

(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
24. November 2005 (24.11.2005)

PCT

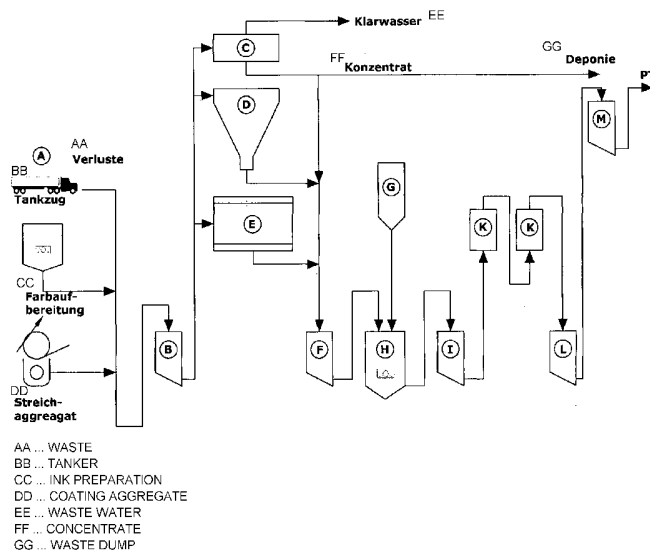
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/111153 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09C 3/00**, (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **ALPHA CALCIT FÜLLSTOFF GESELLSCHAFT MBH** [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 9, 50997 Köln (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/052112
- (22) Internationales Anmeldedatum: 10. Mai 2005 (10.05.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
- | | | |
|-------------------|---------------------------|----|
| 10 2004 023 864.2 | 12. Mai 2004 (12.05.2004) | DE |
| 10 2004 025 008.1 | 21. Mai 2004 (21.05.2004) | DE |
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MÜNCHOW, Dieter** [DE/DE]; c/o Alpha Calcit Füllstoff Gesellschaft mbH, Otto-Hahn-Strasse 9, 50997 Köln (DE).
- (74) Anwalt: **VON KREISLER SELTING WERNER (224)**; Dr. Hans-Peter Jönsson, Bahnhofsvorplatz 1, Deichmannhaus am Dom, 50667 Köln (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SURFACE-MODIFIED INORGANIC FILLERS AND PIGMENTS

(54) Bezeichnung: OBERFLÄCHENMODIFIZIERTE ANORGANISCHE FÜLLSTOFFE UND PIGMENTE



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing surface-modified inorganic fillers or pigments of a desired particle size. Said method is characterised in that filler or pigment slurries of inorganic fillers or pigments are milled to the desired particle size under the action of compressive and shear forces using polymer dispersions, whereby the fillers and/or pigments are additionally brought into contact with conventional milling auxiliary agents and/or dispersants (active agent) in a quantity of between 0.1 and 2.0 wt. %, in relation to the fillers or pigments. The invention also relates to the fillers and pigments that are obtained by said method and to their use for producing dispersion inks, adhesives, coatings or coating compounds for the paper industry, in particular coating compounds used in various industry segments, such as sheet-fed offset printing, roll offset printing, gravure printing and for the production of cardboard and special papers.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten anorganischen Füllstoffen oder Pigmenten gewünschter Korngröße dadurch gekennzeichnet, dass man Füllstoff- oder Pigment-Slurries von anorganischen Füllstoffen oder Pigmenten unter Einwirkung

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2005/111153 A1



CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,

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.

von Druck- und Scherkräften unter Einsatz von Polymerdispersionen auf die gewünschte Korngröße vermahlt, wobei man die Füllstoffe und/oder Pigmente weiterhin mit an sich bekannten Mahlhilfsmitteln und/oder Dispergiermitteln (Wirksubstanz) in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die Füllstoffe oder Pigmente, in Kontakt bringt, die so erhaltenen Füllstoffe und Pigmente und ihre Verwendung zur Herstellung von Dispersionsfarben, Klebstoffen, Beschichtungen oder Streichmassen für die Papierindustrie, insbesondere von Streichmassen für verschiedene Segmente, wie Bogenoffset, Rollenoffset, Tiefdruck, Karton und Spezialpapiere.

OBERFLÄCHENMODIFIZIERTE ANORGANISCHE FÜLLSTOFFE UND PIGMENTE

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter anorganischer Füllstoffe und Pigmente definierter Korngröße, die so erhaltenen Füllstoffe und Pigmente und ihre Verwendung.

In vielen Bereichen der Technik werden anorganische Pigmente oder Füllstoffe mit Bindemitteln in Form von Polymerdispersionen gebunden, beispielsweise bei der Herstellung von Dispersionsfarben, Klebstoffen oder Papier.

Die EP 0 515 928 B1 betrifft oberflächenmodifizierte plättchenförmige Pigmente mit verbessertem Aufrührverhalten sowie deren Herstellungsverfahren und Verwendung. Die plättchenförmigen Pigmente, beispielsweise plättchenförmige Metalle, Metalloxide, Glimmerpigmente und sonstige plättchenförmige Substrate, werden in einem Mischgefäß unter Rühren mit einem Polyacrylat oder Polymethacrylat bzw. deren wasserlöslichen Salze und gegebenenfalls einem Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch beschichtet.

Beispielsweise bei der Herstellung von Papier wird eine große Menge von Füllstoffen eingesetzt. Fast alle Papiere werden mit Füllstoffen versetzt, die besonders Druck- und Schreibpapieren eine gleichmäßige Formation, bessere Weiche, Weiße und Griff geben.

Naturdruckpapiere (ungestrichene Papiere) enthalten bis zu 35 Gew.-%, gestrichene Papiere 25 Gew.-% bis 50 Gew.-% Füllstoffe. Die Füllstoffmenge hängt sehr vom Verwendungszweck des Papiers ab. Stark beschwerte Papiere besitzen geringere Festigkeiten und schlechteres Leimungsvermögen.

Der Füllstoffanteil in der Papiermasse liegt üblicherweise zwischen 5 und 35 Gew.-% und besteht aus Primärpigmenten oder rezirkulierten Streichpigmenten, die von Reststreichfarben oder gestrichenem Ausschuss stammen können. Neben der Weiße des Füllstoffs, der für weiß-getönte Papiere wichtig ist, spielt die Korngröße eine wesentliche Rolle, da sie die Füllstoffausbeute stark und die physikalischen Eigenschaften des Papiers, insbesondere die Porosität beeinflusst. Der im Papier verbleibende Füllstoffanteil beträgt zwischen 20 und 80 Gew.-% der der Fasersuspension zugesetzten Menge. Die Ausbeute hängt sowohl von der Füllstoffart als auch von Stoffzusammensetzung, dem Mahlgrad, der Fixierung der Füllstoffteilchen durch Harz und Aluminiumsulfat, dem Papiergewicht, der Papiermaschinengeschwindigkeit, der Art des Wasserentzuges und der Feinheit des Siebes ab.

Entsprechend dem Verbrauch haben folgende Produkte als Füllstoff und Streichpigment heute die größere Bedeutung: Kaolin, Calciumcarbonat, künstliche Aluminiumsilikate und -oxidhydrate, Titandioxid, Satin-Weiß, Talkum und Calciumsilikat.

Die EP 0 595 723 B1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Chargenpigmenten auf Mineralbasis, dadurch gekennzeichnet, dass man

- 3 -

in wässrigem Medium eine gemeinsame Mahlung eines Kompaktierungsminerals, eines Schichtminerals und/oder eines Kunststoffpigments in Gegenwart von zumindest einem Mahlhilfsmittel, umfassend zumindest ein Dispergiermittel, durchführt. Diese Druckschrift bleibt jedoch in Bezug auf die Bedingungen bei der gemeinsamen Mahlung von Mineral und Kunststoffpigment allzu vage und erwähnt nicht den Einsatz von Dispergiermitteln.

Die WO 98/01621 beschreibt ein Verfahren zur Wiederverwertung von Füllstoffen und Streichpigmenten der Papier-, Pappe- und Kartonherstellung aus den Restwasserschlämmen der Streichereiabwässer, Deinkinganlagen, innerbetrieblichen Kläranlagen oder Abscheidevorrichtungen sowie die Verwendung einer so anfallenden Pigment-Slurry zur Herstellung einer Streichmasse für die Papierindustrie bzw. für den Masseinsatz bei der Papierherstellung. Ein wesentliches Element der Erfindung besteht in einem Verfahren zur Wiederverwertung von Füllstoffen und Streichpigmenten der Papier-, Pappe- und Kartonherstellung aus den Restwasserschlämmen der Streichereiabwässer, Deinkinganlagen, innerbetrieblichen Kläranlagen oder Abscheidevorrichtungen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Füllstoff- und Streichpigmenthaltigen Restwasserschlämme der Vermischung und anschließend der Vermahlung zu einer Pigment-Slurry mit Frischpigment oder Frischfüllstoff als Pulver, frischpigmenthaltige und/oder frischfüllstoffhaltige Slurry zuführt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Verbesserung des Kontakts von anorganischen Füllstoffe und Pigmenten und Bindemitteln (Bindern) in Form von Polymerdispersionen und damit einer Verminderung der notwendigen Menge an Bindemitteln bzw. einer

- 4 -

verbesserten Bindung der Füllstoffe oder der Pigmente untereinander und an das Substrat, zur Herstellung von Füllstoff- oder Pigment-Slurries, insbesondere in der Papierindustrie und weiteren Anwendungsgebieten, wie der Farbenindustrie oder der Klebstoffindustrie.

