

(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
7. Januar 2010 (07.01.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/000726 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

D21H 17/69 (2006.01) *D21H 17/36* (2006.01)
D21H 17/67 (2006.01) *D21H 17/37* (2006.01)
C09C 1/02 (2006.01) *D21H 17/45* (2006.01)
D21H 17/00 (2006.01) *D21H 17/68* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/058160

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Juni 2009 (30.06.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08159619.9 3. Juli 2008 (03.07.2008) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHMIDT-THÜM-MES, Jürgen** [DE/DE]; Mainstr.7, 67141 Neuhofen (DE). **ESSER, Anton** [DE/DE]; Mainzerstraße 24, 67117 Limburgerhof (DE). **NIEBERLE, Jörg** [DE/DE]; Am Hüttenwingert 19, 67157 Wachenheim (DE).

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

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, 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 (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: AQUEOUS SUSPENSIONS OF FINE-PARTICULATE FILLERS, METHOD FOR THE MANUFACTURE THEREOF AND USE THEREOF FOR THE MANUFACTURE OF FLUID-CONTAINING PAPERS

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE ANSCHLÄMMUNGEN VON FEINTEILIGEN FÜLLSTOFFEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG FÜLLSTOFFHALTIGER PAPIERE

(57) Abstract: Aqueous suspensions of fine-particulate fillers that are at least partially lined with anionic lattices, wherein the suspensions are obtained from the treatment of aqueous suspensions of fine-particulate fillers with at least one anionic latex having a glass transition temperature of -5 to -50°C, preparation of the aqueous suspensions and use thereof as additives to paper materials in the production of paper containing fillers, carton containing fillers or corrugated cardboard containing fillers by de-watering the paper materials.

(57) Zusammenfassung: Wässrigen Anschlämmungen von feinteiligen Füllstoffen, die zumindest teilweise mit anionischen Latices überzogen sind, wobei die Anschlämmungen erhältlich sind durch Behandeln von wässrigen Anschlämmungen feinteiliger Füllstoffe mit mindestens einem anionischen Latex mit einer Glasübergangstemperatur von -5 bis -50°C, Herstellung der wässrigen Anschlämmungen und ihre Verwendung als Zusatz zum Papierstoff bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier, füllstoffhaltigem Karton oder füllstoffhaltiger Pappe durch Entwässern des Papierstoffs.



WO 2010/000726 A1

Wässrige Anschlämmungen von feinteiligen Füllstoffen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung füllstoffhaltiger Papiere

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft wässrige Anschlämmungen von feinteiligen Füllstoffen, die zumindest teilweise mit Polymerisaten überzogen sind, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Zusatz zum Papierstoff bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier, füllstoffhaltigem Karton und füllstoffhaltiger Pappe mit hoher Trockenfestigkeit.

10

Bei der Herstellung füllstoffhaltiger Papiere wird die Füllstoffslurry zu der Fasersuspension zugegeben, bevor diese zum Former der Papiermaschine weitergeleitet wird. Ein Retentionsmittel oder ein Retentionsmittelsystem wird in der Regel zu der Füllstoff/Faserstoffsuspension zugesetzt, um soviel wie möglich Füllstoff im Papierblatt zu retenieren. Die Zugabe des Füllstoffs zum Papier gibt dem Papiermacher die Möglichkeit, zahlreiche Verbesserungen der Blatteigenschaften zu erreichen. Dazu gehören Eigenschaften wie die Opazität, Weiße, Haptik und Bedruckbarkeit.

15

20 Wenn darüber hinaus der Füllstoff billiger ist als der Faserstoff, kann die Zugabe oder vermehrte Zugabe von Füllstoff zu einer Reduzierung des Faserstoffanteils und damit zu einer Reduzierung der Herstellkosten des Papiers führen. Füllstoffhaltige Papiere bzw. Papiere mit besonders hohem Füllstoffgehalt lassen sich leichter trocken als nicht füllstoffhaltige Papiere bzw. als Papiere mit geringerem Füllstoffgehalt. Als Folge daraus kann die Papiermaschine schneller und mit niedrigerem Dampfverbrauch betrieben werden, was sowohl die Produktivität erhöht als auch die Kosten senkt.

25

Jedoch bringt die Füllstoffzugabe zur Fasersuspension auch Nachteile mit sich, die nur teilweise durch die Zugabe weiterer Papierhilfsmittel kompensiert werden können. Für ein gegebenes Flächengewicht gibt es Grenzen bezüglich der einsetzbaren Füllstoffmenge. Die Festigkeitseigenschaften des Papiers sind normalerweise die wichtigsten Parameter, die die Füllstoffmenge im Papier limitieren. Auch andere Faktoren, wie die Füllstoffretention, die Entwässerung der Papierstoffsuspension sowie ein eventuell erhöhter Chemikalienbedarf bei Retention und Leimung können hier eine Rolle spielen.

30

35

Der Verlust von Festigkeitseigenschaften von Papieren kann in manchen Fällen ganz oder teilweise durch den Einsatz von Trocken- und Nassverfestigern kompensiert werden. Eine gängige Vorgehensweise ist dabei die Zugabe von kationischer Stärke als Trockenverfestiger in den Papierstoff. Ebenso werden synthetische Trocken- und Nassverfestiger z.B. auf der Basis kationischer oder anionischer Polyacrylamide eingesetzt. Die Zugabemenge und die verfestigende Wirkung sind jedoch in den meisten Fällen begrenzt. Im gleichen Maße ist auch die kompensierende Wirkung im Bezug auf den Festigkeitsverlust durch Füllstofferhöhung und damit auch die überhaupt realisier-

40

5 bare Füllstoffzunahme begrenzt. Darüber hinaus werden nicht alle Festigkeitseigenschaften in gleichem Maße und in manchen Fällen überhaupt nur unzureichend durch den Einsatz von Trockenverfestigern erhöht. Ein wichtiges Beispiel dafür ist die Weiterarbeit, die durch den Einsatz von Stärke oder synthetischen Trockenverfestigern im Vergleich zu anderen Festigkeitsparametern nur geringfügig beeinflusst wird. Die Erhöhung des Füllstoffgehaltes im Papier hat dagegen in der Regel einen sehr stark negativen Einfluss auf die Weiterarbeit.

10 Weitere wichtige Eigenschaften sind die Dicke sowie die Steifigkeit des Papiers. Die Erhöhung des Füllstoffgehaltes führt bei gleichem Flächengewicht zu einer Zunahme der Papierdicke und einer Abnahme der Dicke des Papierblattes. Letzteres führt zu einer erheblichen Abnahme der Papiersteifigkeit. Diese Abnahme der Papiersteifigkeit kann in vielen Fällen nicht allein durch den Einsatz von Trockenverfestigern ausgeglichen werden. Häufig sind zusätzliche Maßnahmen wie etwa die Reduzierung des mechanischen Druckes in der Pressenpartie in den Glättwerken, in Kalandern oder in der
15 Trockenpartie der Papiermaschine notwendig. Letzteres kompensiert den Dickeverlust durch Füllstoffhöhung ganz oder teilweise.

