wobei die untere Konzentration durch die in der Dis-

40 persion vertretbare Wassermenge und die obere Konzentration durch die Löslichkeit der betreffenden Verbindung in Wasser bestimmt ist. Im allgemeinen beträgt die Konzentration 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

7

Die Menge der Initiatoren beträgt im allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation Verwendung finden.

5

Bei der Polymerisation können Regler eingesetzt werden, z.B. in Mengen von 0 bis 1,2 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren, durch die die Molmasse verringert wird. Geeignet sind z.B. Verbindungen mit einer Thiolgruppe wie
10 tert.-Butylmercaptan, Thioglycolsäureethylacrylester, Mercaptoethynol, Mercaptopropyltrimethoxysilan oder tert.-Dodecylmercaptan.

Die Emulsionspolymerisation erfolgt in der Regel bei 30 bis 130, vorzugsweise 50 bis 90°C. Das Polymerisationsmedium kann sowohl
15 nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Die Emulsionspolymerisation kann sowohl als Batchprozeß als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließ-
20 lich Stufen- oder Gradientenfahrweise, durchgeführt werden. Bevorzugt ist das Zulaufverfahren, bei dem man einen Teil des Polymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt, anpolymerisiert und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über mehrere räumlich ge-
25 trennte Zuläufe, von denen einer oder mehrere die Monomeren in reiner oder in emulgierter Form enthalten, kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone zuführt. Bei der Polymerisation kann auch z.B. zur besseren
30 Einstellung der Teilchengröße eine Polymersaat vorgelegt werden.

Die Art und Weise, in der der Initiator im Verlauf der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation dem Polymerisationsgefäß zugegeben wird, ist dem Durchschnittsfachmann bekannt. Es kann
35 sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt, als auch nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise eingesetzt werden. Im einzelnen hängt dies von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstempe-
40 ratur ab. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest nach Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt.

Zur Entfernung der Restmonomeren wird üblicherweise auch nach dem Ende der eigentlichen Emulsionspolymerisation, d.h. nach einem
45 Umsatz der Monomeren von mindestens 95 %, Initiator zugesetzt.

Die einzelnen Komponenten können dem Reaktor beim Zulaufverfahren von oben, in der Seite oder von unten durch den Reaktorboden zugegeben werden.

- 5 Bei der Emulsionspolymerisation werden wäßrige Dispersionen des Polymeren in der Regel mit Feststoffgehalten von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 75 Gew.-% erhalten.

- Für eine hohe Raum/Zeitausbeute des Reaktors sind Dispersionen
10 mit einem möglichst hohen Feststoffgehalt bevorzugt. Um Feststoffgehalte > 60 Gew.-% erreichen zu können, sollte man eine bi- oder polymodale Teilchengröße einstellen, da sonst die Viskosität zu hoch wird, und die Dispersion nicht mehr handhabbar ist. Die Erzeugung einer neuen Teilchengeneration kann beispielsweise
15 durch Zusatz von Saat (EP 81083), durch Zugabe überschüssiger Emulgatormengen oder durch Zugabe von Miniemulsionen erfolgen. Ein weiterer Vorteil, der mit der niedrigen Viskosität bei hohem Feststoffgehalt einhergeht, ist das verbesserte Beschichtungsverhalten bei hohen Feststoffgehalten. Die Erzeugung einer neuen/
20 neuer Teilchengeneration/en kann zu einem beliebigen Zeitpunkt erfolgen. Er richtet sich nach den für eine niedrige Viskosität angestrebten Teilchengrößenverteilung.

- Das so hergestellte Polymer wird vorzugsweise in Form seiner
25 wäßrigen Dispersion verwendet.

- Die Glasübergangstemperatur des Polymeren bzw. des Emulsionspolymerisats beträgt vorzugsweise -60 bis +60°C, besonders bevorzugt -30 bis +30°C und ganz besonders bevorzugt -20 bis +10°C.
30

- Die Glasübergangstemperatur läßt sich nach üblichen Methoden wie Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning Calorimetrie (s. z.B. ASTM 3418/82, sog. "midpoint temperature") bestimmen.

