

(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  
21. Februar 2008 (21.02.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2008/019963 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
D21H 19/56 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/058101

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,  
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE,  
EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID,  
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,  
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV,  
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,  
ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
6. August 2007 (06.08.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
06118852.0 14. August 2006 (14.08.2006) EP

(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,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
MT, 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).

(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): LAWRENZ, Dirk  
[DE/DE]; Neumühle, 67454 Hassloch (DE). SCHLICHT-  
ING, Peter [DE/DE]; Carl-Bosch-Str. 38, 67056  
Ludwigshafen (DE). WALTER, Albert [DE/DE];  
Albrecht-Dürer-Ring 38d, 67227 Frankenthal (DE).  
SEYFFER, Hermann [DE/DE]; Maass-Str.4, 69123  
Heidelberg (DE). SCHRÖDER, Marc [DE/DE]; In der  
unteren Rombach 3, 69118 Heidelberg (DE).

Veröffentlicht:

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



WO 2008/019963 A1

(54) Title: PAPER COATING COMPOUNDS CONTAINING SILICASOLS

(54) Bezeichnung: PAPIERSTREICHMASSEN, ENTHALTEND SILICASOLE

(57) Abstract: The invention relates to paper coating compounds containing at least one pigment and A) an aqueous polymer dispersion (short emulsion polymer) obtained by means of emulsion polymerization, and B) a polysilicic acid dissolved or dispersed in water or a silicon dioxide dispersed in water (referred to collectively as silicasol).

(57) Zusammenfassung: Papierstreichmassen, enthaltend mindestens ein Pigment und A) eine durch Emulsionspolymerisation erhaltene wässrige Polymerdispersion (kurz Emulsionspolymerisat) und B) eine in Wasser gelöste oder dispergierte Polykieselsäure oder dispergiertes Siliciumdioxid (zusammenfassend Silicasol) genannt.

Papierstreichmassen, enthaltend Silicasole

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft Papierstreichmassen, enthaltend mindestens ein Pigment und

A) eine durch Emulsionspolymerisation erhältliche wässrige Polymerdispersion (kurz Emulsionspolymerisat) und

10 B) eine in Wasser gelöste oder dispergierte Polykieselsäure oder dispergiertes Siliciumdioxid (zusammenfassend Silicasol) genannt.

Papierstreichmassen enthalten neben Wasser im allgemeinen Bindemittel, Pigmente und weitere Hilfsmittel z. B. Verdicker.

15

Für eine einfache und problemlose Verarbeitung der wässrigen Papierstreichmasse ist gewünscht, dass die Papierstreichmasse insgesamt eine geringe Viskosität hat. Eine geringe Viskosität ermöglicht auch einen höheren Feststoffgehalt. Da bei der Trocknung weniger Wasser entfernt werden muss, können zudem Energiekosten gespart werden.

20

Die Bestandteile der Papierstreichmasse müssen daher so aufeinander abgestimmt sein, dass die Viskosität gering ist und die anwendungstechnischen Eigenschaften des beschichteten Papiers, z. B. Widerstand gegen mechanische Belastungen, insbesondere Rupffestigkeit, optisches Erscheinungsbild, z. B. Glätte und Glanz, und die Bedruckbarkeit möglichst gut sind.

25

Aus WO 02/48459 sind Papierstreichmassen bekannt, deren Viskosität durch Zusatz von hoch vernetzten Polyesteramiden abgesenkt wird.

30

In EP-A-1 479 744 wird der Zusatz von polymeren Siliziumverbindungen, z. B. von wasserlöslichen Alkalisilicaten, zu Haftklebstoffen beschrieben, um die Adhäsion zu verbessern.

35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren Papierstreichmassen mit geringer Viskosität und guten anwendungstechnischen Eigenschaften.

Demgemäß wurden die oben definierten Papierstreichmassen gefunden.

40 Erfindungsgemäß enthält die Papierstreichmasse ein Emulsionspolymerisat A) und eine in Wasser gelöste oder dispergierte Polykieselsäure oder dispergiertes Siliciumdioxid B) (zusammenfassend Silicasol) genannt.