Erfindungsgemäß wurde gefunden, dass anorganische Pigmente definierter Korngröße, deren Oberfläche während der Vermahlung mit Bindemitteln, nachfolgend als Polymerdispersionen bezeichnet, in vielen Bereichen der Technik, beispielsweise in der Papierindustrie und der Farbenindustrie oder der Klebstoffindustrie, mit Vorteil eingesetzt werden können.

Dementsprechend besteht eine erste Ausführungsform der vorliegenden Erfindung in einem Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten anorganischen Füllstoffen oder Pigmenten gewünschter Korngröße dadurch gekennzeichnet, dass man Füllstoff- oder Pigment-Slurries von anorganischen Füllstoffen oder Pigmenten unter Einwirkung von Druck- und Scherkräften unter Einsatz von Polymerdispersionen auf die gewünschte Korngröße vermahlt, wobei man die Füllstoffe und/oder Pigmente weiterhin mit an sich bekannten Mahlhilfsmitteln und/oder Dispergiermitteln (Wirksubstanz) in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die Füllstoffe oder Pigmente, in Kontakt bringt.

Es wurde gefunden, dass Polymerdispersionen, die üblicherweise einen Klebeeffekt aufweisen sollten, geeignet sind, anorganische Füllstoffe und Pigmente in einer Form bereitzustellen, die gegenüber dem Stand der Technik bekannten Füllstoffen und Pigmenten gleicher Korngrößen-

- 5 -

verteilung ein erhöhtes Bindevermögen verleihen, wenn man Bindemittel mit Oberflächen von anorganischen Füllstoffen und Pigmenten während der Vermahlung der Füllstoffen und Pigmente auf die gewünschte Korngröße in Kontakt bringt. Die Bindemittel können dabei aus wiederzuverwertenden Materialien, beispielsweise Restwasserschlämmen stammen oder aber auch direkt zugesetzt werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, das die Polymerteilchen nicht zu einem Verkleben oder Agglomerieren der Füllstoffteilchen und Pigmentteilchen führen, sondern offenbar einen feinen Film auf der Oberfläche der Füllstoffe oder Pigmente bilden, die eine sehr viel bessere Haftung untereinander und zum Substrat, beispielsweise Fasern in der Papierindustrie aufweisen.

Besonders bevorzugter Füllstoff oder Pigment zur Modifikation in Sinne der vorliegenden Erfindung ist Calciumcarbonat, insbesondere natürliches und/oder gefälltes Calciumcarbonat.

Neben Calciumcarbonat können auch weitere im Stand der Technik bekannte Füllstoffe und Pigmente eingesetzt werden, wie beispielsweise Kaolin, künstliche und/oder natürliche Aluminiumsilikate und -oxidhydrate, Titandioxid, Satin-Weiß, Dolomit, Glimmer, Metall-, insbesondere Aluminiumflakes, Bentonit, Rutil, Magnesiumhydroxid, Gips, Schichtsilikate, Talkum, Calciumsilikat sowie sonstige Steine und Erden.

Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es, die oben definierten Füllstoffe und Pigmente in einer Menge von 10 bis 90

- 6 -

Gew.-% insbesondere 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Slurry, insbesondere Wasser einzusetzen.

Beim Aufbringen der Füllstoffe oder Pigmente, beispielsweise als Bestandteil von Streichfarbe in der Papierherstellung, wandert üblicherweise ein hoher Anteil des Bindemittels in die Papieroberfläche ab. Ein großer Teil des Bindemittels schlägt in das Rohpapier weg, bevor es zur Verfilmung kommt. Die oberste Streichschicht verarmt an Bindemitteln und es kommt zum sogenannten Rupfen. Wird jedoch das Polymerbindemittel auf den Füllstoff oder das Pigment aufgemahlen, tritt die Migration des Bindemittels nicht oder nur im geringen Maß ein; das heißt die Offsetfestigkeit (Widerstand gegen das Rupfen) ist höher, weil kein (oder wenig) Bindemittel durch Wegschlagen verloren geht. Im Stand der Technik hingegen muss der Verlust an Bindemittel durch einen erhöhten Bindemittelanteil in der Streichfarbe kompensiert werden.

Polymerdispersionen im Sinne der vorliegenden Erfindung umfassen die Harz-Feststoffe an sich und deren Dispersionen (Latices) von feinverteilten natürlichen und oder synthetischen Polymeren, insbesondere in einer Teilchengröße von 0,05 bis 6 µm. Üblicherweise liegen diese in Form von wässrigen, seltener nichtwässrigen Dispersionsmitteln vor. Eingeschlossen sind damit Dispersionen von Polymeren wie Natur(-Kautschuklatex) und Synthesekautschuk (SyntheselateX), als auch von Kunstharzen (Kunstharzdispersionen) und Kunststoffen (Kunststoffdispersionen) wie Polymerisaten, Polykondensaten und Polyadditionsverbindungen, insbesondere auf der Basis von Polyurethan, Styrol/Butadien, Styrol/Acrylsäure oder -ester,

- 7 -

Styrol/Butadien/Acrylsäure oder -ester sowie Vinylacetat/Acrylsäure oder -ester sowie Acrylnitril-haltigen Suspensionen.

Unter den Produktbezeichnungen Basonal[®], Acronal[®] und Styronal[®] sind entsprechende Polymerdispersionen als Bindemittel für die Dispersionsfarbenindustrie und auch für die Papier- und Kartonstreicherei im Handel erhältlich. Diese Polymerdispersionen werden im Stand der Technik ohne stärkere Scherung durch Rühren in die üblicherweise neutral bis alkalisch eingestellten Füllstoff- oder Pigment-Slurries eingearbeitet, ohne dass hier eine Veränderung der Korngröße der Füllstoffteilchen oder Pigmentteilchen eintritt. Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden diese jedoch direkt mit den anorganischen Füllstoffen und Pigmenten durch Einwirkung von Druck- und Scherkräften in Kontakt gebracht. Gleiches gilt selbstverständlich auch für die Herstellung von Füllstoff- oder Pigment-Slurries, wie beispielsweise in der Klebstoffherstellung, in denen separat kein Wasser zugegeben wird. Unter Einwirkung von Druck- und Scherkräften beim Vermahlen werden oberflächenmodifizierte anorganische Füllstoffe und Pigmente erhalten, die eine verbesserte Bindewirkung gegenüber dem Stand der Technik aufweisen. Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es, die anorganischen Füllstoffe oder Pigmente in Anwesenheit der Polymerdispersionen auf die gewünschte Korngröße, nass zu vermahlen. Somit ist es möglich, bei weißen Füllstoffen oder Pigmenten eine große Variation der Weiße- und Größen-Verteilung der Füllstoffe oder Pigmente herzustellen, wobei diese Variation insbesondere durch die Art und Dauer der Vermahlung gesteuert werden kann.

- 8 -

Die Menge der Polymerdispersionen, die mit den anorganischen Füllstoffe oder Pigmenten in Kontakt gebracht wird, ist von einer gewissen Bedeutung. So ist es im Sinne der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt, die anorganischen Füllstoffen oder Pigmente mit einer Menge von 0,1 bis 50, insbesondere 5 bis 15 Gew.-% Polymerdispersion (Feststoffe), bezogen auf die Menge an Pigment in Kontakt zu bringen. Die Polymerdispersionen liegen üblicherweise in wässriger oder nichtwässriger Form mit einem Feststoffgehalt von 40 bis 60 Gew.-%, insbesondere 50 Gew.-% vor.

Neben den Polymerdispersionen bringt man im Sinne der vorliegenden Erfindung weiterhin die anorganischen Füllstoffe oder Pigmente mit an sich bekannten Dispergiermitteln oder Mahlhilfsmitteln, insbesondere Polyacrylaten in Kontakt. Derartige Polyacrylate sind beispielsweise in der eingangs erwähnten EP 0 515 928 B1 beschrieben, auf die insoweit voll inhaltlich Bezug genommen wird.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung bringt man die Füllstoffe oder Pigmente mit obengenannter Dispergiermittelwirksubstanz in einer Menge von 0,1 bis 2,0, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,4 Gew.-%, bezogen auf die Festsubstanz in Kontakt.

In den Restwasserschlämmen der Streichereiabwässer der Papier- und Deinkinganlagen, innerbetrieblichen Anlagen oder Abscheidevorrichtungen liegen die Füllstoffe und Streichpigmente häufig in agglomerierter Form und mit geringerer Weiße vor, die eine direkte Wiederverwendung in der Rohstoffaufbereitung, insbesondere im Papierstrich, einschränkt oder sogar unmöglich macht.

Mit Hilfe der vorliegenden Erfindung des oben beschriebenen Verfahrens wird eine definierte, konzentrierte Pigment-Slurry oder Füllstoffslurry auch unter Einsatz von Restwasserschlämmen erhalten, die zum Beispiel in der Papier-, Pappe- und Kartonherstellung oder Farben- und Klebstoffindustrie eingesetzt werden kann.