- 35 Ein weiterer wesentlicher Bestandteil der Papierstreichmasse ist ein Pigment, insbesondere ein Weißpigment, welches später dem beschichteten Papier die insbesondere gewünschte Farbe gibt.

- Als Weißpigmente bekannt sind z.B. Bariumsulfat, Calciumcarbonat,
40 Calciumsulfoaluminat, Kaolin, Talkum, Titandioxid, Zinkoxid, Kreide, Streichclay oder Satinweiß.

- Die Papierstreichmasse kann weiterhin gegebenenfalls Hilfsmittel wie Verdicker, Entschäumer, Biozide aber auch sogenannte Hilfs-
45 oder Co-bindemittel wie Stärke oder Cellulose enthalten.

9

Papierstreichmassen bestehen zum überwiegenden Teil aus dem Pigment. Bezogen auf 100 Gew.-Teile Pigment enthält die Papierstreichmasse daher im allgemeinen 1 bis 40 Gew.-Teile Polymer (fest, d.h. ohne Wasser), vorzugsweise 8 bis 25 Gew.-Teile Polymer.

Die erfindungsgemäße Papierstreichmasse enthält vorzugsweise weniger als 3 Gew.-Teil Proteine, z.B. Kasein, bezogen auf 100 Gew.-Teile Pigment, besonders bevorzugt enthält sie weniger als 1 Gew.-Teil, ganz besonders bevorzugt keine Proteine, kein Casein.

Die erfindungsgemäße Papierstreichmasse zeigt auch ohne Kasein oder andere Proteine als Bindemittel eine Gelierung der gesamten Papierstreichmasse (siehe oben).

Vorzugsweise hat dazu mindestens einer der Bestandteile der Papierstreichmasse oder mindestens eine der Aufbaukomponenten eines der Bestandteile der Papierstreichmasse eine temperaturabhängige Lichtdurchlässigkeit derart, daß es einen Temperaturbereich begrenzt durch die Temperaturen T1 (tiefere Temperatur) und T2 (höhere Temperatur) gibt, in dem die Lichtdurchlässigkeit einer wässrigen Lösung, welche diesen Bestandteil oder diese Aufbaukomponente enthält, auf weniger als 80 % der Lichtdurchlässigkeit T1 abfällt.

Der Temperaturbereich T1 bis T2 umfaßt vorzugsweise maximal 15, insbesondere maximal 10°C.

Die Lichtdurchlässigkeit des Bestandteils bzw. der Aufbaukomponenten des Bestandteils (im nachfolgenden kurz zusammenfassend Komponente mit temperaturabhängiger Lichtdurchlässigkeit genannt) fällt in diesem Temperaturbereich auf weniger als 80 % insbesondere weniger als 50 %, ganz besonders weniger als 30 % der Lichtdurchlässigkeit bei T1 ab.

Der Temperaturbereich T1 bis T2 liegt vorzugsweise in dem gleichen Temperaturbereich, in dem die Viskosität ansteigen soll, d.h. die Papierstreichmasse geliert.

Die Trübung wird bestimmt an einer 5 Gew.-%igen Lösung oder Emulsion der Komponenten in Wasser.

Falls es sich bei den Komponenten mit temperaturabhängiger Lichtdurchlässigkeit um ein Monomer als Bestandteil des Polymeren handelt, wird nicht das Monomer als solches sondern dessen Homopolymer mit einem zahlenmittleren Molgewicht zwischen 1000 und 20000

10

(Gelpermeationschromatographie, H₂O, Acrylamid-Standard) bei der Bestimmung der Trübung verwendet.

Vorzugsweise handelt es sich bei den Komponenten mit temperaturabhängiger Lichtdurchlässigkeit um

- a) polymere Verbindungen, welche der Dispersion als Additiv zugesetzt sind,
- 10 b) einen Emulgator zur Stabilisierung des Polymeren, der vorzugsweise bereits während der Polymerisationspolymerisation verwendet wird oder
- c) ein Monomer als Aufbaukomponente des Polymeren.