20 Aus der DE-B-25 16 097 ist bekannt, dass man wässrige Suspensionen von anorganischen Teilchen, die ein positives Zetapotential aufweisen, mit einem anionischen Latex eines Harzes mischt, wobei das Gleichgewicht der negativen und positiven Ladungen der Teilchen des anorganischen Stoffes in der Suspension und des Harzes in dem Latex beim Vermischen so eingestellt wird, dass im Wesentlichen alle Harzteilchen an die Oberfläche der Teilchen des anorganischen Stoffes gebunden werden und die so
25 erhaltenen beschichteten Teilchen ein Zetapotential von im Wesentlichen 0 aufweisen. Die Behandlung der anorganischen Teilchen mit einem Latex setzt jedoch voraus, dass die anorganischen Teilchen mit einem kationischen Mittel, wie kationischer Stärke, vorbehandelt werden, damit sie ein positives Zetapotential haben. Die wässrigen Suspensionen werden bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier dem Papierstoff zu-
30 gesetzt.

Aus der EP-B-0 573 458 ist ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Aufschlämmungen von feinteiligen Füllstoffen, die zumindest teilweise mit Polymerisaten überzogen sind, für die Herstellung füllstoffhaltiger Papiere bekannt. Bei diesem Verfahren
35 gibt man zunächst zu einer wässrigen Aufschlämmung von Füllstoffen einen kationischen Verfestiger für Papier und danach einen nichtionischen und/oder anionischen Verfestiger für Papier oder auch ein nichtionisches oder anionisches Leimungsmittel für Papier. Die kationischen Einsatzstoffe werden jedoch immer in einer solchen Menge eingesetzt, dass die feinteiligen Füllstoffe eine kationische Ladung tragen.

40

Aus der DE-A-198 21 089 ist ein anderes Verfahren zur Herstellung von wässrigen Anschlämmungen von feinteiligen Füllstoffen bekannt, die zumindest teilweise mit Po-

lymerisaten überzogen sind. Bei diesem Verfahren behandelt man eine wässrige An-
schlammung von Füllstoffen in Abwesenheit von kationischen Verfestigern für Papier
mit mindestens einem Polymerleimungsmittel in Form einer wässrigen Dispersion. Sol-
che Dispersionen enthalten jedoch immer polymere Emulgatoren, z.B. abgebaute Stär-
5 ken oder synthetische Polymere.

Aus der unveröffentlichten europäischen Anmeldung mit dem Aktenzeichen
07111863.2 ist ein Verfahren zur Behandlung von wässrigen Anschlämmungen von
feinteiligen Füllstoffen bekannt, wobei die Behandlung durch Erwärmung einer wässri-
10 gen Anschlämmung mindestens eines feinteiligen Füllstoffs und anschließende Zugabe
einer wässrigen Dispersion eines Latices erfolgt. Dadurch werden Papiere mit einem
hohen Füllstoffgehalt hergestellt, die sich ebenfalls durch hohe Trockenfestigkeit aus-
zeichnen. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass die Temperaturerwärmung der
wässrigen Anschlämmung von feinteiligen Füllstoffen in der Praxis aufgrund der
15 schlechten Handhabung kaum durchführbar ist.

In WO-A-03/074786 werden wässrige Anschlämmungen von feinteiligen Füllstoffen
offenbart, die zumindest teilweise mit Polymerisaten überzogen sind. Bei diesen Poly-
merisaten handelt es sich um Bindemittel für Papierstreichfarben, deren Glasüber-
20 gangstemperatur im Bereich von -40 bis $+50$ °C liegt und vorzugsweise unterhalb von
 6 °C liegt. Das in den Beispielen verwendete Bindemittel weist eine Glasübergangs-
temperatur von 5 °C auf. Die Behandlung der wässrigen Anschlämmungen von feinteil-
ligen Füllstoffen mit Bindemitteln erfolgt bei Raumtemperatur.

25 Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, weitere wässrige Anschlämmungen von fein-
teiligen Füllstoffen zur Verfügung zu stellen, die bei der Papierherstellung gegenüber
den bekannten Anschlämmungen Papiere mit einer verbesserten Reißlänge und Be-
druckbarkeit ergeben. Darüber hinaus sollen die nach dem erfindungsgemäßen Ver-
fahren hergestellten Papiere einen hohen Füllstoffgehalt und hohe Trockenfestigkeit
30 aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit wässrigen Anschlämmungen von feinteil-
ligen Füllstoffen, die zumindest teilweise mit anionischen Latices überzogen sind, wo-
bei die Anschlämmungen erhältlich sind durch Behandeln von wässrigen Anschläm-
35 mungen feinteiliger Füllstoffe mit mindestens einem anionischen Latex mit einer Glas-
übergangstemperatur von -5 bis -50 °C.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Anschlämmungen enthalten beispielsweise 1 bis
70 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%,
40 mindestens eines feinteiligen Füllstoffs. Die Menge an Latex beträgt beispielsweise
0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis
3 Gew.-%, bezogen auf den Füllstoff.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung der wässrigen Anschlämmungen, wobei man zu einer wässrigen Anschlämmung mindestens eines feinteiligen Füllstoffs 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines anionischen Latices, bezogen auf Füllstoff, zusetzt oder die wässrige Anschlämmung mindestens eines feinteiligen Füllstoffs in eine wässrige Dispersion eines anionischen Latices einträgt und die Bestandteile jeweils mischt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der oben beschriebenen wässrigen Anschlämmungen als Zusatz zum Papierstoff bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier, füllstoffhaltigem Karton oder füllstoffhaltiger Pappe mit hoher Trockenfestigkeit durch Entwässern des Papierstoffs.

Unter dem Begriff Latex im Sinne der vorliegenden Erfindung werden wasserunlösliche Homo- und Copolymerisate verstanden, die vorzugsweise in Form von Dispersionen oder Emulsionen eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß werden anionischen Latices eingesetzt, deren Glasübergangstemperatur (gemessen mittels DSC) im Bereich von -5 bis -50 °C liegt. Bevorzugt werden anionische Latices mit einer Glasübergangstemperatur von -10 bis -40 °C und besonders bevorzugt von -10 bis -30 °C in den erfindungsgemäßen wässrigen Anschlämmungen feinteiliger Füllstoffe eingesetzt.

Die Glasübergangstemperatur T_g ist dem Fachmann allgemein bekannt. Damit ist der Grenzwert der Glasübergangstemperatur gemeint, dem diese gemäß G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, Bd. 190, Seite 1, Gleichung 1) mit zunehmendem Molekulargewicht zustrebt. Die Glasübergangstemperatur wird nach dem DSC-Verfahren ermittelt (Differential Scanning Calorimetry, 20 K/min, midpoint-Messung, DIN 53765).