In der Papierherstellung ist es üblich, die Füllstoffe und Streichpigmente sowohl als Pulver oder in Form einer konzentrierten Slurry, die 50 bis 80 Gew.-% Feststoffanteile aufweist, einzusetzen. Diese Füllstoffe und Pigmente werden üblicherweise von den Herstellern mit der gewünschten Weiße und Korngrößenverteilung zur Verfügung gestellt. Ein wesentliches Element der vorliegenden Erfindung besteht nunmehr in dem Einsatz der anorganischen Füllstoffe und Pigmente in einer Art "Grundkörnung", vorzugsweise als Feststoff oder auch als hochkonzentrierte Slurry, beispielsweise mit einem Feststoffgehalt von 70 Gew.-% bis 85 Gew.-% oder mehr, beispielsweise mit einem mittleren Korndurchmesser von 50% <1 µm bis 50 % <15 µm, insbesondere 50 % <3 µm bis 50 % <8 µm und Vermahlung in Anwesenheit der Polymerdispersion insbesondere in wässriger Phase auf die gewünschte Korngröße. Somit können beispielsweise in der Papierindustrie durch Vermischung und anschließend der Vermahlung von Frischpigment oder Frischfüllstoff als Pulver, frischpigmenthaltige und/oder frischfüllstoffhaltige Slurry auf die gewünschte Weiße und Feinheit vermahlen und dann als Füllstoff oder Streichpigment eingesetzt werden. Die genannten mineralischen Füllstoffe und Pigmente werden üblicherweise in Nass- oder Trockenverfahren auf die gewünschte Korngröße vermahlen. Bei der Nassvermahlung ist naturgemäß ein Anteil Wasser erforderlich. Ein Teil oder die gesamte Menge des notwendigen Wassers zur Vermahlung der anorganischen Pigmente kann durch die

- 10 -

Restwasserschlämme ersetzt werden kann. Üblicherweise in den Restwasserschlämmen vorliegende Agglomerate der Füllstoffe oder Pigmente stören hierbei nicht oder wenig, da diese im Verlauf des Mahlprozesses auf die gewünschten Korngrößen zerkleinert werden.

Die Pigment- und Füllstoffteilchen des Restwasserschlamms, die zum Einsatz als Füllstoff oder Pigment vorgesehen sind, wirken hierbei als Mahlhilfsmittel und Dispergierhilfsmittel für die Zerstörung der Agglomerate bei dem Mahlprozess. Gleichzeitig wirkt der Restwasserschlamms inklusive der beladenen Partikel als Dispergierhilfsmittel und Mahlhilfsmittel für die zugesetzten Füllstoffe und Pigmente bei dem Mahlprozess, so dass die an sich üblichen Mengen an Bindemitteln, Dispergierhilfsmitteln und Mahlhilfsmitteln erfindungsgemäß verringert werden können.

Dementsprechend ist es erfindungsgemäß besonders bevorzugt, den Restwasserschlamms mit einer Feststoffkonzentration von 0,02 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 30 Gew.-% zur Vermischung und anschließender Vermahlung mit Polymerdispersion und Frischpigment oder Frischfüllstoff als Pulver, frischpigmenthaltige und/oder frischfüllstoffhaltige Slurry einzustellen. Bei einer zu geringen Konzentration wird das Wiederverwertungsverfahren unwirtschaftlich.

In den Restwasserschlämmen der Papierindustrie kann das Verhältnis von Füllstoffen und/oder Pigmenten zu Fasern in einer großen Bandbreite variieren. Besonders bevorzugt ist es im Sinne der vorliegenden Erfindung, Restwasserschlämme mit einer gegebenenfalls angereicherten Konzentration an Füllstoffen und/oder Pigmenten einzusetzen, die im Bereich von 1 Gew.-% bis 80 Gew.-%, insbesondere

- 11 -

20 Gew.-% bis 60 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt liegt. So kann der Faseranteil einerseits oder der Füllstoff- und/oder Pigmentanteil andererseits beispielsweise von 2 bis 98 Gew.-% oder 98 bis 2 Gew.-% variieren. Auch in der Papierindustrie sind selbstverständlich Faser-freie Restwasserschlämme erfindungsgemäß einsetzbar.

Beispielhaft seien hier die bevorzugten Zusammensetzungen verschiedener Restwasser oder Abwasserschlämme erläutert. Vorzugsweise umfasst das Abwasser aus der Produktion 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere 2,5 Gew.-% Stoffverlust bei einem speziellen Frischwasserbedarf von 10 bis 100 l/kg, insbesondere 20 l/kg. Die Konzentration der Restwasserschlämme beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5,0, insbesondere 1,5 Gew.-%. Besonders bevorzugt im Sinne der Erfindung ist hier ein Mengenverhältnis von Faseranteil zu Füllstoff und/oder Pigmentanteil von 20 zu 80 Gew.-% oder 80 zu 20 Gew.-%, insbesondere Fasern zu Pigment im Verhältnis 40 zu 60 Gew.-% eines Abwassers aus der Papier-Produktion.

Bevorzugterweise wird eine Slurry mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 95 Gew.-%, insbesondere 40 bis 80 Gew.-% vermahlen.

Dies erlaubt eine flexible und schnelle Reaktion auf Qualitäts- und Produktionsanforderungen, beispielsweise der verschiedenen Papierrohstoffe für die Papiermasse, die Füllstoffe oder Pigmente oder Slurries für den Vorstrich, Deckstrich und Einfachstrich oder die Pigmentierung allein, sowie die Vermischung mit anderen Füllstoffen oder Pigmenten.

- 12 -

Im Sinne der vorliegenden Erfindung können an sich bekannte Additive wie Netzmittel, Stabilisierungsmittel, Mahlhilfsmittel und Dispergierhilfsmittel während der Vermischung und/oder der Vermahlung der anorganischen Füllstoffe und Pigmente eingesetzt werden.

Die mit Hilfe der vorliegenden Erfindung erhältlichen Pigment-Slurries können besonders vorteilhaft in der Papierindustrie, insbesondere zur Herstellung einer Streichfarbe für den Papierstrich oder in der Papiermasse eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist die Verwendung zur Herstellung einer Streichpigment-Slurry für Offsetpapier. Darüber hinaus eignen sich die erfindungsgemäßen Slurries auch zur Herstellung einer Streichmasse für leichtgewichtige, gestrichene Papiere, insbesondere auch bei hoher Auftragsgeschwindigkeit, sowie zur Herstellung von Rollen-Offsetpapieren, insbesondere zur Herstellung von leichtgewichtigen, gestrichenen Rollen-Offsetpapieren, das Streichen von Karton und Spezialpapier, wie Etiketten, Tapeten, Silikonrohpapier, Selbstdurchschreibpapiere, Verpackungspapiere, sowie der Beimischung bei Tiefdruckpapieren. In diesem Sinne sind die erfindungsgemäß erhältlichen Streichpigment-Slurries, insbesondere einsetzbar im Bogenoffset, insbesondere für den Bogenoffset-Einfachstrich, Bogenoffset-Doppelstrich: Bogenoffset-Vorstrich und Bogenoffset-Deckstrich; - im Rollenoffset, insbesondere für den LWC-Rollenoffset-Einfachstrich, Rollenoffset-Doppelstrich: Rollenoffset-Vorstrich und Rollenoffset-Deckstrich; - im Tiefdruck, insbesondere für den LWC-Tiefdruck-Einfachstrich, Tiefdruck-Doppelstrich: Tiefdruck-Vorstrich und Tiefdruck-Deckstrich; - im Karton, insbesondere für den Karton-Doppelstrich: Karton-Vorstrich und Karton-Deckstrich sowie Flexo-Druck und für Spezialpapiere, insbesondere für Etiketten und flexible Verpackungen. Die erfindungsgemäßen Füllstoffe

und Pigmente können auch in Papier für digitale Druckverfahren vorteilhaft eingesetzt werden.

Das Verfahren bietet die Möglichkeit, die erfindungsgemäß hergestellten Pigment-Slurries ohne Qualitätseinbuße bei den damit hergestellten Rohpapieren, Strichen und insbesondere den Endqualitäten einzusetzen.

Die vorliegende Erfindung lässt sich insbesondere auch für die Herstellung von Klebstoffen einsetzen. Klebstoffe sind bekanntermaßen nichtmetallische Stoffe, die Fügeteile durch Flächenhaftung (Adhäsion) und innere Festigkeit (Kohäsion) verbinden. Klebstoff ist ein Oberbegriff und schließt andere gebräuchliche Begriffe für Klebstoff-Arten ein, die nach physikalischen, chemischen oder verarbeitungstechnischen Gesichtspunkten gewählt werden, wie zum Beispiel Leim, Kleister, Dispersions-, Lösemittel, Reaktions-, Kontakt-Klebstoffe. Die Benennungen der Klebstoffe enthalten oft Zusätze zur Kennzeichnung von Grundstoffen (beispielsweise Stärkekleister, Kunstharzleim, Hautleim), Verarbeitungsbedingungen (beispielsweise Kaltleime, Heißsiegel- oder Schmelzklebstoffe, Montageleim), Verwendungszweck (beispielsweise Papier-Klebstoff, Holzleime, Metall-Klebstoff, Tapetenkleister, Gummi-Klebstoff) und Lieferform (beispielsweise flüssiger Klebstoff, Leimlösung, Leimpulver, Tafelleim, Leimgallerte, Kitt, Klebeband, Klebfolie).

Klebstoffe basieren überwiegend auf organische Verbindungen, aber auch anorganische Klebstoffe werden eingesetzt.

DIN 16 920 unterteilt Klebstoff-Typen in physikalisch abbindende (Leime, Kleister, Lösungsmittel, Dispersion-, Plastisol- und Schmelz-

klebstoffe) und chemisch abbindende (beispielsweise Cyanacrylat-Klebstoffe). Die physikalisch abbindenden Klebstoffe können Lösungsmittel-frei (Schmelzklebstoffe) oder Lösungsmittel-haltig sein. Sie binden durch Änderung des Aggregatzustands (flüssig $\Rightarrow$ fest) oder durch Verdunsten der Lösungsmittel vor oder während des Verklebungsprozesses ab und sind im allgemeinen einkomponentig.

Die chemisch abbindenden, ein- oder mehrkomponentigen Reaktions-Klebstoffe können auf allen Polymerisationsreaktionen basieren: Zweikomponenten-Systeme aus Epoxidharzen und Säureanhydriden, beziehungsweise Polyaminen reagieren nach Polyadditions-, Cyanacrylate oder Methacrylate nach Polymerisations- und Systeme auf Aminoplast- oder Phenoplast-Basis nach Polykondensations-Mechanismen.

