

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

(19) Weltorganisation für geistiges  
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum  
13. Dezember 2012 (13.12.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2012/168398 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
*D21H 17/69* (2006.01) *C09C 3/10* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/060847
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
8. Juni 2012 (08.06.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
11169447.7 10. Juni 2011 (10.06.2011) 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):** **BLUM, Rainer** [DE/DE]; Lissaer Weg 10, 68307 Mannheim (DE).  
**SKUPIN, Gabriel** [DE/DE]; Schwerdstr.46, 67346 Speyer (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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, 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)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)



**WO 2012/168398 A1**

(54) **Title:** POWDER COMPOSITION AND USE THEREOF FOR PRODUCING PAPER

(54) **Bezeichnung :** PULVERZUSAMMENSETZUNG UND DEREN VERWENDUNG FÜR DIE PAPIERHERSTELLUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to powder compositions, the particles thereof having at least one inorganic pigment, characterised in that at least one biodegradable polyester polymer and/or polyalkylene carbonate polymer is arranged on the pigment surface. The invention also relates to a method for producing said powder compositions and to the use thereof as an additive in the production of paper, cardboard and paperboard.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft Pulverzusammensetzungen, deren Partikel wenigstens ein anorganisches Pigment umfassen, dadurch gekennzeichnet, dass auf der Pigmentoberfläche wenigstens ein biologisch abbaubares Polyesterpolymer und/oder Polyalkylencarbonatpolymer angeordnet ist, ein Verfahren zur Herstellung dieser Pulverzusammensetzungen und deren Verwendung als Zusatz bei der Herstellung von Papier, Karton und Pappe.

## Pulverzusammensetzung und deren Verwendung für die Papierherstellung

## Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Pulverzusammensetzungen, deren Partikel wenigstens ein anorganisches Pigment umfassen, auf dessen Oberfläche wenigstens ein biologisch abbaubares Polyesterpolymer und/oder Polyalkylencarbonatpolymer angeordnet ist, ein Verfahren zur Herstellung dieser Pulverzusammensetzungen und deren Verwendung als Zusatz bei der Herstellung von Papier, Karton und Pappe.
- 10 In den letzten Jahren hat es vielfältige Entwicklungen gegeben, den Füllstoffgehalt von Papieren zu erhöhen. Füllstoffhaltige Papiere ermöglichen eine Reduzierung des Faserstoffanteils und führen damit zu einer Reduzierung der Herstellkosten. Ferner haben sie den Vorteil leichter zu trocknen, was den Papierherstellungsprozess wirtschaftlicher gestalten lässt.
- 15 Die Erhöhung des Füllstoffgehaltes im Papier führt jedoch auf der anderen Seite zu veränderten Papiereigenschaften wie erniedrigte Festigkeiten. Daher wurden verschiedene Entwicklungen zur Modifizierung von Füllstoff durchgeführt.
- 20 Den meisten dieser Entwicklungen ist dabei gemeinsam, dass eine wässrige Aufschlämmung eines Füllstoffes mit einer Polymerlösung oder Polymerdispersion versetzt wird. Letztlich beruht der modifizierte Füllstoff auf rein physikalischen Wechselwirkungen. Die durch die Modifizierung erhaltenen Füllstoffteilchen liegen meist als Mischungen vor.
- 25 So ist aus der WO 92/14881 die Behandlung einer wässrigen Füllstoffdispersion mit einer Kombination aus wasserlöslichen kationischen und anionischen Verfestigern für Papier, wie Polyethylenimin, Polymerisate von N-Vinylformamid und Copolymerisate aus Acrylamid und Acrylsäure bekannt.
- 30 Aus der DE-A 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 die Einsatzmengen so gewählt werden, dass die erhaltenen beschichteten Teilchen ein Zetapotential von im wesentlichen von 0 aufweisen.
- 35 Aus der DE-A 102 09 448 sind wässrige Füllstoffsuspensionen bekannt, die man durch Behandeln von wässrige Füllstoffsuspensionen mit mindestens einem Bindemittel für Papierstreichfarben durch Rühren oder durch Einwirkung von Scherkräften erhält.
- 40 Die WO 2006/128814 sowie die US 2007/0266898 lehren Polymer-Pigment-Hybride für die Papierherstellung, die durch Vermahlen einer wässrigen Anschlämmung von anorganischen Pigment in Gegenwart eines Bindemittels vorzugsweise einer Styrol-Acrylat-Disperison erhalten werden.