Nach Fox (T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, Seite 123 und gemäß Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 19, Seite 18, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1980) gilt für die Glasübergangstemperatur von höchstens schwach vernetzten Mischpolymerisaten in guter Näherung:

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

wobei $x^1, x^2, \dots x^n$ die Massenbrüche der Monomeren 1, 2, ..., n und $T_g^1, T_g^2, \dots T_g^n$ die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1, 2, ..., n aufgebauten Polymerisaten in Grad Kelvin bedeuten. Die T_g -Werte für die Homopolymerisate der meisten Monomeren sind bekannt und z. B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. 5, Vol. A21, Seite 169, VCH Weinheim, 1992, aufgeführt. Wei-

tere Quellen für Glasübergangstemperaturen von Homopolymerisaten bilden z. B. J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 1st Ed., J. Wiley, New York, 1966, 2nd Ed., J. Wiley, New York, 1975, und 3rd Ed., J. Wiley, New York, 1989.

- 5 Der Latex besteht vorzugsweise zu mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren (a).

10 Die Hauptmonomeren (a) sind ausgewählt aus C₁-C₂₀-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.

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

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

20

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

- 25 Als vinylaromatische Verbindungen mit bis zu 20 C-Atomen kommen Vinyltoluol, α- und p-Methylstyrol, α-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für ethylenisch ungesättigte Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

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

Als Vinylether von 1 bis 10 C-Atomen enthaltenden Alkoholen zu nennen sind z. B. Vinylmethylether oder Vinylisobutylether. Bevorzugt sind Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen.

35

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

- 40 Bevorzugte Hauptmonomere (a) sind C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylate und Mischungen der Alkyl(meth)acrylate mit Vinylaromaten, insbesondere Styrol (zusammenfassend auch als Polyacrylat-Latex bezeichnet) oder Kohlenwasserstoffe mit 2 Doppelbindungen,

insbesondere Butadien, oder Gemische von derartigen Kohlenwasserstoffen mit Vinylaromaten, insbesondere Styrol (zusammenfassend auch als Polybutadien-Latex bezeichnet).

- 5 Neben den Hauptmonomeren (a) kann der Latex weitere Monomere (b) enthalten, z. B. Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, und Monomere mit Alkoxygruppen, wie sie durch Alkoxylierung von Hydroxygruppen enthaltenden Monomeren mit Alkoxyden, insbesondere Ethylenoxid oder Propylenoxid, erhältlich sind.

10

Weitere Monomere (b) sind Verbindungen die mindestens zwei radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen aufweisen, bevorzugt 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 4, ganz besonders bevorzugt 2 bis 3 und insbesondere 2. Derartige Verbindungen werden auch als Vernetzer bezeichnet.

15

Die mindestens zwei radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen der Vernetzer (b) können dabei ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acryl-, Vinylether-, Vinylester-, Allylether- und Allylestergruppen. Beispiele für Vernetzer (b) sind 1,2-Ethandioldi(meth)acrylat, 1,3-Propandioldi(meth)acrylat, 1,2-Propandioldi(meth)acrylat,

20

1,4-Butandioldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantrioldi(meth)acrylat, Pentaerythritetra(meth)acrylat, 1,4-Butandioldivinylether, 1,6-Hexandioldivinylether, 1,4-Cyclohexandioldivinylether, Divinylbenzol, Allylacrylat, Allylmethacrylat, Methallylacrylat, Methallylmethacrylat, (Meth)Acrylsäure but-3-en-2-ylester, (Meth)Acrylsäure but-2-en-1-ylester,

25

(Meth)Acrylsäure 3-methyl-but-2-en-1-ylester, Ester der (Meth)Acrylsäure mit Geraniol, Citronellol, Zimtalkohol, Glycerinmono- oder -diallylether, Trimethylolpropanmono- oder -diallylether, Ethylenglykolmonoallylether, Diethylenglykolmonoallylether, Propylenglykolmonoallylether, Dipropylenglykolmonoallylether, 1,3-Propandiolmonoallylether, 1,4-Butandiolmonoallylether sowie ferner Itaconsäurediallylester. Bevorzugt sind Allylacrylat, Divinylbenzol, 1,4-Butandioldiacrylat und 1,6-Hexandioldiacrylat.

30

Darüber hinaus kann der anionische Latex weitere Monomere (c) enthalten, z. B. Monomere mit Carbonsäuregruppen, deren Salze oder Anhydride. Genannt seien z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure und Aconit-

35

säure. Der Gehalt an ethylenisch ungesättigten Säuren im Latex ist im Allgemeinen kleiner 10 Gew.-%. Der Anteil an diesen Monomeren (c) beträgt beispielsweise mindestens 1 Gew.-%, bevorzugt mindestens 2 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 3 Gew.-%. Die Säuregruppen des Latices können gegebenenfalls vor der späteren Anwendung zumindest teilweise neutralisiert sein. Vorzugsweise werden mindestens 30 mol-%, besonders bevorzugt 50 – 100 mol-% der Säuregruppen neutralisiert. Als Base eignen sich flüchtige Basen wie Ammoniak oder nicht-flüchtige Basen wie Alkalihydroxide, insbesondere Natronlauge.

40

Bei der Zusammensetzung der anionischen Latices ist es entscheidend, dass die Glasübergangstemperatur (gemessen mittels DSC) der Latices im Bereich von -5 bis -50 °C, bevorzugt im Bereich von -10 bis -40 °C und besonders bevorzugt im Bereich von -10 bis -30 °C liegt. Dem Fachmann ist mit Hilfe der zuvor genannten Literatur bekannt, wie durch die Auswahl der Monomere anionische Latices mit der entsprechenden Glasübergangstemperatur erhalten werden.

Bevorzugt eingesetzte anionische Latices sind beispielsweise wässrige Dispersionen aus

- (1) Styrol und/oder Acrylnitril oder Methacrylnitril,
- (2) Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern von C₁- bis C₁₀-Alkoholen, und gegebenenfalls
- (3) Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und/oder Itaconsäure.

Besonders bevorzugt sind wässrige Dispersionen von anionischen Latices aus

- (1) Styrol und/oder Acrylnitril,
- (2) Acrylsäureestern von C₁- bis C₄-Alkoholen, und gegebenenfalls
- (3) Acrylsäure.

Beispielsweise enthalten derartige besonders bevorzugte Polyacrylat-Latices 2 – 15 Gew.-% Styrol, 2 – 15 Gew.-% Acrylnitril, 75 – 95 Gew.-% C₁-C₄-Alkylacrylate, bevorzugt C₄-Acrylate wie n-Butylacrylat, Isobutylacrylat und/oder tert. Butylacrylat, und 0 – 5 Gew.-% Acrylsäure.

Die Herstellung der Latices erfolgt in der Regel durch Emulsionspolymerisation, es handelt sich daher um ein Emulsionspolymerisat. Die Herstellung wässriger Polymerisatdispersionen nach dem Verfahren der radikalischen Emulsionspolymerisation ist an sich bekannt (vgl. Houben–Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV, Makromolekulare Stoffe, loc. cit., Seiten 133ff).