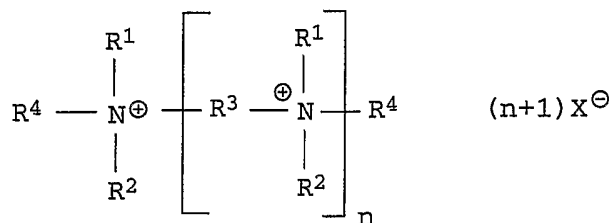
15

Als polymere Verbindung a) geeignet sind insbesondere solche, welche bedingt durch ihre temperaturabhängige Löslichkeit in Wasser einen entsprechenden Trübungsbereich T1 bis T2 aufweisen.

- 20 Genannt seien insbesondere Verbindungen, die Alkoxygruppen, vorzugsweise Ethylenoxid- oder Propylenoxidgruppen, quaternäre Ammoniumgruppen, Siloxangruppen (Si-O) oder Kombinationen dieser Gruppen enthalten.

- 25 In Betracht kommen z.B. Verbindungen mit mindestens 2, vorzugsweise mindestens 4 quaternären Ammoniumgruppen, insbesondere solche der Formel I

30



35

worin R¹, R² und R⁴ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen einwertigen organischen Rest mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen stehen und R³ für einen zweiwertigen organischen Rest mit 1 bis 10 C-Atomen steht.

40

Genannt seien Verbindungen mit seitenständigen Alkylenoxidgruppen, z.B. Polyvinylether.

In Betracht kommen insbesondere auch Polysiloxane.

45

11

Besonders bevorzugt sind Verbindungen a) mit Kombinationen der obigen Gruppen, insbesondere solche mit Ammoniumgruppen und Alkylenoxidgruppen oder solche mit Siloxangruppen und Alkylenoxidgruppen

5

Kommerziell erhältlich sind z.B. Polyvinylether/Polysiloxan-Blockcopolymere (TEGO Coagulant der Firma Goldschmidt).

Das Molgewicht der polymeren Verbindung liegt im allgemeinen zwischen 500 und 50000 g/mol (zahlenmittleres Molgewicht bestimmt durch Gelpermeationschromatographie, PEG-Standard, Lösemittel H₂O).

Besonders bevorzugt sind niedermolekulare Verbindungen a) mit einem zahlenmittleren Molgewicht unter 10.000 insbesondere unter 5000 bzw. unter 3000 g/mol.

Bevorzugte Verbindungen a) erhalten 0,05 - 40 g Silizium (Si) in Form von Siloxangruppen und/oder 0,1 bis 30 g Sauerstoff in Form von Alkoxygruppen und/oder 0,05 bis 20 g Stickstoff in Form von quaternären Ammoniumgruppen, bezogen auf 100 g der Verbindung a). Die Gesamtmenge an Silizium, Sauerstoff und/oder Stickstoff in Form der vorstehenden Gruppen beträgt vorzugsweise 0,1 bis 40 g auf 100 g; besonders bevorzugt ist der Mindestgehalt insgesamt 0,5 g, insbesondere 2 g und ganz besonders bevorzugt 5 g pro 100 g Verbindung a), eine Menge von 30 g Silizium, Sauerstoff und Stickstoff wird insgesamt vorzugsweise nicht überschritten.

Als Emulgatoren b) seien Emulgatoren genannt, die ebenfalls mindestens eine Siloxangruppen, Ammoniumgruppe oder Alkylenoxidgruppe enthalten.

Als Monomer c) sei zum Beispiel N-isopropylacrylamid erwähnt.

Vorzugsweise findet die Komponente a) mit temperaturabhängiger Lichtdurchlässigkeit Verwendung in Kombination mit einer ionisch stabilisierten Polymerdispersion.

Zur ionischen Stabilisierung der Polymerdispersion sind vorzugsweise Sulfat- oder Sulfonatgruppen geeignet. Insbesondere werden Emulgatoren mit derartigen Gruppen bei der Emulsionspolymerisation verwendet (siehe oben).

Die Gewichtsmenge der Verbindung a) beträgt vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Polymer.

12

Zur Herstellung der Papierstreichmasse können die Bestandteile in bekannter Weise gemischt werden.

Bei den Papierstreichmassen handelt es sich um wäßrige Papier-
5 streichmassen. Der Wassergehalt kann je nach gewünschter Viskosität oder Verlaufeigenschaften eingestellt werden.