Die EP 792309 lehrt biologisch abbaubare Polymere und die EP 792309 vernetzte biologisch abbaubare Polymere.

5 Papierprodukte, die mit biologisch abbaubaren Polymer(mischungen) ein- bis mehrfach beschichtet sind, sind aus der WO 2010/034712 bekannt.

10 Die PCT/EP 2010/066079 lehrt ein Verfahren zur Leimung von Papier, in dem als polymeres Leimungsmittel biologisch abbaubare Polymere eingesetzt werden. Diese eignen sich sowohl als Masse- als auch als Oberflächenleimungsmittel.

15 Der vorliegenden Erfindung lag ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Karton und Pappe mit hohem Füllstoffgehalt als Aufgabe zugrunde, dass trotz des Füllstoffgehaltes Papierprodukte mit einer verbesserten Festigkeit und/oder Bedruckbarkeit bei gleicher oder verbesserter Effizienz der Papiermaschine führt.

20 Demgemäß wurde eine Pulverzusammensetzung gefunden, deren Partikel wenigstens ein anorganisches Pigment umfassen, wobei auf der Pigmentoberfläche wenigstens ein biologisch abbaubares Polyesterpolymer und/oder Polyalkylencarbonatpolymer angeordnet ist. Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung dieser Pulverzusammensetzung und deren Verwendung als Zusatz bei der Herstellung von Papier, Karton und Pappe sowie ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Karton und Pappe unter Einsatz dieser Pulverzusammensetzungen gefunden.

25 Das Merkmal "biologisch abbaubar" ist im Sinne der vorliegenden Erfindung dann für einen Stoff oder ein Stoffgemisch erfüllt, wenn dieser Stoff oder das Stoffgemisch entsprechend DIN EN 13432, Kapitel A.2 einen prozentualen Grad des biologischen Abbaus von mindestens 90 % einer geeigneten Referenzsubstanz (z.B. mikokristalline Cellulose) aufweist.

30 Im Allgemeinen führt die biologische Abbaubarkeit dazu, dass die Polymere und Polymermischungen (im Folgenden auch abgekürzt Polymer(mischungen) genannt) in einer angemessenen und nachweisbaren Zeitspanne zerfallen. Der Abbau kann enzymatisch, hydrolytisch, oxidativ und/oder durch Einwirkung elektromagnetischer Strahlung, beispielsweise UV-Strahlung, erfolgen und meist zum überwiegenden Teil durch die Einwirkung von Mikroorganismen wie Bakterien, Hefen, Pilzen und Algen bewirkt werden. Die biologische Abbaubarkeit lässt sich beispielsweise dadurch quantifizieren, dass Polymer(mischungen) mit Kompost gemischt und für eine bestimmte Zeit gelagert werden. Beispielsweise wird gemäß DIN EN 13432 CO<sub>2</sub>-freie Luft durch gereiften Kompost während des Kompostierens strömen gelassen und dieser behandelte Kompost einem definierten Temperaturprogramm unterworfen. Hierbei wird die biologische Abbaubarkeit über das Verhältnis der Netto-CO<sub>2</sub>-Freisetzung der Probe (nach Abzug der CO<sub>2</sub>-Freisetzung durch den Kompost ohne Probe) zur maximalen CO<sub>2</sub>-Freisetzung der Probe  
40 (berechnet aus dem Kohlenstoffgehalt der Probe) als prozentualer Grad des biologischen Abbaus definiert. Biologisch abbaubare Polymer(mischungen) zeigen in der Regel schon nach

wenigen Tagen der Kompostierung deutliche Abbauerscheinungen wie Pilzbewuchs, Riss- und Lochbildung.

5 Andere Methoden zur Bestimmung der Bioabbaubarkeit werden beispielsweise in ASTM D 5338 und ASTM D 6400-4 beschrieben.

10 Biologisch abbaubare Polymere sind dem Fachmann bereits bekannt und u.a. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (online-Version 2009), Polymers, Biodegradable, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KG, Weinheim, 2009, Seiten 131 offenbart. Insbesondere fallen unter den Begriff der biologisch abbaubaren Polyesterpolymer im Sinne der vorliegenden Erfindung biologisch abbaubare, aliphatisch-aromatische Polyester wie in der WO 2010/034712 beschrieben.

15 Unter biologisch abbaubaren Polyesterpolymeren sind bevorzugt aliphatische Polyester oder aliphatisch-aromatische (teilaromatische) Polyester auf Basis von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Dihydroxyverbindungen zu verstehen.