Bei der Emulsionspolymerisation zur Herstellung der Latices werden ionische und/oder nicht-ionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Verbindungen verwendet. Die grenzflächenaktive Substanz wird üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,2 bis 3 Gew.-% bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren verwendet.

Gebräuchliche Emulgatoren sind z. B. Ammonium- oder Alkalimetallsalze höherer Fettalkoholsulfate, wie Na–n–Laurylsulfat, Fettalkoholphosphate, ethoxylierte C₈- bis C₁₀-Alkylphenole mit einem Ethoxylierungsgrad von 3 bis 30 sowie ethoxylierte C₈- bis

C₂₅-Fettalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad von 5 bis 50. Denkbar sind auch Gemische aus nichtionischen und ionischen Emulgatoren. Ferner geeignet sind phosphat- oder sulfatgruppenhaltige, ethoxylierte und/oder propoxylierte Alkylphenole und/oder Fettalkohole. Weitere geeignete Emulgatoren sind in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 209 aufgeführt.

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

Bei der Emulsionspolymerisation 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.

Die Emulsionspolymerisation zur Herstellung der Latices erfolgt in der Regel bei 30 bis 130 °C, vorzugsweise bei 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 Polymerisat 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
5 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.
10

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

Im Anschluss an die (Co)Polymerisation können die im Latex enthaltenen Säuregruppen noch zumindest teilweise neutralisiert werden. Dies kann beispielsweise erfolgen mit Oxiden, Hydroxiden, Carbonaten oder Hydrogencarbonaten von Alkalimetallen oder Erdalkalimetallen, bevorzugt mit Hydroxiden, denen ein beliebiges Gegenion oder mehrere assoziiert sein kann, z.B. Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} oder Ba^{2+} . Weiterhin zur Neutralisierung geeignet sind Ammoniak oder Amine. Bevorzugt sind wässrige Ammoniumhydroxid-, Natriumhydroxid- oder Kaliumhydroxidlösungen.
15
20

Bei der Emulsionspolymerisation werden wässrige Dispersionen des Latices in der Regel mit Feststoffgehalten von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 75 Gew.-% erhalten.
25

Die Partikelgröße der Latices liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 1000 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 50 bis 300 nm (gemessen mit einem Malvern® Autosizer 2 C).

Die wässrigen Dispersionen mindestens eines Latices werden erfindungsgemäß zur Behandlung von feinteiligen Füllstoffen eingesetzt. Als Füllstoffe kommen alle üblicherweise in der Papierindustrie einsetzbaren Pigmente aus anorganischem Material in Betracht, z.B. Calciumcarbonat, das in Form von gemahlenem Kalk (GCC), Kreide, Marmor oder präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) eingesetzt werden kann, Talkum,
30
35 Kaolin, Bentonit, Satinweiß, Calciumsulfat, Bariumsulfat oder Titandioxid. Man kann auch Mischungen aus zwei oder mehr Pigmenten einsetzen, bevorzugt wird jedoch ein Pigment eingesetzt. Der mittlere Teilchendurchmesser liegt beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 30 μm , vorzugsweise zwischen 1 und 10 μm .

Ein anderer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der wässrigen Anschlämmung von feinteiligen Füllstoffen.
40

Die Füllstoffe werden beispielsweise durch Einbringen in Wasser zu einer wässrigen Anschlämmung verarbeitet. Präzipitiertes Calciumcarbonat wird üblicherweise in Abwesenheit von Dispergiernitteln in Wasser aufgeschlämmt. Um wässrige Anschlämmungen der übrigen Füllstoffe herzustellen, verwendet man in der Regel ein anionisches Dispergiernittel, z.B. Polyacrylsäuren mit einer Molmasse M_w von beispielsweise 1 000 bis 40 000. Falls man ein anionisches Dispergiernittel verwendet, so setzt man davon beispielsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 0,3 Gew.-% zur Herstellung der wässrigen Füllstoffansschlämmungen ein. Die in Gegenwart von anionischen Dispergiernitteln in Wasser dispergierten feinteiligen Füllstoffe sind anionisch.

10 Die wässrigen Anschlämmungen enthalten besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines Füllstoffs.

Um die erfindungsgemäßen wässrigen Anschlämmungen von feinteiligen Füllstoffen herzustellen, behandelt man wässrige Anschlämmungen von gegebenenfalls anionisch dispergierten feinteiligen Füllstoffen mit mindestens einem anionischen Latex. Beispielsweise kann man zu einer 1 bis 70 Gew.-% mindestens eines feinteiligen Füllstoffs enthaltenden wässrigen Anschlämmung 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Füllstoff, eines anionischen Latices zusetzen oder eine wässrige Anschlämmung eines feinteiligen Füllstoffs in eine wässrige Dispersion eines anionischen Latices eintragen und die Komponenten jeweils mischen. Ebenso ist es möglich, dass der feinteilige Füllstoff fest in eine wässrige Dispersion eines anionischen Latices eingebracht wird. Das Behandeln der wässrigen Anschlämmungen von feinteiligen Füllstoffen mit den anionischen Latices kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Beim Zusammenbringen der feinteiligen Füllstoffe mit anionischen Latices werden die Füllstoffe zumindest teilweise mit anionischen Latices überzogen bzw. imprägniert. Das Mischen der Komponenten erfolgt beispielsweise in einem Scherfeld. Meistens ist es ausreichend, wenn man die Komponenten nach dem Zusammenbringen rührt oder sie in einem Scherfeld eines Ultraturaxgerätes behandelt. Das Zusammenbringen und Mischen der Bestandteile der wässrigen Anschlämmungen kann beispielsweise in dem

15
20
25
30
35

Temperaturbereich von 0°C bis 95°C, vorzugsweise 10 bis 70°C erfolgen. Meistens mischt man die Komponenten bei der jeweiligen Raumtemperatur bis zu einer Temperatur von 40°C. Der pH-Wert der mit anionischen Latices behandelten wässrigen Anschlämmungen von Füllstoffen beträgt beispielsweise 5 bis 11, vorzugsweise 6 bis 9, wobei der pH-Wert von Calciumcarbonat enthaltenden Anschlämmungen vorzugsweise mehr als 6,5 beträgt.

Besonders bevorzugt werden wässrige Anschlämmungen von präzipitiertem Calciumcarbonat, das frei von Dispergiernitteln ist, und von gemahlenem Calciumcarbonat hergestellt, das durch Mahlen von stückigem Calciumcarbonat oder Marmor in Gegenwart von anionischen polymeren Dispergiernitteln wie Polyacrylsäuren mit Molmassen von 1 000 bis 15 000 erhältlich ist.

40

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der wässrigen Anschlämmungen als Zusatz zum Papierstoff bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier, füllstoffhaltigem Karton oder füllstoffhaltiger Pappe durch Entwässern des Papierstoffs.