Der pH-Wert der Papierstreichmasse wird vorzugsweise auf pH-Werte größer 7, insbesondere größer 8 eingestellt.

10

Die Papierstreichmassen eignen sich zur Beschichtung z.B. von Papier oder Karton. Die Papierstreichmasse kann dann nach üblichen Verfahren auf die zu beschichteten Papiere oder Karton aufgebracht werden.

15

Die Auftragsmenge beträgt dabei im allgemeinen 1 bis 30, vorzugsweise 10 bis 25 g/m² (fest, ohne Wasser).

Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Papierstreichmassen für das Gussstrichverfahren (cast-coating).

20

Wesentlich bei diesen Beschichtungsverfahren ist, daß die Papierstreichmasse während des Beschichtungsprozesses geliert und das beschichtete Papier mit einem Metallzylinder, vorzugsweise einem
25 Chromzylinder in Kontakt gebracht wird, insbesondere über diesen Zylinder kalandriert wird.

Bekannte Gussstrichverfahren sind der Warren- oder der Championprozess.

30

Gemeinsam ist den Gussstrichverfahren, daß

- das Rohpapier zunächst mit der Papierstreichmasse beschichtet wird

35

- eine Trocknung der Beschichtung erfolgt, wobei vorzugsweise Restwasser in der Beschichtung verbleibt,

- anschließend das beschichtete Papier über den Metallzylinder, vorzugsweise Chromzylinder, kalandriert wird.

40

Zur Kalandrierung läuft das beschichtete Papier vorzugsweise zunächst über eine Anpresswalze, die das beschichtete Papier an den Metallzylinder anpresst.

45

13

Gegebenenfalls wird vor oder während der Kalandrierung Wasser zugeführt, um die Beschichtung noch feucht zu halten.

Die Temperatur des Metallzylinders liegt vorzugsweise zwischen 90
5 und 150°C.

Durch das Gussstrichverfahren erhalten die beschichteten Papiere besondere Eigenschaften, wie hoher Glanz und hohe Glätte. Die Papiere eignen sich insbesondere als Dekorpapiere, oder hochwertige
10 Verpackungspapiere oder Etiketten, z.B. für Parfüm, für Werbezwecke, etc.

Die erfindungsgemäßen Papierstreichmassen eignen sich sehr gut für das Gussstrichverfahren. Die mit den erfindungsgemäßen Papierstreichmassen beschichteten Papiere zeigen die gewünschten
15 Eigenschaften wie Glanz, Glätte, in hohem Maße.

Die beschichteten Papiere sind in den üblichen Druckverfahren gut bedruckbar, z. B. im Offset-, Hoch- oder Tiefdruckverfahren.

20

Beispiele

1) Herstellung der Latices:

25 Latex 1

In einem Polymerisationsgefäß legte man 300 g Wasser, 32 g einer 33 gew.-%igen Polymerisat (d_{50} 30 nm), sowie 10 % der Initiatorlösung (Zulauf 2) vor und erwärmte auf 70°C.

30

Dann gab man über zwei getrennte Zuläufe zeitgleich beginnend innerhalb von 5,5 h die Monomeremulsion und die Restmenge der Initiatorlösung unter Beibehaltung der Temperatur in das Polymerisationsgefäß. Nach Beendigung der Monomerzugabe kühlte man auf
35 60°C und gab 4g tert.-Butylhydroperoxid in 70 g Wasser sowie eine Lösung 2,5 g Aceton und 7 g einer 40 gew %igen Lösung Natriumdisulfit in 84 g Wasser unter Beibehaltung der Temperatur innerhalb von 2 h zu. Anschließend wurden 60 g einer 25 gew.-%igen Natronlauge zugegeben. Danach kühlte man auf Raumtemperatur ab.