Zum Emulsionspolymerisat A)

Das Emulsionspolymerisat besteht vorzugsweise zu mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren.

Die Hauptmonomeren sind ausgewählt aus C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit 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.

Zu nennen sind z. B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

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

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

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

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

Als Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Ethylen, Propylen, Butadien, Isopren und Chloropren genannt.

Bevorzugte Hauptmonomere sind C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl(meth)acrylate und Mischungen der Alkyl(meth)acrylate mit Vinylaromaten, insbesondere Styrol (zusammenfassend auch als Polyacrylat-Bindemittel bezeichnet) oder Kohlenwasserstoffe mit 2 Doppelbindungen, insbesondere Butadien, oder Gemische von derartigen Kohlenwasserstoffen mit Vinylaromaten, insbesondere Styrol (zusammenfassen auch als Polybutadien-Bindemittel bezeichnet).

40

Bei Polybutadien-Bindemitteln kann das Gewichtsverhältnis von Butadien zu Vinylaromaten (insbesondere Styrol) z. B. 10:90 bis 90:10, vorzugsweise 20:80 bis 80:20 betragen.

5 Besonders bevorzugt sind Polybutadien-Bindemittel.

Neben den Hauptmonomeren kann das Polymer weitere Monomere enthalten, z. B. Monomere mit Carbonsäure, Sulfonsäure oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt sind Carbonsäuregruppen. Genannt seien z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure und Aconitsäure. Der Gehalt an ethylenisch ungesättigten Säuren im Emulsionspolymerisat ist im allgemeinen kleiner 5 Gew.-%.

Weitere Monomere sind z. B. auch Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, oder Amide wie (Meth)acrylamid.

15

Die Herstellung der Polymere erfolgt durch Emulsionspolymerisation, es handelt sich daher um ein Emulsionspolymerisat.

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

20

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

25

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

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

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.

35

Bei der Polymerisation können Regler eingesetzt werden, z. B. in Mengen von 0 bis 3 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 tert.-Butylmercaptan, Thioglycolsäureethylacrylester, Mercaptoethynol, Mercaptopropyltrimethoxysilan oder tert.-Dodecylmercaptan oder Regler ohne Thiolgruppe, insbesondere z. B. Terpinolen.

40

Die Emulsionspolymerisation erfolgt in der Regel bei 30 bis 130, vorzugsweise 50 bis 100 °C. Das Polymerisationsmedium kann sowohl 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, einschließlich 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 getrennte 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 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 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 Polymerisationstemperatur 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 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.

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.

Zum Silicasol B)

Ausgehend von Kieselsäure ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) bilden sich durch Kondensation zunächst Kieselsäureketten (Polykieselsäure) und durch weitere Kondensation auch der seitenständigen OH Gruppen schließlich räumliche Siliciumdioxid-Netzwerke (Siliciumdioxid-Teilchen). Unter dem Begriff Silicasol werden in Wasser gelöste oder dispergierte Polykieselsäuren oder Siliciumdioxid-Teilchen zusammengefasst. Die Polykieselsäuren sind im allgemeinen noch wasserlöslich; die Siliciumdioxid-Teilchen liegen aufgrund

ihrer Teilchenstruktur als Dispersionen dieser Teilchen in Wasser vor (auch kolloidale Lösungen genannt).

5 Wässrige Dispersionen von Siliciumdioxid-Teilchen sind bevorzugt. Auf der Oberfläche tragen die Teilchen Hydroxylgruppen, die nicht zur Ausbildung von Siliciumdioxidstrukturen kondensiert sind. Diese Hydroxylgruppen bewirken eine Selbstdispersierbarkeit der Siliciumdioxid-Teilchen; eine Mitverwendung von sonstigen oberflächenaktiven Hilfsmitteln ist daher nicht erforderlich.