- 5 Die erfindungsgemäß mit einem anionischen Latex behandelten wässrigen Pigmentan-
schlämmungen können zur Herstellung sämtlicher füllstoffhaltiger Papierqualitäten ein-
gesetzt werden, z.B. Zeitungsdruck, SC-Papier (supercalandriertes Papier), holzfreie
oder holzhaltige Schreib- und Druckpapiere. Zur Herstellung solcher Papiere verwen-
det man beispielsweise als Hauptrohstoffkomponenten Holzschliff, thermomechani-
10 schen Stoff (TMP), chemo-thermomechanischem Stoff (CTMP), Druckschliff (PGW)
sowie Sulfit- und Sulfatzellstoff. Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen wäss-
rigen Anschlämmungen kann der Füllstoffgehalt des Papiers bei nahezu unveränderten
Festigkeitseigenschaften deutlich erhöht werden. Solche Papiere weisen Festigkeitsei-
genschaften auf, die mit denen herkömmlicher Papiere mit niedrigem Feststoffgehalt
15 vergleichbar sind.

- Die erfindungsgemäßen wässrigen Anschlämmungen feinteiliger Füllstoffe werden bei
der Papierherstellung dem Faserstoff beigemischt, um so den Gesamtpapierstoff zu
bilden. Neben den behandelten Füllstoffen und Faserstoffen kann der Gesamtstoff
20 noch andere konventionelle Papieradditive enthalten. Dazu gehören beispielsweise
Leimungsmittel wie Alkylketendimere (AKD), Alkenylbernsteinsäureanhydride (ASA),
Harzleim, Nassfestmittel, kationische oder anionische Retentionsmittel auf Basis syn-
thetischer Polymere. Als Retentionsmittel kommen beispielsweise anionische Mikropar-
tikel (kolloidale Kieselsäure, Bentonit), anionische Polyacrylamide, kationische Polyac-
25 rylamide, kationische Stärke, kationisches Polyethylenimin oder kationisches Polyviny-
lamin in Frage. Darüber hinaus sind beliebige Kombinationen davon denkbar, bei-
spielsweise duale Systeme, die aus einem kationischen Polymer mit einem anioni-
schen Mikropartikel oder einem anionischen Polymer mit einem kationischen Mikropar-
tikel bestehen. Um eine hohe Füllstoffretention zu erreichen, empfiehlt sich die Zugabe
30 von derartigen Retentionsmitteln, die beispielsweise zum Dickstoff aber auch zu dem
Dünnstoff zugegeben werden können.

- Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher er-
läutert.

35

Beispiele

- Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent, sofern aus dem
Zusammenhang nichts anderes hervorgeht.

40

Polymer 1

In einem mit Ankerrührer ausgestatteten 4l-Planschliffgefäß wurden 411,7 g vollentsalztes Wasser, 14,5 g einer Polystyrolsaat (Feststoffgehalt 33 %, mittlere Teilchengröße 29 nm) und 1,4 g einer 45 Gew.-% igen Lösung von Dodecylphenoxybenzoldisulfonsäure-Natriumsalz (Dowfax® 2A1, Dow Chemicals) sowie 15,4 g einer 7 Gew.-%igen Lösung von Natriumperoxidisulfat vorgelegt. Über ein geregeltes, außenliegendes Ölbad wurde das Reaktionsgefäß unter Rühren auf 93 °C aufgeheizt. Nach Erreichen der Temperatur wurde eine zuvor hergestellte Monomeremulsion bestehend aus 534,2 g vollentsalztem Wasser, 22,4 g einer 15 Gew.-%igen Lösung von Natriumlaurylsulfat (Disponil® SDS 15, Cognis), 8 g einer 45 Gew.-% igen Lösung von Dodecylphenoxybenzoldisulfonsäure-Natriumsalz (Dowfax® 2A1, Dow Chemicals), 12 g einer 10 Gew.-% igen Lösung von Natriumhydroxyd, 36 g Acrylsäure, 108 g Styrol, 948 g n-Butylacrylat und 108 g Acrylnitril gleichmäßig innerhalb von 2 Stunden zudosiert. Parallel dazu wurden 49,7 g einer 7 Gew.-%igen Lösung von Natriumperoxidisulfat zudosiert. Der Ansatz wurde unter Konstanthaltung der Temperatur für weitere 45 Minuten gerührt. Anschließend wurden 93,6 g einer 10 Gew.-%igen Lösung von Natriumhydroxid zugegeben, und der Reaktionsinhalt auf 60 °C abgekühlt. Anschließend wurden parallel zwei Zuläufe bestehend aus a) 24 g einer 10 Gew.-%igen Lösung von tert-Butylhydroperoxid und b) 33 g einer 13 Gew.-%igen Lösung enthaltend das Additionsprodukt aus 2,67 g Natriumdisulfit und 1,62 g Aceton innerhalb von 30 Minuten zudosiert. Der Reaktorinhalt wurde auf Raumtemperatur abgekühlt.

Erhalten wurde eine praktisch koagulatfreie Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 50,2 Gew.-%, einem pH-Wert von 7,3 und einer durch dynamische Lichtstreuung (Malvern HPPS) gemessenen Teilchengröße von 184 nm. Das Polymer wies eine über DSC (Mettler DSC 820) gemessene Glasübergangstemperatur von -11 °C auf.

Polymer 2

Polymer 2 wurde analog Polymer 1 hergestellt, jedoch wurde bei der Herstellung der Monomeremulsion eine Monomermischung aus 36 g Acrylsäure, 60 g Styrol, 1044 g n-Butylacrylat und 60 g Acrylnitril eingesetzt.

Erhalten wurde eine praktisch koagulatfreie Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 50,2 Gew.-%, einem pH-Wert von 7,5 und einer durch dynamische Lichtstreuung (Malvern HPPS) gemessenen Teilchengröße von 172 nm. Das Polymer wies eine über DSC gemessene Glasübergangstemperatur von -25 °C auf.

40

Beispiel 1

Zu 150 g einer 20 Gew.-%igen wässrigen Anschlämmung von präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) wurden unter leichtem Rühren bei Raumtemperatur 1,8 g einer
5 50 Gew.-%igen Dispersion eines anionischen Latex (Polymer 1) gemischt. Während der Zugabe und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiltof-Rührers bei 1000 Umdrehungen pro Minute (UpM) gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt.

10 Beispiel 2

Zu 150 g einer 20 Gew.-%igen wässrigen Anschlämmung von präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) wurden unter leichtem Rühren bei Raumtemperatur 1,8 g einer
15 50 Gew.-%igen Dispersion eines anionischen Latex (Polymer 2) gemischt. Während der Zugabe und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiltof-Rührers bei 1000 Umdrehungen pro Minute (UpM) gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt.

Vergleichsbeispiel (VB) 1 (nach WO-A-03/074786)

20

Zu 150 g einer 20 Gew.-%igen wässrigen Anschlämmung von präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) wurden unter leichtem Rühren bei Raumtemperatur 1,8 g einer
50 Gew.-%igen Dispersion eines Bindemittels für Papierstreichmassen mit einer Glasübergangstemperatur von 5 °C (Acronal® S 504, BASF SE) gemischt. Während der
25 Zugabe und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiltof-Rührers bei 1000 Umdrehungen pro Minute (UpM) gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt.