40

Zulauf 1:

970 g	enthionisiertes Wasser
24 g	Natriumlaurylsulfat, 28 gew.-%ig in Wasser
45 700 g	Styrol
100 g	Acrylnitril
630 g	Butadien

14

15 g tert.-Dodecylmerkaptan
45 g Methacrylsäure
10 g 25 gew.-%ige wässrige Natronlauge

5 Zulauf 2:

15,0 g Natriumperoxodisulfat in 210 g Wasser

Der Feststoffgehalt der Dispersion lag bei etwa 50 Gew.-%. Die
10 Lichtdurchlässigkeit betrug 44 %. Die gewichtsmittlere Teilchen-
größe d_{50} lag bei 170 nm. Der pH-Wert lag bei 6,2 und die Glas-
übergangstemperatur betrug 5 °C.

Latex 2

15

In einem Polymerisationsgefäß legte man 321 g Wasser, 22,3 g ei-
ner 33 gew.-%igen Polymerisat (d_{50} 30 nm), 180 g Acrylnitril sowie
180 g Butadien vor und erwärmte auf 65°C. Bei Erreichen der Soll-
temperatur werden 2,25 g Natriumperoxodisulfat als 10 gew.-%ige
20 wässrige Lösung zum Starten der Reaktion zugegeben.

Dann gab man über zwei getrennte Zuläufe zeitgleich beginnend in-
nerhalb von 6 h die Monomeremulsion und 2,25 g Natriumperoxodi-
sulfat in 27 g Wasser unter Beibehaltung der Temperatur in das
25 Polymerisationsgefäß. Nach Beendigung der Monomerzugabe wurden 4g
tert.-Butylhydroperoxid in 70 g Wasser sowie eine Lösung 2,5 g
Aceton und 7 g einer 40 gew.-%igen Lösung Natriumdisulfit in 84 g
Wasser unter Beibehaltung der Temperatur innerhalb von 2 h zuge-
geben. Anschließend wurden 23g einer 10 gew.-%igen Natronlauge
30 zugegeben. Danach kühlte man auf Raumtemperatur ab.

Monomeremulsion:

860 g entionisiertes Wasser
35 60 g Natriumlaurylsulfat, 15 gew.-%ig in Wasser
735 g Butadien
210 g Acrylnitril
150 g Styrol
45 g Methacrylsäure
40 12 g tert.-Dodecylmerkaptan

Der Feststoffgehalt der Dispersion lag bei etwa 50 Gew.-%. Die
Lichtdurchlässigkeit betrug 60 %. Die gewichtsmittlere Teilchen-
größe d_{50} lag bei 180 nm. Der pH-Wert lag bei 7,7 und die Glas-
45 übergangstemperatur betrug -15 °C.

15

Latex 3

Analog Latex 2 jedoch wurden in der Monomeremulsion statt Natriumlaurylsulfat 112 g eine 40 gew.-%igen Lösung von Texapon K30
5 (ethoxyliertes Natriumalkansulfat, Henkel) in Wasser verwendet.

Latex 4

Analog Latex 3 jedoch wurden in der Monomeremulsion 620g Butadien
10 und 265 g Styrol verwendet.

Die Glasübergangstemperatur dieses Polymers betrug 2 °C.

2) Rezeptur der Papierstreichmasse

15

Die Papierstreichmasse wurde hergestellt durch Mischen der Bestandteile gemäß Tabelle 1

Tabelle 1

20

	Feststoffgehalt (%)	Bsp.1*	Bsp.2*	Bsp.3	Bsp.4	Bsp.5	Bsp.6
Amazone 88 ¹	74	100	100	100	100	100	100
25 Casein	21	12	-	-	-	-	-
Ammoniumnitrat	50	1,2	-	-	-	-	-
Tributylphosphate	100	0,4	-	-	-	-	-
Ammoniak	25	0,16	-	-	-	-	-
30 Latex 1	50	12	-	-	-	-	8
Latex 2	50	-	20	20	-	-	12
Latex 3	50	-	-	-	20	-	-
Latex 4	50	-	-	-	-	20	-
35 Koagulations-Reagenz ²	10	-	-	0,5	0,5	0,5	0,5
Ca-Formate	10	0,5to2	-	-	-	-	-
Feststoffgehalt der Streichfarbe (%)		42	61	61	61	61	61

40 *zum Vergleich

¹ Weißpigment

² TEGO Coagulant 4710 der Firma Goldschmidt, Trübungstemperatur
40°C (Siloxan-Vinylether Blockcopolymer)

45

16

Gelierung

Die Viskosität der Papierstreichmasse wurde wie oben in der Beschreibung angegeben gemessen und der Gelierungspunkt bestimmt.