10 Die mittlere Teilchengröße der Siliciumdioxid-Teilchen beträgt vorzugsweise 2 bis 100 nm und besonders bevorzugt 5 bis 75 nm (Gewichtsmittel).

15 Die Kieselsäuren oder Siliciumdioxid-Teilchen können auch weitere Bestandteile oder Verunreinigungen enthalten, z. B. Metall-atome, welche zum Teil Wasserstoffatome ersetzen oder Verunreinigungen durch andere Mineralstoffe. Vorzugsweise ist der Gehalt derartiger Bestandteile oder Verunreinigungen kleiner 5 Gew. %, besonders bevorzugt kleiner 1 Gew. %, bezogen auf das Silicasol (fest).

20 Geeignete Silicasole sind z. B. von der Firma H.C. Starck unter dem Markennamen Levasil® erhältlich.

Das Silicasol B) kann bevorzugt in einfacher Weise der durch Emulsionspolymerisation erhaltenen Polymerdispersion von A) zugesetzt werden.

25 Zur Papierstreichmasse

Als Bestandteile enthalten Papierstreichmassen insbesondere

- 30 a) ein oder mehrere Bindemittel
- b) gegebenenfalls einen Verdicker
- 35 c) gegebenenfalls einen Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzfarbstoff, insbesondere als optischen Aufheller
- d) Pigmente
- e) Silicasol
- 40 f) weitere Hilfsstoffe, z. B. Verlaufshilfsmittel oder sonstige Farbstoffe.

Als Bindemittel können neben dem obigen Emulsionspolymerisat weitere Bindemittel, z. B. auch natürliche Polymere, wie Stärke, mitverwendet werden. Vorzugsweise ist der Anteil des Emulsionspolymerisats mindestens 50 Gew. %, besonders bevorzugt mindestens 70 Gew. % bezogen auf die Gesamtmenge an Bindemittel.

- 5 Die Papierstreichmassen enthalten Bindemittel vorzugsweise in Mengen von 1 bis 50 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt von 5 bis 20 Gew.-Teilen Bindemittel, bezogen auf 100 Gew.-Teilen Pigment.

- Als Verdicker b) kommen neben synthetischen Polymerisaten, insbesondere  
10 Cellulosen, vorzugsweise Carboxymethylcellulose in Betracht.

- Unter dem Begriff Pigment d) werden hier anorganische Feststoffe verstanden. Diese Feststoffe sind als Pigmente für die Farbe der Papierstreichmasse (insbesondere weiß) verantwortlich und/oder haben lediglich die Funktion eines inerten Füllstoffs. Bei dem  
15 Pigment handelt es sich im allgemeinen um Weißpigmente, z. B. Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Calciumsulfoaluminat, Kaolin, Talkum, Titandioxid, Zinkoxid, Kreide oder Streichclay oder Silikate.

- Geignete Silicasole e) sind oben angegeben. Der Gehalt des Silicasols in der Papierstreichmasse beträgt vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,1 bis 15 Gew. Teile und ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 10 und insbesondere 0,5 bis 5 Gew. Teile auf 100 Gew. Teile Pigment.

- Die Herstellung der Papierstreichmasse kann nach üblichen Methoden erfolgen.  
25 Vorzugsweise wird das Gemisch aus A) und B) vorab separat hergestellt und erst dann zur Papierstreichmasse gegeben, d. h. mit den weiteren Bestandteilen, insbesondere dem Pigment vermengt.

- Die erfindungsgemäßen Papierstreichmassen haben eine geringe Viskosität und eignen sich gut zur Beschichtung von z. B. Rohpapier oder Karton. Die Beschichtung und anschließende Trocknung kann nach üblichen Methoden erfolgen. Die beschichteten Papiere oder Kartone haben gute anwendungstechnische Eigenschaften, insbesondere sind sie auch gut in den bekannten Druckverfahren, wie Flexo-, Hoch-, Tief- oder Offsetdruck bedruckbar. Vor allem beim Offsetverfahren bewirken sie eine hohe  
30 Rupffestigkeit und eine schnelle und gute Farb- und Wasserannahme. Die mit den Papierstreichmassen beschichteten Papiere können gut in allen Druckverfahren, insbesondere im Offsetverfahren verwendet werden.  
35

## Beispiele

Aus den in der Tabelle angegebenen Bestandteile wurde durch Mischen eine Papierstreichmasse hergestellt und die Viskosität gemessen.