Beispiel 3

30

Zu 150 g einer 30 Gew.-%igen wässrigen Anschlämmung eines handelsüblichen Kaolin-Clays wurden unter leichtem Rühren bei Raumtemperatur 2,7 g einer 50 Gew.-%igen Dispersion eines anionischen Latex (Polymer 1) gemischt. Während der Zugabe und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiltof-Rührers bei
35 1000 Umdrehungen pro Minute (UpM) gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt.

Beispiel 4

40 Zu 150 g einer 30 Gew.-%igen wässrigen Anschlämmung eines handelsüblichen Kaolin-Clays wurden unter leichtem Rühren bei Raumtemperatur 2,7 g einer 50 Gew.-%igen Dispersion eines anionischen Latex (Polymer 2) gemischt. Während der Zugabe

und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiltof-Rührers bei 1000 Umdrehungen pro Minute (UpM) gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt.

5

Beispiel 5

2,7 g einer 50 Gew.-%igen Dispersion eines anionischen Latex (Polymer 2) wurden mit 150 ml Wasser verdünnt. Der stark verdünnten Dispersion wurde anschließend bei Raumtemperatur ein handelsüblicher Kaolin-Clay in Pulverform zugesetzt. Die Feststoffkonzentration der Anschlämmung betrug nach der Zugabe des Kaolin-Clays 30 %. Während der Zugabe und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiltof-Rührers bei 1000 Umdrehungen pro Minute (UpM) gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt.

15

Vergleichsbeispiel (VB) 2 (nach WO-A-03/074786)

Zu 150 g einer 30 Gew.-%igen wässrigen Anschlämmung eines handelsüblichen Kaolin-Clays wurden unter leichtem Rühren bei Raumtemperatur 2,7 g einer 50 Gew.-%igen Dispersion eines Bindemittels für Papierstreichmassen mit einer Glasübergangstemperatur von 5 °C (Acronal® S 504, BASF SE) gemischt. Während der Zugabe und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiltof-Rührers bei 1000 Umdrehungen pro Minute (UpM) gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt.

25

Herstellung von füllstoffhaltigem Papier

Papiere vom Typ A

30

Beispiele 6 – 11

Vergleichsbeispiele 3 – 8

Eine Mischung aus gebleichtem Birkensulfat und gebleichtem Kiefernulfat wurde im Verhältnis von 70/30 bei einer Feststoffkonzentration von 4 % im Laborpulper stippenfrei aufgeschlagen, bis ein Mahlgrad von 30 - 35 erreicht wurde. Dem aufgeschlagenen Stoff wurde anschließend ein optischer Aufheller (Blankophor® PSG, Bayer AG) sowie eine kationische Stärke (HiCat® 5163 A) zugegeben. Der Aufschluss der kationischen Stärke erfolgte als 10 Gew.-%ige Stärkeslurry in einem Jet-Kocher bei 130 °C und 1 Minute Verweilzeit. Die Dosiermenge des optischen Aufhellers betrug 0,5 Gew.-% Handelsware, bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension. Die Dosiermenge der kationischen Stärke betrug 0,5 Gew.-% Stärke, bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension. Der pH-Wert des Stoffs lag dabei im Bereich zwi-

schen 7 und 8. Der gemahlene Stoff wurde anschließend durch Zugabe von Wasser auf eine Feststoffkonzentration von 0,35 Gew.-% verdünnt.

5 Um das Verhalten der oben beschriebenen wässrigen Füllstoff-Slurries bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier zu ermitteln, legte man jeweils 500 ml der Papierstoffsuspension vor und dosiert jeweils in diese Pulpe die gemäß den Beispielen behandelten Slurries sowie ein kationisches Polyacrylamid als Retentionsmittel (Polymⁱⁿ® KE 440, BASF SE). Die Dosiermenge des Retentionsmittels betrug in allen Fällen jeweils 0,01 Gew.-% Polymer, bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension.
10

Anschließend wurden Blätter mit den oben beschriebenen vorbehandelten Füllstoffen gebildet (Beispiele 6 – 11 und Vergleichsbeispiele 3 – 5). Die dazu eingesetzte Füllstoffmenge wurde so angepasst, dass die Füllstoffgehalte ca. 20 %, 30 % bzw. 40 %
15 betragen. Im Falle der vorbehandelten Füllstoffe ist die eingesetzte Slurrymenge, die eingesetzt werden muss, um einen bestimmten Zielwert zu erreichen, stets geringer als im Falle der unbehandelten Füllstoffe.

Zu dem vorbehandelten Füllstofftyp wurden außerdem Vergleichsbeispiele mit unbehandeltem Füllstoff durchgeführt (Vergleichsbeispiele 6 – 8). Dazu wurde zunächst in
20 Vorversuchen die Menge an unbehandelter Füllstoffslurry ermittelt, die nötig ist, um einen Füllstoffgehalt von ca. 20 %, 30 % bzw. 40 % einzustellen. Anschließend wurden Blätter mit den unbehandelten Füllstoffen gebildet.

25 Die Papierblätter wurden jeweils auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner nach ISO 5269/2 mit einem Blattgewicht von 70 g/m² gefertigt und anschließend 7 Minuten bei 90 °C getrocknet.

Papiere vom Typ B
30

Beispiele 12 – 20
Vergleichsbeispiele 9 – 14

35 Eine Mischung aus TMP (thermo-mechanical pulp) und Holzschliff wurde im Verhältnis von 70/30 bei einer Feststoffkonzentration von 4 % im Laborpulper stippenfrei aufgeschlagen, bis ein Mahlgrad von 35 erreicht wurde. Der pH-Wert des Stoffs lag dabei im Bereich zwischen 7 und 8. Der gemahlene Stoff wurde anschließend durch Zugabe von Wasser auf eine Feststoffkonzentration von 0,35 Gew.-% verdünnt.

40 Um das Verhalten der oben beschriebenen wässrigen Füllstoff-Slurries bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier zu ermitteln, legte man jeweils 500 ml der Papierstoffsuspension vor und dosiert jeweils in diese Pulpe die gemäß den Beispielen behandel-

ten Slurries sowie ein kationisches Polyacrylamid als Retentionsmittel (Polymⁱⁿ® KE 440, BASF SE). Die Dosiermenge des Retentionsmittels betrug in allen Fällen jeweils 0,01 Gew.-% Polymer, bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension.

5

Anschließend wurden Blätter mit den oben beschriebenen vorbehandelten Füllstoffen gebildet (Beispiele 12 – 20 sowie Vergleichsbeispiele 9 – 11). Die dazu eingesetzte Füllstoffmenge wurde so angepasst, dass die Füllstoffgehalte ca. 20 %, 30 % bzw. 40 % betragen. Im Falle der vorbehandelten Füllstoffe ist die eingesetzte Slurrymenge, die eingesetzt werden muss, um einen bestimmten Zielwert zu erreichen, stets geringer als im Falle der unbehandelten Füllstoffe.