Die Palette der als Klebstoff-Rohstoffe einsetzbaren Monomeren oder Polymeren ist breit variabel und macht Verklebungen fast aller Materialien möglich. Problematisch ist vielfach das Verkleben von Kunststoffen.

Dominierendes Ziel laufender Klebstoff-Entwicklungen ist die (aus ökologischer und ökonomischer Sicht zwingende) Umstellung der organischen Lösungsmittel enthaltenden auf Lösungsmittel-freie oder Wasser als Lösungsmittel enthaltende Systeme.

Auch zur Herstellung von Farben und Lacken sind die erfindungsgemäßen Füllstoffe oder Pigmente geeignet. Besonders bevorzugt dienen die Füllstoffe oder Pigmente zur Herstellung von Dispersionsfarben und Dispersionsfarbstoffen. Unter Letzteren versteht man eine Gruppe von

- 15 -

in Wasser schwerlöslichen synthetischen Farbstoffen (in den meisten Fällen Azo-Farbstoffe oder Antrachinon-Derivate, auch Naphtol-AS-Farbstoffe), die zusammen mit Dispergiermitteln sehr fein zermahlen zum Färben und Drucken von Acetat-, Polyester-, Polyamid-, Polyacrylnitril-, PVC- und Polyurethan-Fasern verwendet werden. Beim Färben dringen die im Färbegrad molekular gelösten Farbstoffanteile durch Diffusion in die Faser ein, bilden dort eine feste Lösung und geben dadurch echte Färbungen. Eine moderne Variante ist der sogenannte Transferdruck, beim dem Dispersionsfarbstoffe von Papier thermisch auf Stoffe übertragen werden.

So ist es möglich, relative grobe anorganische Füllstoffe oder Pigmente einer feinen Vermahlung zuzuführen. Der Anwender der erfindungsgemäßen Füllstoffe und Pigmente ist dabei nicht an vorgegebene Teilchengrößen von Anbietern der Rohstoffe gebunden. In vielen Gebieten des Standes der Technik ist es üblich, fertige Füllstoff- oder Pigment-Slurries der Rohstoffanbieter mit der Zahl der Gewichtsprozent an Teilchen kleiner als 2 μm zu charakterisieren, beispielsweise als Qualität, Feinheit oder Typ 95, 90, 75, 60, 50 etc.

In vielen Bereichen der Technik spielt beim Einsatz der Füllstoffe oder Pigmente die Korngrößenverteilung eine besondere Rolle. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es besonders bevorzugt, Füllstoffe oder Pigmente einzusetzen, die eine Korngrößenverteilung von 10 bis 99 Gew.-% an Teilchen < 10 μm , insbesondere 10 bis 95 Gew.-% an Teilchen < 1 μm , jeweils bezogen auf den Äquivalentdurchmesser aufweisen.

Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Füllstoffe oder Pigmente mit einer Korngrößenverteilung von

- a) 95 bis 100 Gew.-% an Teilchen $< 20\ \mu\text{m}$ und/oder
 - b) 50 bis 100 Gew.-% an Teilchen $< 2\ \mu\text{m}$, insbesondere 50 bis 95 Gew.-% an Teilchen $< 2\ \mu\text{m}$ und/oder
 - c) 27 bis 99 Gew.-% an Teilchen $< 1\ \mu\text{m}$, insbesondere 27 bis 75 Gew.-% an Teilchen $< 1\ \mu\text{m}$ und/oder
 - d) 0,1 bis 55 Gew.-% an Teilchen $< 0,2\ \mu\text{m}$, insbesondere 0,1 bis 35 Gew.-% an Teilchen $< 0,2\ \mu\text{m}$,
- jeweils bezogen auf den Äquivalentdurchmesser.

Nachfolgend werden bevorzugte Anwendungsgebiete des erfindungsgemäßen Verfahrens und der so erhaltenen Füllstoffe oder Pigmente erörtert.

Farbenindustrie:

Die klassische Rezeptur einer Innendispersionsfarbe enthält in der Regel einen Anteil von rund 10% einer Polymerdispersion auf Basis Styrolacrylat. Eine klassische Fassadenfarbenrezeptur hat in der Regel einen Anteil von 18 bis 25 % einer Polymerdispersion.

Erfindungsgemäß wurde gefunden, dass unter Einsatz einer mit Polymerdispersion gecoateten Füllstoff-Slurry der Anteil der Gesamtdispersion bzw. der Harzanteil an der Endrezeptur bei gleicher Festigkeit der Rezeptur wie bisher, gesenkt werden kann, oder dass bei gleichem Harzanteil in den Rezepturen wie bisher die Festigkeit deutlich steigt. Im vorliegenden Fall wird also eine Standardrezeptur so ausgerüstet, dass 50% des in der Rezeptur enthaltenen Bindemittels

ausgetauscht werden. Bedingt durch die Notwendigkeit, dass eine gecoatete Calciumcarbonatslurry als Basis für die Versuche genommen wird, wird dann analog hierzu der Feststoffanteil des Calciumcarbonats in der Standardrezeptur herangezogen und in der Vergleichsrezeptur so modifiziert, dass die bisher trocken in die Dispersion eingebrachten Füllstoffe adäquat durch die gleiche Menge auf Feststoff gerechnete Slurry eingesetzt werden. Dies hat zur Folge, dass zwei gleiche Rezepturen vorliegen, mit adäquat gleichen Mengen an Bindemitteln und gleichen Mengen an anorganischen Füllstoffen. Im letzteren Falle wurde jedoch ein Anteil wie oben beschrieben, vom bisherigen Standardrezepturanteil durch den erfindungsgemäß neu gestalteten gecoateten Carbonat-Slurry getauscht. Hieran wurde bewiesen, dass die Festigkeit adäquat des Anstrichstoffes steigt, indem hier die Waschbarkeit nach DIN zugrunde gelegt wurde. Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Füllstoffe oder Pigmente hergestellten Farben wiesen eine deutlich verbesserte Widerstandsfähigkeit auf.

In einem weiteren Fall wurde der Harzanteil in der Rezeptur gegenüber der Standardrezeptur um 20 Gew-% abgesenkt. Die restlichen 80 Gew-% der in der Rezeptur enthaltenen Harze wurden ersetzt, indem, absolut gesehen, diese restlichen 80 Gew-% je zur Hälfte durch Zugabe normaler Standarddispersion und in der anderen Hälfte erfindungsgemäß gecoatete Carbonatslurry gemäß dem neuen Verfahren eingesetzt wurden. Auch hier wurde wieder die Waschbarkeit im Vergleich zum Standard gemessen. Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Füllstoffe oder Pigmente hergestellten Farben wiesen eine deutlich verbesserte Widerstandsfähigkeit auf.

Klebstoffindustrie

Eine Klebstoffrezeptur enthält klassischerweise für einen typischen Fußbodenkleber zur Verklebung von Textil oder sonstigen Böden einen Anteil von 35% einer terpolymeren Dispersion mit einem Harzanteil von 50%.

Im vorliegenden Fall wurde ein Teil des Bindemittels gegen einen Teil auf Basis der vorliegenden Erfindung ausgetauscht, so dass der Gesamtanteil an Harz in der Rezeptur wie bisher gleich blieb, ebenso der Füllstoffanteil in der Rezeptur gegenüber Standard gleich blieb. Bewiesen werden sollte, dass die Festigkeit gegenüber Standard sich deutlich verbessert hat.

Die so hergestellten Rezepturen wurden verwendet, indem eine Verklebung mit einem vorher festgelegten Standardteppichboden auf einem festen Untergrund vorgenommen und hinterher verglichen wurde, welche Kraft notwendig war, um die so gegeneinander verklebten Schichten zu delaminieren. Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Füllstoffe und Pigmente hergestellten Kleber wiesen deutlich höhere Delaminierkräfte auf.

Papierindustrie

In der Papierindustrie werden für die Oberflächenbeschichtung üblicherweise Streichfarben verwendet, die ca. 10 Gew-% einer Polymerdispersion (Feststoff) enthalten. Im vorliegenden Fall basierte die Standardstreichfarbe auf Calciumcarbonat mit 10 Gew-% Polymerdispersion (Feststoff). Als Alternative wurde die gleiche

Rezeptur mit gleichen Mengen Carbonat und Bindemittel hergestellt, wobei jedoch ein Teil der bisherigen Rezeptur modifiziert wurde, indem sowohl Bindemittel als auch Calciumcarbonat adäquat durch erfindungsgemäß gecoatete Calciumcarbonatslurry ersetzt wurde, wobei zur Coating die gleiche Polymerdispersion verwendet wurde, die bisher lediglich als Komponente in der Rezeptur zugegeben wurde. Verglichen wurde dann anschließend die Rupffestigkeit der Beschichtung, wobei in beiden Fällen mit vor genannter Rezeptur ein Rohpapier mit ca. 14 bis 15 g/m² beschichtet wurde, einerseits mit Standard, andererseits mit der Alternative. Die Rupffestigkeit gibt Aufschluss darüber, welcher Beschichtungsfilm besser mit dem Rohpapier verbunden ist. Die Rupffestigkeit der Papiere unter Verwendung der erfindungsgemäßen Füllstoffe und Pigmente war gegenüber Standard-Füllstoffen und -Pigmenten deutlich verbessert.

Mit diesen drei Beispielen konnte dann anwendungstechnisch bewiesen werden, dass eine Coating in flüssiger Phase des anorganischen Füllstoffes eine deutliche Verbesserung der Festigkeitswerte der Beschichtung ergibt gegenüber der traditionellen Anwendung, indem Dispersionen und anorganische Füllstoffe lediglich gemischt werden.