5

Die Brookfield Viskosität wurde bei 100 UPM gemessen und ist in m Pas angegeben. Als Silicasol wurde Levasil<sup>®</sup> 100/ 45 der Firma H.C. Starck verwendet (100 gibt die spezifische Oberfläche (Quadratmeter pro Gramm) an, 45 die Konzentration in Wasser).

10

Versuche zur Viskositätserniedrigung von Papierstreichmassen												
Zusammensetzung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	Angaben der Einsatzmengen jeweils als Feststoff gerechnet											
Setacarb <sup>®</sup> GU, gemahlenes Calciumcarbonat, Fa. Omya	80,0	80,0	80,0	80,0	75,0	70,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
Gasil <sup>®</sup> 35 M, Silica-Pigment, mittlere Teilchengröße ca. 4 µ	20,0	15,0	10,0	5,0	10,0	15,0	5,0	15,0	10,0	5,0	10,0	7,0
Hydrocarb <sup>®</sup> 90, gemahlenes Calciumcarbonat, Fa. Omya							20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Levasil <sup>®</sup> 100/45, Silica-Sol		5,0	10,0	15,0	15,0	15,0	15,0	5,0	10,0	15,0	10,0	13,0
Polysalz, Dispergiemittel auf Polyacrylsäurebasis	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Styronal <sup>®</sup> D 809, Styrol/Butadien-Binder	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
PVA BK 05 (Polyvinylalkohol)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Blankophor <sup>®</sup> PSG, optischer Aufheller	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Sterocoll <sup>®</sup> FD, Rheologiehilfsmittel, Verdicker				0,13	0,07		0,13			0,10		0,07
Wasser zur Einstellung des gewünschten Feststoffgehalts												
Eigenschaften:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
pH-Wert	8,6	8,7	8,8	8,7	8,7	8,8	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7
Visk. Brookfield	7790	1468	948	768	1156	1698	932	2356	888	1052	888	1032
Visk. Haake	nicht messbar	95,6	48,1	32,8	57,2	84,4	31,9	99,6	52,0	41,4	52,0	46,7
Feststoffgehalt in %	59,8	60,1	59,4	59,5	59,5	59,9	59,2	59,6	59,0	59,7	59,2	59,2

## Patentansprüche

1. Papierstreichmassen, enthaltend mindestens ein Pigment und
  - 5 A) eine durch Emulsionspolymerisation erhältliche wässrige Polymerdispersion (kurz Emulsionspolymerisat) und
  - B) eine in Wasser gelöste oder dispergierte Polykieselsäure oder dispergiertes Siliciumdioxid (zusammenfassend Silicasol) genannt.
- 10 2. Papierstreichmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Emulsionspolymerisat zu mindestens 40 Gew. % aus sogenannten Hauptmonomeren, ausgewählt aus C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub> Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen,  
15 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 aufgebaut ist.
- 20 3. Papierstreichmassen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Emulsionspolymerisat zu mindestens 60 Gew. % aus Butadien oder Mischungen von Butadien und Styrol oder zu mindestens 60 Gew. % aus C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub> Alkyl(meth)acrylaten oder Mischungen von C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub> Alkyl(meth)acrylaten und Styrol aufgebaut ist.
- 25 4. Papierstreichmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Silicasol um eine wässrige Dispersion von Siliciumdioxid-Partikeln, die auf der Oberfläche Hydroxylgruppen aufweisen, handelt.
- 30 5. Papierstreichmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Silicasols 0,1 bis 30 Gew.-Teile auf 100 Gew. teile Pigment beträgt.
- 35 6. Mit einer Papierstreichmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 beschichtete Papiere.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2007/058101A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. D21H19/56