10

Zu dem vorbehandelten Füllstofftyp wurden außerdem Vergleichsbeispiele mit unbehandeltem Füllstoff durchgeführt (Vergleichsbeispiele 12 – 14). Dazu wurde zunächst in Vorversuchen die Menge an unbehandelter Füllstoffslurry ermittelt, die nötig ist, um einen Füllstoffgehalt von ca. 20 %, 30 % bzw. 40 % einzustellen. Anschließend wurden Blätter mit dem unbehandelten Füllstoff gebildet.

15

Die Papierblätter wurden jeweils auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner nach ISO 5269/2 mit einem Blattgewicht von 80 g/m² gefertigt, anschließend 7 Minuten bei 90 °C getrocknet und danach mit einem Liniendruck von 200 N/cm kalandriert.

20

Prüfung der Papierblätter vom Typ A

Nach einer Lagerzeit im Klimaraum bei konstant 23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit für 12 Stunden wurden die Trockenreißlänge der Blätter nach DIN 54540, die innere Festigkeit nach DIN 54516 und die Biegesteifigkeit nach DIN 53121 ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben. Die Slurries entsprechend den Vergleichsbeispielen bzw. die Vergleichsbeispiele mit den daraus hergestellten Papierblättern sind mit dem Zusatz (VB) gekennzeichnet. Bei den anderen Beispielen handelt es sich um erfindungsgemäße Beispiele.

30

Prüfung der Papierblätter vom Typ B

Nach einer Lagerzeit im Klimaraum bei konstant 23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit für 12 Stunden wurden die Trockenreißlänge der Blätter nach DIN 54540 und die innere Festigkeit nach DIN 54516 ermittelt. Die Trockenrupffestigkeit der Papiere wurde mit dem IGT-Bedruckbarkeitsprüfer (ISO 3783) ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben. Die Slurries entsprechend den Vergleichsbeispielen bzw. die Vergleichsbeispiele mit den daraus hergestellten Papierblättern sind mit dem Zusatz (VB) gekennzeichnet. Bei den anderen Beispielen handelt es sich um erfindungsgemäße Beispiele.

40

Tabelle 1 (Prüfung der Papierblätter vom Typ A)

Beispiel bzw. Vergleichsbeispiel (VB)	Slurry nach Beispiel bzw. Vergleichsbeispiel (VB)	Füllstoffgehalt [%]	Trockenreißlänge [m]	Innere Festigkeit [N]	Biege-Steifigkeit [mN]
6	1	20,3	5511	313	79,1
7	1	29,1	4616	247	60,3
8	1	39,7	4017	212	44,2
9	2	20,6	5612	333	76,4
10	2	29,9	4589	254	61,7
11	2	40,4	3987	223	45,9
3 (VB)	1 (VB)	20,8	4945	199	69,1
4 (VB)	1 (VB)	30,4	4217	154	52,1
5 (VB)	1 (VB)	39,2	3518	117	37,7
6 (VB)	PCC ohne Vorbehandlung	20,2	4318	168	67,2
7 (VB)	PCC ohne Vorbehandlung	30,9	3435	121	48,4
8 (VB)	PCC ohne Vorbehandlung	39,7	2714	87	34,1

5

10

15

20

Tabelle 2 (Prüfung der Papierblätter vom Typ B)

Beispiel bzw. Vergleichsbeispiel (VB)	Slurry nach Beispiel bzw. Vergleichsbeispiel (VB)	Füllstoffgehalt [%]	Trockenreißlänge [m]	Innere Festigkeit [N]	IGT
12	3	20,9	4956	367	Sehr gut
13	3	29,7	3448	288	Sehr gut
14	3	40,9	3066	234	Gut
15	4	19,3	5012	355	Sehr gut
16	4	31,2	3987	275	Sehr gut
17	4	40,3	2981	237	Gut
18	5	20,0	5212	389	Sehr gut
19	5	31,1	3871	321	Sehr gut
20	5	40,4	3233	265	Sehr gut
9 (VB)	2 (VB)	20,2	4432	312	Sehr gut
10 (VB)	2 (VB)	30,3	3389	234	Gut
11 (VB)	2 (VB)	40,3	2534	198	Gut
12 (VB)	Kaolin-Clay ohne Vorbehandlung	21,1	3117	212	Gut
13 (VB)	Kaolin-Clay ohne Vorbehandlung	29,8	2391	151	Mäßig
14 (VB)	Kaolin-Clay ohne Vorbehandlung	40,3	1814	92	Schlecht

Patentansprüche

1. Wässrige Anschlämmungen von feinteiligen Füllstoffen, die zumindest teilweise mit anionischen Latices überzogen sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Anschlämmungen erhältlich sind durch Behandeln von wässrigen Anschlämmungen feinteiliger Füllstoffe mit mindestens einem anionischen Latex mit einer Glasübergangstemperatur von -5 bis -50 °C.
5
2. Wässrige Anschlämmung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasübergangstemperatur des anionischen Latices im Bereich von -10 bis -40 °C liegt.
10
3. Wässrige Anschlämmung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasübergangstemperatur des anionischen Latices im Bereich von -10 bis -30 °C liegt.
15
4. Wässrige Anschlämmung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die anionischen Latices aus
 - a) Styrol und/oder Acrylnitril oder Methacrylnitril,
 - b) Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern von C₁- bis C₁₀-Alkoholen, und gegebenenfalls
 - c) Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und/oder Itaconsäure
20 bestehen.
5. Wässrige Anschlämmung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die anionischen Latices aus 2 – 15 Gew.-% Styrol, 2 – 15 Gew.-% Acrylnitril, 75 – 95 Gew.-% C₁-C₄-Alkylacrylaten und 0 – 5 Gew.-% Acrylsäure bestehen.
30
6. Wässrige Anschlämmung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie 1 bis 70 Gew.-% mindestens eines feinteiligen Füllstoffs und 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Füllstoff, mindestens eines anionischen Latices enthalten.
35
7. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Anschlämmung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man zu einer wässrigen Anschlämmung mindestens eines feinteiligen Füllstoffs 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Füllstoff, mindestens eines anionischen Latices zusetzt, oder die wässrige Anschlämmung eines feinteiligen Füllstoffs in eine wässrige Dispersion eines anionischen Latices einträgt und die Komponenten jeweils mischt, oder den
40

feinteiligen Füllstoff fest in eine wässrige Dispersion eines anionischen Latices einbringt.