5

	Beispiel	Gelierungspunkt/°C
	1	40
	2	-
10	3	35
	4	37
	5	36
	6	38

15

3. Weitere Beispiele

Latex 5

20

Analog Latex 2 jedoch wurden 120 g Acrylnitril, 30 g Styrol und 180 g Butadien vorgelegt; die Monomeremulsion enthielt statt Natriumlaurylsulfat 113 g einer 40 %igen Lösung Emulgator K30 in Wasser, 210 g Styrol, 180 g Acrylnitril, sonst wie Latex 2. Nach Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit 37 g einer 40 %igen Lösung Emulgator K30 in Wasser versetzt.

25

Der Feststoffgehalt der Dispersion lag bei etwa 50 Gew.-%. Die Lichtdurchlässigkeit betrug 50 %. Die gewichtsmittlere Teilchengröße d_{50} lag bei 180 nm. Der pH-Wert lag bei 7,8 und die Glasübergangstemperatur betrug -24°C.

30

Analog Latex 5, jedoch 120 g statt 180 g Butadien in Vorlage; 375 g statt 210 g Styrol und 630 statt 735 g Butadien in Zulauf; sonst wie Latex 5.

35

Der Feststoffgehalt der Dispersion wurde auf 45 Gew.-% eingestellt. Die Lichtdurchlässigkeit betrug 50 %. Die gewichtsmittlere Teilchengröße d_{50} lag bei 185 nm. Der pH-Wert lag bei 7,1 und die Glasübergangstemperatur betrug -5°C.

40

4. Herstellung der beschichteten Papiere im Gusstrichverfahren

Die Herstellung der beschichteten Papiere erfolgte mit Hilfe einer Labor-Gusstrich-Apparatur aus Auftragsaggregat, Anpreßwalze, Chromzylinder.

45

17

Anschließend wurde der Glanz der beschichteten Papiere nach Lehmann gemessen.

5		Beispiel 7	Beispiel 8
	SPS ¹	100	100
	Casein	-	-
	Latex 5	20	
	Latex 6		20
10	Koagulations-Reagenz ²	0,5	0,5
	Feststoffgehalt der Streichfarbe (%)	53	53
	Gelierungspunkt	49	45
	Papierglanz (Lehmann, 75°)	76,2	84

15

¹ Weißpigment

² TEGO Coagulant 4710, Goldschmidt AG

Der erhaltene Glanz entspricht dem in hohem Maße den Anforderungen an Papiere mit hoher Qualität, wie sie im Gussstrichverfahren erhalten werden.

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Papierstreichmasse enthaltend ein mineralisches Pigment und
5 eine wäßrige Polymerdispersion als Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerdispersion erhältlich ist durch Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomere) und die Papierstreichmasse oberhalb von 35°C geliert, d.h. die Viskosität der Papierstreichmasse zwischen 35 und 60°C auf mindestens den doppelten Wert verglichen mit der Viskosität bei 30°C ansteigt.
10
2. Papierstreichmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Bestandteile der Papierstreichmasse oder mindestens eine der Aufbaukomponenten eines der Bestandteile der Papierstreichmasse eine temperaturabhängige Lichtdurchlässigkeit aufweist, derart, dass es einen Temperaturbereich begrenzt durch die Temperaturen T1 (tiefere Temperatur) und T2 (höhere Temperatur) gibt, in dem die Lichtdurchlässigkeit einer wässrigen Lösung, welche diesen Bestandteil oder diese Aufbaukomponente enthält, auf weniger als 80 % der Lichtdurchlässigkeit bei T1 abfällt.
15 20
3. Papierstreichmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Papierstreichmasse eine der folgenden Bestandteile enthält:
25
 - a) eine ionisch stabilisierte Polymerdispersion in Kombination mit einer polymeren Verbindung mit einer temperaturabhängigen Lichtdurchlässigkeit,
30
 - b) eine mit einem nichtionischen Emulgator stabilisierte wäßrige Polymerdispersion, wobei der Emulgator eine temperaturabhängige Lichtdurchlässigkeit aufweist oder
35
 - c) eine wäßrige Polymerdispersion, worin das dispergierte Polymer als Aufbaukomponente ein Monomer enthält, dessen Homopolymer eine temperaturabhängige Lichtdurchlässigkeit aufweist,
40
- wobei in allen vorstehenden Fällen temperaturabhängige Lichtdurchlässigkeit bedeutet, dass es einen Temperaturbereich begrenzt durch die Temperaturen T1 (tiefere Temperatur) und T2 (höhere Temperatur) gibt, in dem die Lichtdurchlässigkeit auf
45 weniger als 80 % der Lichtdurchlässigkeit bei T1 abfällt.