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)  
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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 369 153 B1 (GUERIN GILLES [FR] ET AL) 9 April 2002 (2002-04-09) paragraphs [0028] - [0033], [0089] - [0092], [0105]; claim 1; example 4 -----	1-6
X	DE 42 24 351 A1 (KANZAKI PAPER MFG CO LTD [JP] OJI PAPER CO [JP]) 28 January 1993 (1993-01-28) claims 1-6; examples 1-36 -----	1,2,6
X	EP 1 479 744 A (BASF AG [DE]) 24 November 2004 (2004-11-24) cited in the application paragraphs [0051] - [0053]; claims 1-14 -----	1,2,6
A	DE 10 2004 045172 A1 (BASF AG [DE]) 23 March 2006 (2006-03-23) the whole document -----	1-6

-/--

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family 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.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 Dezember 2007

Date of mailing of the international search report

27/12/2007

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

Karlsson, Lennart

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/058101

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/056658 A (CELANESE INT CORP [US]) 23 June 2005 (2005-06-23) the whole document -----	1-6
A	WO 2004/101691 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; GARCES JUAN M [US]; ATTAL JAMEL F [U] 25 November 2004 (2004-11-25) the whole document -----	1-6
A	US 2002/055580 A1 (LORAH DENNIS PAUL [US] ET AL) 9 May 2002 (2002-05-09) the whole document -----	1-6
A	US 6 818 685 B1 (CHAPMAN DAVID MONROE [US]) 16 November 2004 (2004-11-16) the whole document -----	1-6
A	US 2004/151886 A1 (BOBSEIN BARRETT RICHARD [US] ET AL) 5 August 2004 (2004-08-05) the whole document -----	1-6
A	DE 195 34 327 A1 (MD PAPIER GMBH [DE]) 22 February 1996 (1996-02-22) the whole document -----	1-6

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/058101

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6369153	B1	09-04-2002	AU 718444 B2 13-04-2000
			AU 7306896 A 15-05-1997
			BR 9611249 A 04-05-1999
			CA 2232370 A1 01-05-1997
			CN 1200747 A 02-12-1998
			CZ 9801235 A3 16-09-1998
			EP 0857190 A1 12-08-1998
			FR 2740461 A1 30-04-1997
			WO 9715617 A1 01-05-1997
			HU 9900332 A2 28-05-1999
			JP 2989273 B2 13-12-1999
			JP 11500178 T 06-01-1999
			NO 981833 A 24-06-1998
			NZ 320342 A 29-11-1999
			PL 326361 A1 14-09-1998
			SK 52298 A3 09-09-1998
			TW 448187 B 01-08-2001
DE 4224351	A1	28-01-1993	US 5275846 A 04-01-1994
EP 1479744	A	24-11-2004	AT 368713 T 15-08-2007
			DE 10323048 A1 09-12-2004
			US 2004235995 A1 25-11-2004
DE 102004045172	A1	23-03-2006	AU 2005284219 A1 23-03-2006
			CA 2580255 A1 23-03-2006
			EP 1792009 A2 06-06-2007
			WO 2006029883 A2 23-03-2006
			US 2007212532 A1 13-09-2007
WO 2005056658	A	23-06-2005	BR PI0417390 A 17-04-2007
			CA 2547469 A1 23-06-2005
			EP 1694759 A1 30-08-2006
			JP 2007514041 T 31-05-2007
			KR 20070003782 A 05-01-2007
WO 2004101691	A	25-11-2004	CA 2524391 A1 25-11-2004
			CN 1784475 A 07-06-2006
			EP 1625181 A2 15-02-2006
			JP 2007502357 T 08-02-2007
			KR 20060008961 A 27-01-2006
US 2002055580	A1	09-05-2002	NONE
US 6818685	B1	16-11-2004	NONE
US 2004151886	A1	05-08-2004	US 2005215704 A1 29-09-2005
DE 19534327	A1	22-02-1996	NONE

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 INV. D21H19/56

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
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