- 5 8. Verwendung der wässrigen Anschlämmungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Zusatz zum Papierstoff bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier, füllstoffhaltigem Karton oder füllstoffhaltiger Pappe durch Entwässern des Papierstoffs.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/058160

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. D21H17/69 D21H17/67 C09C1/02 D21H17/00 D21H17/36
 D21H17/37 D21H17/45 D21H17/68

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 C09C

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	WO 2006/086710 A (HERCULES INC [US]; GELMAN ROBERT A [US]; RANSON BRIAN WATSON [US]) 17 August 2006 (2006-08-17)	1-3,8
Y	claims 1,6,7,14,19-22,28 paragraphs [0038] - [0044], [0069]	1,7
X	WO 03/074786 A (BASF AG [DE]; ESSER ANTON [DE]; LORZ RUDOLF [DE]; BLUM RAINER [DE]; BE) 12 September 2003 (2003-09-12)	1-6,8
Y	cited in the application claims 1,2,6,8 page 5, line 25 - line 32	7
Y	WO 03/087472 A (PULP PAPER RES INST [CA]; LALEG MAKHLOUF [CA]) 23 October 2003 (2003-10-23)	1
	claims 1,5,12,18	
	----- -/--	

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

23 September 2009

Date of mailing of the international search report

02/10/2009

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Ponsaud, Philippe

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/058160

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 1 505 641 A (GRACE W R & CO) 30 March 1978 (1978-03-30) claims 1,3 page 2, line 17 - line 30 -----	1
P,X	WO 2009/004080 A (BASF SE [DE]; ESSER ANTON [DE]; HAEHNLE HANS-JOACHIM [DE]; SCHROEDER M) 8 January 2009 (2009-01-08) claims 1,3-8; examples 1a,1b page 8, line 1 - line 3 -----	1-8
A	GB 2 085 492 A (PENNTech PAPERS INC) 28 April 1982 (1982-04-28) claims 1-23 -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/058160

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006086710	A	17-08-2006	AU 2006213639 A1	17-08-2006
			BR PI0607488 A2	08-09-2009
			CA 2597406 A1	17-08-2006
			CN 101155961 A	02-04-2008
			EP 1846615 A1	24-10-2007
			JP 2008530386 T	07-08-2008
			KR 20070112162 A	22-11-2007
			US 2006183816 A1	17-08-2006
			ZA 200707773 A	27-05-2009
			WO 03074786	A
DE 10209448 A1	18-09-2003			
WO 03087472	A	23-10-2003	AT 397125 T	15-06-2008
			AU 2003218571 A1	27-10-2003
			BR 0308778 A	11-01-2005
			CA 2479533 A1	23-10-2003
			EP 1492923 A1	05-01-2005
			PT 1492923 E	12-06-2008
			RU 2311507 C2	27-11-2007
			UA 80701 C2	25-10-2007
GB 1505641	A	30-03-1978	AT 350373 B	25-05-1979
			CH 613242 A5	14-09-1979
			DE 2516097 A1	06-11-1975
			FI 751174 A	20-10-1975
			FR 2268108 A1	14-11-1975
			IT 1037443 B	10-11-1979
			SE 422342 B	01-03-1982
			SE 7504542 A	20-10-1975
WO 2009004080	A	08-01-2009	CN 101397766 A	01-04-2009
GB 2085492	A	28-04-1982	AU 531334 B2	18-08-1983
			AU 7424881 A	15-07-1982
			CA 1168910 A1	12-06-1984
			DE 3132841 A1	03-06-1982
			FI 812448 A	23-04-1982
			FR 2492426 A1	23-04-1982
			SE 457269 B	12-12-1988
			SE 8104734 A	23-04-1982
			US 4445970 A	01-05-1984

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/058160

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. D21H17/69 D21H17/67 C09C1/02 D21H17/00 D21H17/36
D21H17/37 D21H17/45 D21H17/68

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
D21H C09C

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	WO 2006/086710 A (HERCULES INC [US]; GELMAN ROBERT A [US]; RANSON BRIAN WATSON [US]) 17. August 2006 (2006-08-17)	1-3,8
Y	Ansprüche 1,6,7,14,19-22,28 Absätze [0038] - [0044], [0069]	1,7
X	WO 03/074786 A (BASF AG [DE]; ESSER ANTON [DE]; LORZ RUDOLF [DE]; BLUM RAINER [DE]; BE) 12. September 2003 (2003-09-12)	1-6,8
Y	in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,2,6,8 Seite 5, Zeile 25 - Zeile 32	7
Y	WO 03/087472 A (PULP PAPER RES INST [CA]; LALEG MAKHLOUF [CA]) 23. Oktober 2003 (2003-10-23)	1
	----- -/-	

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

23. September 2009

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/10/2009

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Ponsaud, Philippe

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/058160

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	GB 1 505 641 A (GRACE W R & CO) 30. März 1978 (1978-03-30) Ansprüche 1,3 Seite 2, Zeile 17 - Zeile 30 -----	1
P,X	WO 2009/004080 A (BASF SE [DE]; ESSER ANTON [DE]; HAEHNLE HANS-JOACHIM [DE]; SCHROEDER M) 8. Januar 2009 (2009-01-08) Ansprüche 1,3-8; Beispiele 1a,1b Seite 8, Zeile 1 - Zeile 3 -----	1-8
A	GB 2 085 492 A (PENNTECH PAPERS INC) 28. April 1982 (1982-04-28) Ansprüche 1-23 -----	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/058160

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument.	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2006086710 A	17-08-2006	AU 2006213639 A1	17-08-2006
		BR PI0607488 A2	08-09-2009
		CA 2597406 A1	17-08-2006
		CN 101155961 A	02-04-2008
		EP 1846615 A1	24-10-2007
		JP 2008530386 T	07-08-2008
		KR 20070112162 A	22-11-2007
		US 2006183816 A1	17-08-2006
		ZA 200707773 A	27-05-2009
WO 03074786 A	12-09-2003	AU 2003215608 A1	16-09-2003
		DE 10209448 A1	18-09-2003
WO 03087472 A	23-10-2003	AT 397125 T	15-06-2008
		AU 2003218571 A1	27-10-2003
		BR 0308778 A	11-01-2005
		CA 2479533 A1	23-10-2003
		EP 1492923 A1	05-01-2005
		PT 1492923 E	12-06-2008
		RU 2311507 C2	27-11-2007
		UA 80701 C2	25-10-2007
GB 1505641 A	30-03-1978	AT 350373 B	25-05-1979
		CH 613242 A5	14-09-1979
		DE 2516097 A1	06-11-1975
		FI 751174 A	20-10-1975
		FR 2268108 A1	14-11-1975
		IT 1037443 B	10-11-1979
		SE 422342 B	01-03-1982
		SE 7504542 A	20-10-1975
WO 2009004080 A	08-01-2009	CN 101397766 A	01-04-2009
GB 2085492 A	28-04-1982	AU 531334 B2	18-08-1983
		AU 7424881 A	15-07-1982
		CA 1168910 A1	12-06-1984
		DE 3132841 A1	03-06-1982
		FI 812448 A	23-04-1982
		FR 2492426 A1	23-04-1982
		SE 457269 B	12-12-1988
		SE 8104734 A	23-04-1982
		US 4445970 A	01-05-1984