Eine besonders bevorzugte Anwendung der vorliegenden Erfindung betrifft den Einsatz von Restwasserschlämmen, insbesondere in der Papierindustrie.

In der Papierfabrikation treten Verluste von Streichfarben oder Streichfarbenkomponenten auf, die zwischen 4 Gew-% und 12 Gew-% des eingesetzten Materials liegen.

- 20 -

Diese Reststreichfarben oder Rejekte fallen hauptsächlich an Position **A** der Fig. an:

- an den Streichaggregaten z.B. durch Sortenwechsel, Abrisse, Abstellen und Wiederanfahren der Anlage,
- in der Streichfarbenaufbereitung, z.B. bei Fehlchargen, Filtrieren,
- im Rohstofflager, beim Entladen von Tankzügen, Befüllen und Entleeren von Behältern.

Solche Störungen sind mit Reinigungsarbeiten verbunden, so dass die Rejektwässer in der Regel nur geringe Feststoffgehalte um 1 – 2 Gew-% aufweisen. Die Rejekte werden meistens – wie auch im vorliegenden Fallbeispiel – ohne Trennung in einem „Reststoff-Sammelbehälter“ an Pos. **B** gesammelt.

An dieser Stelle kann die Papierfabrik unterschiedliche Wege einschlagen, z.B.

a) Der Weg zur Deponie

In den meisten Fällen – wie auch in dem hier beschriebenen Anwendungsfall – werden die Rejekte z.B. mittels Zentrifuge (Pos. **C**) oder Sedimentationsprozess (Pos. **D**) geflockt, entwässert und auf maximalen Feststoffgehalt (> 55%) gebracht und in dieser Form auf der Deponie „entsorgt“. Hochwertige Einsatzstoffe wie Pigmente und Bindemittel gehen dem Produktionsprozess verloren.

b) Rückführung in den Papierstreichprozess mit Hilfe der vorliegenden Erfindung, bei gleichzeitigem Qualitätszugewinn für das Calcium-

- 21 -

carbonatpigment. Dazu wird die vorliegende Erfindung in den Produktionskreislauf der Papierfabrik integriert.

Zuerst werden die Rejekte unter Zugabe von kationischen Produkten geflockt. Pigmente und koagulierter Binder werden vom Wasser getrennt. Hierfür können Sedimentationseinrichtungen (Pos. **D**) oder Dekanter (Pos. **E**) dienen. Auch das Zentrat der Zentrifuge Pos. **C** kann verwendet werden; das anfallende Klarwasser wird als Fabrikationswasser verwendet oder geht in die Kläranlage, ohne diese zu belasten.

Die Positionen **C** und **D** sind üblicherweise Teile der Papierfabrik, Position **E** ist Teil der vorliegenden Erfindung. Im hier beschriebenen Anwendungsfall kommt das aufkonzentrierte Rejekt aus dem fabrikeigenen Sedimentationstrichter in die Mahlanlage. Diese setzt sich aus folgenden Elementen zusammen:

Pos. F	Pufferbehälter für geflocktes und aufkonzentriertes Rejekt,
Pos. G	Silo für CaCO_3 -Pulverware
Pos. H	Mischer für Mischungen von trockenem CaCO_3 und Rejekt
Pos. I	Vorratsbehälter für CaCO_3 Slurry
Pos. K	2-stufige Kugelmühle
ggf. Pos. L	ggf. Zwischenbehälter für fertig gemahlene CaCO_3 Slurry

Dabei wird – wie im Anwendungsfall – wie folgt gearbeitet:

- 22 -

- Aufkonzentriertes Rejekt wird im Pufferbehälter **F** gesammelt. Fällt kein Rejekt an, wird der Behälter mit Wasser beschickt.
- Im Mischer **H** wird Rejekt und gegebenenfalls Dispergiermittel vorgelegt und dann das CaCO_3 -Pulver aus dem Silo **G** bei 75 bis 80 Gew-% Feststoff dispergiert.
- Im Vorratsbehälter **I** wird die Slurry zwischengelagert und von da aus
- die Kugelmühle **K** kontinuierlich beschickt. In der Mühle wird die Slurry unter der Zugabe von Mahlhilfsmittel auf die gewünschte Feinteiligkeit vermahlen. Diese Calciumcarbonat-Slurry wird im
- Behälter **L** zwischengelagert und dieselbe Slurry anschließend, nach Kontrolle von Teilchengröße, Feststoff, Viskosität und pH-Wert mit Polymerdispersion in der Streichküche versetzt und die so geschaffene Streichfarbe in den
- Vorratsbehälter **M** der Streichanlage transportiert. Bei kontinuierlichem Betrieb kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren auch auf die Behälter **F** und **I** verzichtet werden.

Bei der Wiederverwendung der Rejekte gemäß der vorliegenden Erfindung können theoretisch die Pigmente allein abgetrennt und rückgeführt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren sieht aber auch eine Rückführung des Bindemittels vor, denn die Vermahlung des Pigments mit dem Bindemittel ist von entscheidender Bedeutung für die Qualität des hergestellten Carbonatpigmentes. Es ist dabei unerheblich, ob das Bindemittel in seiner ursprünglichen Form als feinverteilte Polymerdispersion oder in geflocktem, d.h. koagulierte Zustand als Kugelhaufen vorliegt, denn auch als Koagulat besitzt das Bindemittel sein Wirkungspotenzial. Bei der Vermahlung wird durch die mechanische Verreibearbeit zwischen den Kugeln des Bindemittels –

- 23 -

egal ob als Einzelteilchen oder Agglomerat – auf die Pigmentteilchen aufgerieben und durch die hohe Temperatur verfilmt. Die Füllstoff- oder Pigmentteilchen sind also mit verfilmtem Bindemittel belegt.

Dieser Bindemittelanteil ist also bereits fest verankert und kann nicht mehr in das saugfähige Substrat (Rohpapier oder Rohkarton) wegschlagen. Das Wegschlagen bedeutet Verlust von Bindemittel bzw. Verarmung des Striches an Bindemittel, und damit werden z.B. Rupfwiderstand und Druckglanz geringer. Das Wegschlagen kann auch unregelmäßig erfolgen, wenn unterschiedlich saugfähigere Zonen im Rohpapier vorhanden sind. Dies führt dann zu einem fleckigen Druckbild (Mottle).

Wird dagegen wie beim erfindungsgemäßen Verfahren ein Füllstoff oder Pigment auf das Papier / den Karton aufgebracht, das bereits mit Bindemittel belegt ist, gibt es keine Migration dieses Bindemittels. Die „Ausbeute“ des Bindemittels ist höher; man erhält dichtere Striche, höhere Rupffestigkeit und besseren Druckglanz bei weniger Bindemittelseinsatz. Bei homogener Verteilung des Streichpigments ist auch das Bindemittel gleichmäßig verteilt, was zu einer gleichmäßigen Druckfarbenaufnahme führt und dem Mottle entgegenwirkt. Dies ist durch Versuche und Erfahrungen mit unterschiedlichen Bindemitteln sowohl in Form von stabilisierter Polymerdispersion als auch in Form destabilisierter Bindemittel, das heißt Bindemittelagglomeraten erwiesen.

Die erfindungsgemäße Prozessdurchführung in einer üblichen Papierfabrik kann wie folgt beschrieben werden:

Silos in einer beliebigen Größe, beispielsweise von 50 bis 1000 m³ dienen zur Aufnahme und Lagerung von trockenen Füllstoffen und Pigmenten einer einheitlichen oder gegebenenfalls unterschiedlichen Grundkörnung, beispielsweise Calciumcarbonat. Durch Dosiervorrichtungen wird ein Austrag des Füllstoff- und/oder Pigmentpulvers mit anschließendem Transport gewährleistet, gegebenenfalls zu Tagessilobehälter(n), gegebenenfalls mit Reinigungsvorrichtungen. Dosierungsvorrichtungen für das/die Pulver, gegebenenfalls gesteuert durch speicherprogrammierbare Steuerungen (SPS) mit den elektronisch integrierten Rezepten bestimmen gravimetrisch und/oder volumetrisch die zur Vermischung mit Wasser, Frischwasser oder Kreislaufwasser der Papierfabrik erforderlichen Mengen der zu mischenden Bestandteile. Erfindungsgemäß kann anstelle des Frischwassers oder des Kreislaufwassers teilweise oder vollständig ein Restwasserschlamms mit einem Feststoffgehalt von insbesondere 0,02 bis 50 Gew.-%, gegebenenfalls unter Zugabe von Wasser bei höherer Konzentration des Restwasserschlamms eingesetzt werden. Dementsprechend sind gegebenenfalls erforderlich, Behälter zur Lagerung des Restwasserschlamms, Dosiervorrichtungen für den Restwasserschlamms, die die einzusetzende Menge gravimetrisch oder volumetrisch bestimmen. Daneben sind erforderlich Behälter zur Aufnahme des Gemisches aus Frischpigment oder Frischfüllstoff als Pulver, frischpigmenthaltige und/oder frischfüllstoffhaltige Slurry und Restwasserschlamms/Wasser, gegebenenfalls Mahlhilfsmittel und Dispergierhilfsmittel oder sonstige Hilfsmittel. Zur Dispergierung und Stabilitätseinstellung sind Dispergiereinrichtungen (Dissolver) oder sonstige Rührwerke erforderlich.

Die Herstellung von oberflächenmodifizierten Füllstoffen und Pigmenten kann erfindungsgemäß kontinuierlich in üblichen Rührwerkskugelmühlen, beispielsweise mit einem Inhalt von 700 bis 5000 l oder größer durchgeführt werden. Zum Einsatz kommen Mahlmedien, vorzugsweise Mahlkugeln, insbesondere mit einem Durchmesser von 1 bis 4 mm.