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 369 153 B1 (GUERIN GILLES [FR] ET AL) 9. April 2002 (2002-04-09) Absätze [0028] - [0033], [0089] - [0092], [0105]; Anspruch 1; Beispiel 4	1-6
X	DE 42 24 351 A1 (KANZAKI PAPER MFG CO LTD [JP] OJI PAPER CO [JP]) 28. Januar 1993 (1993-01-28) Ansprüche 1-6; Beispiele 1-36	1,2,6
X	EP 1 479 744 A (BASF AG [DE]) 24. November 2004 (2004-11-24) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0051] - [0053]; Ansprüche 1-14	1,2,6
A	DE 10 2004 045172 A1 (BASF AG [DE]) 23. März 2006 (2006-03-23) das ganze Dokument	1-6
	----- -/--	

 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	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
3. Dezember 2007	27/12/2007
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  Karlsson, Lennart

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2005/056658 A (CELANESE INT CORP [US]) 23. Juni 2005 (2005-06-23) das ganze Dokument -----	1-6
A	WO 2004/101691 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; GARCES JUAN M [US]; ATTAL JAMEL F [U]) 25. November 2004 (2004-11-25) das ganze Dokument -----	1-6
A	US 2002/055580 A1 (LORAH DENNIS PAUL [US] ET AL) 9. Mai 2002 (2002-05-09) das ganze Dokument -----	1-6
A	US 6 818 685 B1 (CHAPMAN DAVID MONROE [US]) 16. November 2004 (2004-11-16) das ganze Dokument -----	1-6
A	US 2004/151886 A1 (BOBSEIN BARRETT RICHARD [US] ET AL) 5. August 2004 (2004-08-05) das ganze Dokument -----	1-6
A	DE 195 34 327 A1 (MD PAPIER GMBH [DE]) 22. Februar 1996 (1996-02-22) das ganze Dokument -----	1-6

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/058101

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6369153	B1	09-04-2002	AU 718444 B2 13-04-2000
			AU 7306896 A 15-05-1997
			BR 9611249 A 04-05-1999
			CA 2232370 A1 01-05-1997
			CN 1200747 A 02-12-1998
			CZ 9801235 A3 16-09-1998
			EP 0857190 A1 12-08-1998
			FR 2740461 A1 30-04-1997
			WO 9715617 A1 01-05-1997
			HU 9900332 A2 28-05-1999
			JP 2989273 B2 13-12-1999
			JP 11500178 T 06-01-1999
			NO 981833 A 24-06-1998
			NZ 320342 A 29-11-1999
			PL 326361 A1 14-09-1998
			SK 52298 A3 09-09-1998
TW 448187 B 01-08-2001			
DE 4224351	A1	28-01-1993	US 5275846 A 04-01-1994
EP 1479744	A	24-11-2004	AT 368713 T 15-08-2007
			DE 10323048 A1 09-12-2004
			US 2004235995 A1 25-11-2004
DE 102004045172	A1	23-03-2006	AU 2005284219 A1 23-03-2006
			CA 2580255 A1 23-03-2006
			EP 1792009 A2 06-06-2007
			WO 2006029883 A2 23-03-2006
			US 2007212532 A1 13-09-2007
WO 2005056658	A	23-06-2005	BR PI0417390 A 17-04-2007
			CA 2547469 A1 23-06-2005
			EP 1694759 A1 30-08-2006
			JP 2007514041 T 31-05-2007
			KR 20070003782 A 05-01-2007
WO 2004101691	A	25-11-2004	CA 2524391 A1 25-11-2004
			CN 1784475 A 07-06-2006
			EP 1625181 A2 15-02-2006
			JP 2007502357 T 08-02-2007
			KR 20060008961 A 27-01-2006
US 2002055580	A1	09-05-2002	KEINE
US 6818685	B1	16-11-2004	KEINE
US 2004151886	A1	05-08-2004	US 2005215704 A1 29-09-2005
DE 19534327	A1	22-02-1996	KEINE