19

4. Papierstreichmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Polymerdispersion um die Dispersion eines Polymeren, welches zu mindestens 40 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren, ausgewählt aus C1 bis C20 Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinyl-ethern von 1 bis 10 C Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren aufgebaut ist, handelt.
5. Papierstreichmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Polymerdispersion um die Dispersion eines Polymeren mit einer Glasübergangstemperatur im Bereich von -60 bis +60°C handelt.
6. Papierstreichmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Papierstreichmasse einen pH Wert größer 7 hat.
7. Papierstreichmasse gemäß Ansprüche 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der polymeren Verbindung unter a) um eine bei 21°C wasserlösliche Verbindung mit Polyethergruppen handelt.
8. Papierstreichmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Papierstreichmasse kein Protein, insbesondere kein Kasein, enthält.
9. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Papieren durch Beschichtung von Rohpapieren mit Papierstreichmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.
10. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung der Papiere nach einem Gussstrichverfahren erfolgt, welches durch folgende Verfahrensschritte gekennzeichnet ist:
- Aufbringen der wässrigen Papierstreichmasse auf Rohpapier
 - Inkontaktbringen des beschichteten Papiers mit einem auf mindestens 90°C aufgeheizten Zylinder aus Metall, insbesondere mit einem Chromzylinder

20

11. Beschichtete Papiere, erhältlich unter Verwendung einer Papierstreichmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.
12. Beschichtete Papiere, erhältlich nach einem Verfahren gemäß
5 einem der Ansprüche 9 oder 10.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/07934

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D21H19/44 D21H25/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAPERCHEM

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 718 379 A (SANYO CHEMICAL IND LTD) 26 June 1996 (1996-06-26) the whole document ----	1-9, 11, 12
X	US 5 658 981 A (OHSUMI TATSUYA) 19 August 1997 (1997-08-19) the whole document ----	1-9, 11, 12
X	EP 0 359 349 A (SAN NOPCO KK ; AGENCY IND SCIENCE TECHN (JP)) 21 March 1990 (1990-03-21) the whole document ----	1-9, 11, 12
X	WO 00 00528 A (CHARMOT DOMINIQUE ; LABEAU MARIE PIERRE (FR); DOBLER FRANCIS (FR);) 6 January 2000 (2000-01-06) the whole document ----- -/--	1, 4-9, 11, 12



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 November 2002

Date of mailing of the international search report

04/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Nestby, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/07934

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 117 491 A (KETTUNEN JYRKI ET AL) 12 September 2000 (2000-09-12) the whole document ----	1,9,11, 12
A	US 3 356 517 A (HIDEO SHIMIZU ET AL) 5 December 1967 (1967-12-05) cited in the application the whole document -----	1,9-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/07934