Zur Aufbereitung der Restwasserschlämme werden üblicherweise Siebe, vorzugsweise Bogensiebe zum Abscheiden von Verunreinigungen (Kugelbruch, Trennstoffe, Rost etc.) eingesetzt. Lasermessinstrumente dienen der Bestimmung und Steuerung der Mahlfeinheit während des Mahlvorgangs und der Rechner-gestützten Steuerung der Rührwerkskugelmöhlenanlage. Gegebenenfalls sind weitere Dosierinjektionseinrichtungen zum Nachdosieren von Dispergier- und Mahlhilfsmitteln an der Rührwerkskugelmühle erforderlich. Nach dem Austrag der Pigment-Slurry sind gegebenenfalls Siebe zur nochmaligen Trennung von Schadstoffen mit einer Größe von mehr als 20 μm erforderlich. Typischerweise weist das eingesetzte Frischpigment- und/oder Füllstoffmaterial, insbesondere eingesetztes Calciumcarbonatpulver in trockener Form einen Weißgrad nach DIN 53163 von mehr als 90 %, insbesondere einen Weißgrad von mehr als 95 % in einer Feinheit von $d_{97} \leq 25 \mu\text{m}$, eine Feinheit nicht größer $d_{97} \leq 100 \mu\text{m}$, eine Reinheit des Carbonats $\geq 98 \%$, einen Anteil $\text{SiO}_2 \leq 1,0$, insbesondere $\leq 0,2\%$ auf.

Wechselnde Anteile von beispielsweise Carbonat, vermischt mit Polymerdispersion werden zu einer Slurry vermahlen, die einen Feststoffgehalt aufweist, der beispielsweise auf eine gebrauchsfähige Streichfarbe eingestellt werden kann. Gegebenenfalls ist der Feststoffgehalt auch höher einstellbar, wenn die Pigment-Slurry länger

zwischengelagert werden soll. Die Feinheit der Slurry wird insbesondere durch die Verweilzeit und/oder die Energieaufnahme während der Produktion in der Rührwerkskugelmühle bestimmt.

Der Weißgrad der Pigment-Slurry ergibt sich unter anderem aus dem Mischungsverhältnis Frischpigment zu Wasser oder Restwasserschlämme und insbesondere dem eingesetzten Frischpigmenttyp.

Ausführungsbeispiele

In einem Praxisversuch konnten folgende Untersuchungen bestätigt werden:

- Papierfabrik mit einer Papiermaschine und einer Jahresproduktion von 100.000 t gestrichenem Papier.
- Papiermaschine mit on-line Streichaggregaten versehen für Vorstrich und Deckstrich.
- Gesamtpigmentverbrauch 40.000 t, davon 20.000 t CaCO_3 einer 60-er Feinheitsqualität für den Vorstrich.
- Rejektanfall 3.200 t/Jahr
- Kapazität der Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens 24 t/Tag mit CaCO_3 (60-er Feinheit*)
- Ziel: Vermahlung von 20 t Frischpigment mit 1 t Rejekt bei einem Feststoffgehalt von 75 Gew.-%.

*(60-er Feinheit bedeuten einen Anteil von 60 Gew.-% Teilchen kleiner als 2 μm)

Die Integration der Mahlanlage beginnt mit der Sammlung der bereits geflockten und auf ca. 40 Gew.-% eingedickten Rejekte im Pufferbehälter **F**, die die Polymerdispersion bereits enthalten.

Im Mischer **H** wurde das Rejekt sowie Dispergiermittel vorgelegt und aus dem Silo **G** trockenes CaCO_3 (30-er Qualität) eingetragen, bis 75 Gew.-% Feststoff erreicht werden. Die erhaltene Suspension wurde in den Vorratsbehälter **I** gepumpt und dort 1,8 Gew.-% eines handelsüblichen Mahlhilfsmittels (Polyacrylat), bezogen auf Pigment zugegeben.

Aus dem Vorratsbehälter **I** wurden nun die 2-stufigen Kugelmøhlen **K** kontinuierlich beschickt. Dabei wurde die CaCO_3 30-er-Qualität auf CaCO_3 60-er-Qualität vermahlen. Für die Vermahlung mussten pro t 85 kW aufgewendet werden. Die so hergestellte Slurry mit 60-er Qualität wurde im Zwischenbehälter **L** gelagert, bis Teilchengröße, Viskosität, Feststoffgehalt und pH-Wert erfasst waren und dann in den Vorratsbehälter **M** für Vorstrichpigment der Streichküche gepumpt. Anschließend wurde auch dieses Vorstrichpigment mit ca. 16 Gew.-% (Handelsware) einer handelsüblichen Polymerdispersion (Acronal®) vermischt, so dass man eine Vorstrichfarbe erhielt.

In dem hier beschriebenen Anwendungsfall setzte sich die Vorstrichfarbe beim Betriebsversuch aus 60 Gew.-% Standardcarbonat 60-er Feinheit plus 40 Gew.-% AlphaCarb® 60-er Feinheit zusammen, wobei dieser Anteil von 40 Gew.-% aus 15 Gew.-% Rejekt und 25 Gew.-% CaCO_3 30-er Feinheit bestand, so dass der Anteil des Rejekts an der Vorstrichfarbe bei ca. 7 Gew.-% Rejekt lag. Bei einer Streichgeschwindigkeit von 820 m/min. wurden an der Filmpresse im

Vorstrich 10 – 11 g/m²/Seite aufgebracht. Das Laufverhalten der Streichfarbe auf der Filmpresse war einwandfrei und der Deckstrich wurde streifenfrei aufgebracht.

Die so gestrichene Versuchsanfertigung wurde mit Standard-beschichtetem Papier verglichen.

Ergebnis:

Striche mit dem erfindungsgemäßen Pigment lieferten gegenüber Strichen mit dem Standard 60-er Pigment

- einen höheren Rupfwiderstand bei Offsettest von Note 1 gegenüber Note 2,
- einen höheren Druckfarbenglanz von 82 gegenüber 75,
- ein langsames Wegschlagverhalten der Druckfarbe um ca. 15 sec. nach dem Prüfbau Wegschlagtest,
- eine bessere Druckgleichmäßigkeit (visuell beurteilt) von Note 2 gegenüber Note 3.

Auch bei der optischen und sensorischen Prüfung unter Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Papiere wurden bei den Versuchspapieren eine ausgezeichnete Qualität festgestellt.

Beispiele für die Vermahlung von CaCO₃ mit Streichfarbe:

Zur Herstellung einer Calciumcarbonat-Pigment-Slurry mit einem Feinanteil von mehr als 90 Gew.-% < 2 µm wurde in einer Kugelmühle unter Verwendung von Calcicell®30 eine wässrige anionische

Copolymerdispersion auf der Basis von N-Butyl-Acrylat, Acrylnitril und Styrol, frei von Weichmachern und Lösemitteln (Acronal®S360 D) eingesetzt. Diese Polymerdispersion hatte einen Feststoffgehalt von ca. 50 Gew.-% und einen pH-Wert von etwa 8.

Die Menge an Calciumcarbonat Calcell®30 im Slurry betrug 75 Gew.-%. Als Mahlkugeln wurden SAZ-Kugeln mit einem Durchmesser von 1,6 bis 2,5 mm eingesetzt. Der Nutzinhalt der Mühle betrug 3 l. Die Arbeitsleistung 1,3 kW bei einer Drehzahl von 400 bis 1500 U/min.

Zu dem Calciumcarbonat und Wasser in den in der Tabelle 1 genannten Mengen, wurde eine aufkonzentrierte Streichfarbe (68,7 Gew.-% Feststoffgehalt) beigegeben. Um die Slurry herzustellen, wurden den Ansätzen jeweils 1 Gew.-% der obengenannten Polymerdispersion (Berechnungsgrundlage Füllstoffanteil) beigegeben.

Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt das Versuchsprogramm:

Tabelle 1:

Beispiel	Wasser	Streichfarbe	Füllstoff Calcell®30
2	500 g	0 g	1500 g
3	971 g	29 g	3000 g
4	706,5 g	43,5 g	2250 g

- 30 -

5	663 g	87 g	2010 g
6	619,5 g	130,5 g	1890 g
7	576 g	174 g	1320 g

Die Feinheit der eingesetzten Materialien wurde nach der Laserbeugungsmethode mit Gerät Cilas bestimmt:

Messung des verwendeten Roh-Calciumcarbonats:

D50	4,63 μm
D100	27,83 μm
< 1 μm	15,30 %
< 2 μm	30,20 %

Messung der verwendeten Streichfarbe:

D50	1,17 μm
D100	9,95 μm
< 1 μm	41,50 %
< 2 μm	76,10 %

Beispiel 2:

Es ergaben sich folgende Analysenergebnisse mit reinem Wasser:

- 31 -

Kugelmenge: 2,0 l
Slurrymenge: 0,9 l
Drehzahl: ca. 1100 U/min

Die Proben zur Messung der Kornverteilung wurde nach 20, 40, 60, 80, 100 bzw. 120 min genommen. Während des Mahlversuches wurde die Mühle mit Wasser gekühlt.

Tabelle 2:

Auswertung der Cilas 850/1 Messungen:

Zeit/min	D50/ μm	D100/ μm	<2 $\mu\text{m}/\%$
20	1,85	8,98	53,4
40	1,70	7,97	58,2
60	1,31	5,96	73,0
80	1,13	4,48	81,9
100	1,04	4,46	84,9
120	1,20	7,84	81,6

Farbwerte (Meßgerät Elrepho) des Füllstoffs aus dem Slurry nach 120 min:

Rx = 90,3 / Ry = 90,1 / Rz 0 88,8 / BGW = -1,7

Viskositätsmessung (Probe nach 120 min):

Temperatur: 20 °C
Viskosimeter: Brookfield HBTD

Tabelle 3:

Spindel 2:

Speed	100	50	20
Anzeige	2,2	1,0	0,4
Viskosität	70,4 mPa*s	64,0 mPa*s	64,0 mPa*s

Beispiel 3:Tabelle 4:

Auswertung der Cilas 850/1 Messungen:

Zeit/min	D50/ μm	D100/ μm	<2 μm
20	1,83	8,96	53,9
40	1,52	6,97	63,2
60	1,27	6,43	72,8
80	1,09	4,97	80,3
100	1,00	4,48	84,2
120	0,97	4,47	85,3
130	0,97	3,99	86,5
140	0,97	4,43	86,1

Beispiel 4:Tabelle 5:

Auswertung der Cilas 850/1 Messungen:

Zeit/min	D50/ μm	D100/ μm	<2 μm
20	1,81	10,0	54,3
40	1,51	8,0	64,9
60	1,27	8,0	75,0
80	1,15	7,0	80,7
100	1,08	4,96	84,1
110	1,03	4,48	85,9

Farbwerte (Meßgerät Elrepho) des Füllstoffs aus dem Slurry nach 110 min:

Rx = 92,2 / Ry = 92,0 / Rz = 90,7 / BGW = -1,6

Viskositätsmessung (Probe nach 110 min):

Temperatur: 20 °C

Viskosimeter: Brookfield HBTD

Tabelle 6:

Spindel 2:

Speed	100	50	20
Anzeige	2,0	1,1	0,4
Viskosität	64,0 mPa*s	70,4 mPa*s	64,0 mPa*s

Beispiel 5:

Tabelle 7:

Auswertung der Cilas 850/1 Messungen:

Zeit/min	D50/ μm	D100/ μm	<2 μm
20	1,94	9,96	51,1
40	1,53	7,96	64,2
60	1,32	6,94	72,7
80	1,20	7,65	77,5
100	1,08	4,97	80,6
120	0,99	3,98	87,6

Farbwerte (Meßgerät Elrepho) des Füllstoffs aus dem Slurry nach 120 min:

Rx = 92,4 / Ry = 92,2 / Rz = 90,9 / BGW = -1,6

Viskositätsmessung (Probe nach 120 min):

Temperatur: 20 °C

Viskosimeter: Brookfield HBTD

Tabelle 8:

Spindel 2:

Speed	100	50	20
Anzeige	1,7	0,8	0,3
Viskosität	54,4 mPa*s	51,2 mPa*s	48,0 mPa*s

Beispiel 6:Tabelle 9:

Auswertung der Cilas 850/1 Messungen:

Zeit/min	D50/ μm	D100/ μm	<2 μm
20	1,77	9,96	55,5
40	1,47	8,91	65,8
60	1,26	6,95	74,5
80	1,15	4,98	80,2
100	1,06	4,96	84,3
120	1,02	4,92	86,4

Leichter Siebrückstand auf 40 μm Sieb, Schaumbildung, leichtes Verkleben der Kugeln.

Farbwerte (Meßgerät Elrepho) des Füllstoffs aus dem Slurry nach 120 min:

$R_x = 91,7$ / $R_y = 91,6$ / $R_z = 90,4$ / $BGW = -1,4$

Viskositätsmessung (Probe nach 120 min):

Temperatur: 20 °C

Viskosimeter: Brookfield HBTD

Tabelle 10:

Spindel 2:

Speed	100	50	20
Anzeige	1,3	0,6	0,3
Viskosität	41,6 mPa*s	38,4 mPa*s	48,0 mPa*s

Beispiel 7:

Tabelle 11:

Auswertung der Cilas 850/1 Messungen:

Zeit/min	D50/ μm	D100/ μm	<2 μm
20	1,72	8,96	57,2
40	1,47	7,94	67
60	1,28	5,95	74,7
80	1,21	5,46	77,7
100	1,18	5,96	77,9
120	1,02	4,95	86,3

Stärkerer Siebrückstand als in Beispiel 6 auf dem 40 μm Sieb. Stärkere Schaumbildung und stärkeres Verkleben der Kugeln.

Farbwerte (Meßgerät Elrepho) des Füllstoffs aus dem Slurry nach 120 min:

Rx = 90,6 / Ry = 90,4 / Rz = 89,1 / BGW = -1,7

Viskositätsmessung (Probe nach 120 min):

Temperatur: 20 °C

Viskosimeter: Brookfield HBTD

Tabelle 12:

Spindel 2:

Speed	100	50	20
Anzeige	1,3	0,6	0,3
Viskosität	41,6 mPa*s	38,4 mPa*s	48,0 mPa*s

Tabelle 13:

Auswertung der Cilas 850/1 Messungen:

Zeit/min	D50/ μm	D100/ μm	<2 μm
20	2,14	10,96	47,4
40	1,72	8,96	57,2
60	1,36	7,92	69,9
80	1,24	7,83	76,2
100	1,16	4,98	80,3
120	1,08	4,96	84,9

Farbwerte (Meßgerät Elrepho) des Füllstoffs aus dem Slurry nach 120 min:

Rx = 92,0 / Ry = 91,8 / Rz = 90,9 / BGW = -1,2

Viskositätsmessung (Probe nach 120 min):

Temperatur: 20 °C

Viskosimeter: Brookfield HBTD

Tabelle 14:

Spindel 2:

Speed	100	50	20
Anzeige	1,1	0,4	0,2
Viskosität	35,2 mPa*s	25,6 mPa*s	32,0 mPa*s

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten anorganischen Füllstoffen oder Pigmenten gewünschter Korngröße dadurch gekennzeichnet, dass man Füllstoff- oder Pigment-Slurries von anorganischen Füllstoffen oder Pigmenten unter Einwirkung von Druck- und Scherkräften unter Einsatz von Polymerdispersionen auf die gewünschte Korngröße vermahlt, wobei man die Füllstoffe und/oder Pigmente weiterhin mit an sich bekannten Mahlhilfsmitteln und/oder Dispergiermitteln (Wirksubstanz) in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die Füllstoffe oder Pigmente, in Kontakt bringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man natürliches und/oder gefälltes Calciumcarbonat, Kaolin, künstliche und/oder natürliche Aluminiumsilikate und -oxidhydrate, Titandioxid, Satin-Weiß, Dolomit, Glimmer, Metall-, insbesondere Aluminiumflakes, Bentonit, Rutil, Magnesiumhydroxid, Gips, Schichtsilikate, Talkum, Calciumsilikat sowie sonstige Steine und Erden oder deren Gemische vermahlt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Füllstoff- oder Pigment-Slurries mit einem Füllstoff- oder Pigmentgehalt von 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Slurry einsetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Polymerdispersionen einsetzt, die ausgewählt sind aus natürlichen und/oder synthetischen Polymeren

einer Teilchengröße insbesondere von 0,005 bis 6 µm in wässrigen oder nicht-wässrigen Phasen.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man Polymerdispersionen einsetzt, die ausgewählt sind aus Naturkautschuk, Synthetikautschuk, Kunstharzen und Kunststoffen, insbesondere auf der Basis von Polyurethan, Styrol/Butadien, Styrol/Acrylsäure oder -ester, Styrol/Butadien/Acrylsäure oder -ester sowie Vinylacetat/Acrylsäure oder -ester.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Füllstoffe und/oder Pigmente mit einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-% Polymerdispersion (Festsubstanz), bezogen auf die Menge an Pigment in Kontakt bringt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Füllstoffe und/oder Pigmente mit Polyacrylaten in Kontakt bringt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Dispergiermittel in einer Menge von 0,2 bis 0,4 Gew.-%, bezogen auf die Füllstoffe oder Pigmente, mit diesen in Kontakt bringt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Füllstoff- und/oder Pigment-Slurries mit einer Streichpigment-Slurry und/oder einem Füllstoff- und Streichpigment-haltigen Restwasserschlamme der Streichereiabwässer,

Deinkinganlagen, innerbetrieblichen Kläranlagen oder Abscheidvorrichtungen von Papier, Farben, Klebstoff oder sonstigen Fabriken in Kontakt bringt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man Streichpigment-Slurry und/oder einen Füllstoff- und/oder Streichpigment-haltigen Restwasserschlamme mit einem Verhältnis von Faseranteil zu Füllstoff- und/oder Pigmentanteil von 2 bis 98 Gew.-% zu 98 bis 2 Gew.-% einsetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man Streichpigment-Slurry und/oder einen Füllstoff- und/oder Streichpigment-haltigen Restwasserschlamme mit einer Feststoffkonzentration von 0,02 bis 80 Gew.-%, insbesondere 20 bis 70 Gew.-% einsetzt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung einer Füllstoff- und/oder Pigment-Slurry mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 95 Gew.-%, insbesondere 40 bis 80 Gew.-%.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man die Füllstoffe und/oder Pigmente der Slurries auf eine Korngrößenverteilung von
10 bis 99 Gew. % an Teilchen < 10 µm, insbesondere
10 bis 95 Gew. % an Teilchen < 1 µm,
jeweils bezogen auf den Äquivalentdurchmesser, vermahlt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man die Füllstoffe und/oder Pigmente der Slurries auf eine Korngrößenverteilung von