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0718379	A	26-06-1996	DE 69512874 D1 DE 69512874 T2 EP 0718379 A1 FI 961070 A US 6271300 B1 CA 2171214 A1 CN 1134717 A WO 9601877 A1 JP 2972985 B2 JP 9025454 A	25-11-1999 09-03-2000 26-06-1996 07-03-1996 07-08-2001 25-01-1996 30-10-1996 25-01-1996 08-11-1999 28-01-1997
US 5658981	A	19-08-1997	CA 2119645 A1 WO 9509899 A1 EP 0672739 A1 DE 69329829 D1 DE 69329829 T2 KR 232114 B1	08-04-1995 13-04-1995 20-09-1995 08-02-2001 31-05-2001 01-12-1999
EP 0359349	A	21-03-1990	JP 2075682 A JP 2729293 B2 EP 0359349 A2	15-03-1990 18-03-1998 21-03-1990
WO 0000528	A	06-01-2000	FR 2780422 A1 AU 4271899 A BR 9911567 A CN 1312830 T EP 1095079 A1 WO 0000528 A1	31-12-1999 17-01-2000 20-03-2001 12-09-2001 02-05-2001 06-01-2000
US 6117491	A	12-09-2000	FI 970133 A AT 208844 T AU 724650 B2 AU 5204198 A CA 2226773 A1 DE 69802442 D1 DE 69802442 T2 EP 0853159 A1 ES 2166135 T3 JP 3332212 B2 JP 10202181 A NO 980121 A NZ 329565 A	14-07-1998 15-11-2001 28-09-2000 16-07-1998 13-07-1998 20-12-2001 18-07-2002 15-07-1998 01-04-2002 07-10-2002 04-08-1998 14-07-1998 26-08-1998
US 3356517	A	05-12-1967	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07934

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 D21H19/44 D21H25/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAPERCHEM

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 718 379 A (SANYO CHEMICAL IND LTD) 26. Juni 1996 (1996-06-26) das ganze Dokument ---	1-9, 11, 12
X	US 5 658 981 A (OHSUMI TATSUYA) 19. August 1997 (1997-08-19) das ganze Dokument ---	1-9, 11, 12
X	EP 0 359 349 A (SAN NOPCO KK ; AGENCY IND SCIENCE TECHN (JP)) 21. März 1990 (1990-03-21) das ganze Dokument ---	1-9, 11, 12
X	WO 00 00528 A (CHARMOT DOMINIQUE ; LABEAU MARIE PIERRE (FR); DOBLER FRANCIS (FR);) 6. Januar 2000 (2000-01-06) das ganze Dokument ---	1, 4-9, 11, 12
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. November 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/12/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Nestby, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07934

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 117 491 A (KETTUNEN JYRKI ET AL) 12. September 2000 (2000-09-12) das ganze Dokument -----	1,9,11, 12
A	US 3 356 517 A (HIDEO SHIMIZU ET AL) 5. Dezember 1967 (1967-12-05) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1,9-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07934

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0718379 A	26-06-1996	DE 69512874 D1 DE 69512874 T2 EP 0718379 A1 FI 961070 A US 6271300 B1 CA 2171214 A1 CN 1134717 A WO 9601877 A1 JP 2972985 B2 JP 9025454 A	25-11-1999 09-03-2000 26-06-1996 07-03-1996 07-08-2001 25-01-1996 30-10-1996 25-01-1996 08-11-1999 28-01-1997
US 5658981 A	19-08-1997	CA 2119645 A1 WO 9509899 A1 EP 0672739 A1 DE 69329829 D1 DE 69329829 T2 KR 232114 B1	08-04-1995 13-04-1995 20-09-1995 08-02-2001 31-05-2001 01-12-1999
EP 0359349 A	21-03-1990	JP 2075682 A JP 2729293 B2 EP 0359349 A2	15-03-1990 18-03-1998 21-03-1990
WO 0000528 A	06-01-2000	FR 2780422 A1 AU 4271899 A BR 9911567 A CN 1312830 T EP 1095079 A1 WO 0000528 A1	31-12-1999 17-01-2000 20-03-2001 12-09-2001 02-05-2001 06-01-2000
US 6117491 A	12-09-2000	FI 970133 A AT 208844 T AU 724650 B2 AU 5204198 A CA 2226773 A1 DE 69802442 D1 DE 69802442 T2 EP 0853159 A1 ES 2166135 T3 JP 3332212 B2 JP 10202181 A NO 980121 A NZ 329565 A	14-07-1998 15-11-2001 28-09-2000 16-07-1998 13-07-1998 20-12-2001 18-07-2002 15-07-1998 01-04-2002 07-10-2002 04-08-1998 14-07-1998 26-08-1998
US 3356517 A	05-12-1967	KEINE	