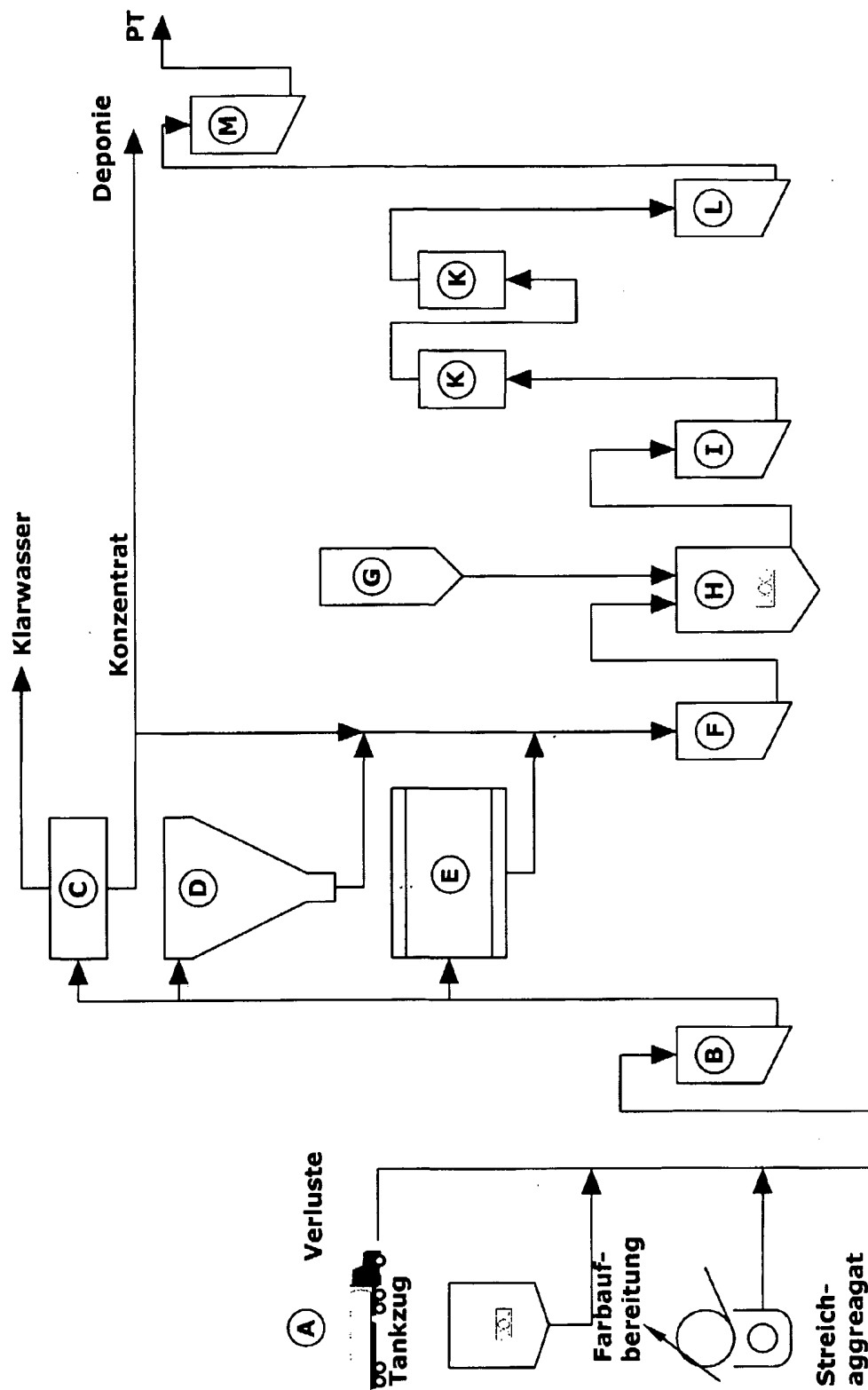
- 42 -

- a) 95 bis 100 Gew. % an Teilchen < 20 µm und/oder
 - b) 50 bis 100 Gew. % an Teilchen < 2 µm, insbesondere 50 bis 95 Gew. % an Teilchen < 2 µm und/oder
 - c) 27 bis 99 Gew. % an Teilchen < 1 µm, insbesondere 27 bis 75 Gew. % an Teilchen < 1 µm und/oder
 - d) 0,1 bis 65 Gew. % an Teilchen < 0,2 µm, insbesondere 0,1 bis 35 Gew. % an Teilchen < 0,2 µm,
- jeweils bezogen auf den Äquivalentdurchmesser, vermahlt.

15. Oberflächenmodifizierte, anorganische Füllstoffe und/oder Pigmente, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14.

16. Verwendung der oberflächenmodifizierten Füllstoffe und/oder Pigmente nach Anspruch 15 zur Herstellung von Dispersionsfarben, Klebstoffen, Beschichtungen oder Streichmassen für die Papierindustrie, insbesondere von Streichmassen für verschiedene Segmente, wie Bogenoffset, Rollenoffset, Tiefdruck, Karton und Spezialpapiere.

- 1/1 -



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/052112

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09C3/00 C09C3/04 C09C3/10 C09C1/02 D21H19/38
D21H17/67

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 C08K C09C 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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 43 12 463 C1 (PLUESS-STAUER AG, OFTRINGEN, AARGAU, CH) 28 July 1994 (1994-07-28) examples claims 1-30 & EP 0 625 611 A (PLUESS-STAUER AG) 23 November 1994 (1994-11-23)	1-8, 12-16
X	US 5 910 214 A (YOU ET AL) 8 June 1999 (1999-06-08) examples claim 1	1-8, 12-16
X	WO 2004/026973 A (IMERY'S MINERALS LTD 'GB!; HUSBAND JOHN CLAUDE 'GB!; JARVIS NIGEL V 'GB) 1 April 2004 (2004-04-01) figures 1-3; example 2 claims 1-12,22,33	1-8, 12-16
	-/-	

☒ 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

29 July 2005

Date of mailing of the international search report

04/08/2005

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

Russell, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/052112

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	DE 102 09 448 A1 (BASF AG) 18 September 2003 (2003-09-18) paragraphs '0026!', '0027! example 5 claims 1,6,8	15,16 1-14
X A	----- DE 198 21 089 A1 (BASF AG) 18 November 1999 (1999-11-18) example 2 -----	15,16 1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/052112

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4312463	C1	28-07-1994	AT 160191 T DE 59404563 D1 EP 0625611 A1 NO 941338 A US 5605568 A	15-11-1997 18-12-1997 23-11-1994 17-10-1994 25-02-1997
EP 0625611	A	23-11-1994	DE 4312463 C1 AT 160191 T DE 59404563 D1 EP 0625611 A1 NO 941338 A US 5605568 A	28-07-1994 15-11-1997 18-12-1997 23-11-1994 17-10-1994 25-02-1997
US 5910214	A	08-06-1999	KR 204117 B1 CN 1187464 A ,C GB 2317167 A ,B	15-06-1999 15-07-1998 18-03-1998
WO 2004026973	A	01-04-2004	AU 2003269130 A1 CA 2494195 A1 EP 1546268 A1 WO 2004026973 A1	08-04-2004 01-04-2004 29-06-2005 01-04-2004
DE 10209448	A1	18-09-2003	AU 2003215608 A1 WO 03074786 A2	16-09-2003 12-09-2003
DE 19821089	A1	18-11-1999	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/052112

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09C3/00 C09C3/04 C09C3/10 C09C1/02 D21H19/38
D21H17/67

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C09C 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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 43 12 463 C1 (PLUESS-STAUER AG, OFTRINGEN, AARGAU, CH) 28. Juli 1994 (1994-07-28) Beispiele Ansprüche 1-30 & EP 0 625 611 A (PLUESS-STAUER AG) 23. November 1994 (1994-11-23) -----	1-8, 12-16
X	US 5 910 214 A (YOU ET AL) 8. Juni 1999 (1999-06-08) Beispiele Anspruch 1 -----	1-8, 12-16
X	WO 2004/026973 A (IMERY'S MINERALS LTD 'GB!; HUSBAND JOHN CLAUDE 'GB!; JARVIS NIGEL V 'GB) 1. April 2004 (2004-04-01) Abbildungen 1-3; Beispiel 2 Ansprüche 1-12,22,33 -----	1-8, 12-16

-/--

☒ 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

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Juli 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/08/2005

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 Beauftragter

Russell, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/052112

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ²	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 102 09 448 A1 (BASF AG) 18. September 2003 (2003-09-18) Absätze '0026!, '0027! Beispiel 5 Ansprüche 1,6,8	15,16
A	-----	1-14
X	DE 198 21 089 A1 (BASF AG) 18. November 1999 (1999-11-18) Beispiel 2	15,16
A	-----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/052112

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4312463	C1	28-07-1994	AT 160191 T 15-11-1997
			DE 59404563 D1 18-12-1997
			EP 0625611 A1 23-11-1994
			NO 941338 A 17-10-1994
			US 5605568 A 25-02-1997
EP 0625611	A	23-11-1994	DE 4312463 C1 28-07-1994
			AT 160191 T 15-11-1997
			DE 59404563 D1 18-12-1997
			EP 0625611 A1 23-11-1994
			NO 941338 A 17-10-1994
			US 5605568 A 25-02-1997
US 5910214	A	08-06-1999	KR 204117 B1 15-06-1999
			CN 1187464 A ,C 15-07-1998
			GB 2317167 A ,B 18-03-1998
WO 2004026973	A	01-04-2004	AU 2003269130 A1 08-04-2004
			CA 2494195 A1 01-04-2004
			EP 1546268 A1 29-06-2005
			WO 2004026973 A1 01-04-2004
DE 10209448	A1	18-09-2003	AU 2003215608 A1 16-09-2003
			WO 03074786 A2 12-09-2003
DE 19821089	A1	18-11-1999	KEINE