20 Die Pigment/Polymer-Anordnung umfasst sowohl Pigmente mit Polymerumhüllung als auch Pigmentpartikel mit anteiliger Polymerumhüllung. Außerdem sind Agglomerate von weniger als 1000 Pigmentpartikeln mit anteiliger oder vollständiger Polymerumhüllung umfasst. Bei Pigmentpartikeln mit Polymeranteilen und Agglomeraten mit Pigment- und Polymeranteilen kann das Verhältnis der Polymermasse zu Pigmentmasse im Bereich von 0,001 und weniger bis 10 und mehr variieren. Bevorzugt ist der Bereich von 0,01 bis 1.

25 Auf der Pigmentoberfläche ist bevorzugt wenigstens ein Polymer angeordnet, ausgewählt unter Polyalkylencarbonaten und aliphatischen oder aliphatisch-aromatischen (teilaromatische) Polyester auf Basis von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Dihydroxyverbindungen. Diese Polymere können einzeln oder in ihren Mischungen vorliegen.

30 Bevorzugt ist das biologisch abbaubare Polyesterpolymer und/oder Polyalkylencarbonatpolymer wasserunlöslich.

35 Prinzipiell kommen für die Herstellung der biologisch abbaubaren Polyester-mischungen alle Polyester auf Basis von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Dihydroxyverbindung, sogenannte teilaromatische Polyester oder aliphatische Polyester aus aliphatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diolen oder aus aliphatischen Hydroxycarbonsäuren in Betracht. Gemeinsam ist diesen Polyestern, dass sie biologisch abbaubar nach DIN EN 13432 sind. Selbstverständlich sind auch Mischungen mehrerer solcher Polyester geeignet.

40 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird wenigstens ein aliphatisch-aromatisches Polyesterpolymer eingesetzt.

Aliphatisch-aromatische Polyester sind Polyester auf Basis von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Dihydroxyverbindung, sogenannte teilaromatische Polyester. Erfindungsgemäß sollen hierunter auch Polyesterderivate verstanden werden wie Polyetherester, Polyesteramide oder Polyetheresteramide und Polyesterurethane (siehe EP Anm. Nr. 5 10171237.0). Zu den geeigneten teilaromatischen Polyestern gehören lineare nicht kettenverlängerte Polyester (WO 92/09654). Bevorzugt werden kettenverlängerte und/oder verzweigte teilaromatische Polyester. Letztere sind aus der WO 96/15173 bis 15176, 21689 bis 21692, 25446, 25448 oder der WO 98/12242, bekannt, auf die ausdrücklich Bezug genommen wird. 10 Mischungen unterschiedlicher teilaromatischer Polyester kommen ebenso in Betracht. Interessante jüngere Entwicklungen basieren auf nachwachsenden Rohstoffen (siehe WO-A 2006/097353, WO-A 2006/097354 sowie WO 2010/034710). Insbesondere sind unter teilaromatischen Polyestern Produkte wie Ecoflex® (BASF SE) und Eastar® Bio, Origo-Bi® (Novamont) zu verstehen.

15 Zu den besonders bevorzugten teilaromatischen Polyestern zählen Polyester, die als wesentliche Komponenten

A) eine Säurekomponente aus

20 a1) 30 bis 99 mol-% mindestens einer aliphatischen Dicarbonsäure oder deren esterbildende Derivate oder Mischungen davon

a2) 1 bis 70 mol-% mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure oder deren esterbildendem Derivat oder Mischungen davon und

25

B) mindestens einer Diolkomponente ausgewählt unter C<sub>2</sub>-bis C<sub>12</sub>-Alkandiolen

und

30 C) mindestens einer Komponente ausgewählt unter

c1) einer Verbindung mit mindestens drei zur Esterbildung befähigten Gruppen,

c2) eines Di- oder Polyisocyanates,

35

c3) eines Di- oder Polyepoxids.

Als aliphatische Dicarbonsäuren und deren esterbildende Derivate (a1) kommen im Allgemeinen solche mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht. Sie können sowohl linear als auch verzweigt sein. Prinzipiell können jedoch auch Dicarbonsäuren mit einer größeren Anzahl an Kohlenstoffatomen, beispielsweise mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen, eingesetzt werden.

Beispielhaft zu nennen sind: Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, 2-Methylbernsteinsäure, Glutarsäure, 2-Methylglutarsäure, 3-Methylglutarsäure,  $\alpha$ -Ketoglutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Brassylsäure, Fumarsäure, 2,2-Dimethylglutarsäure, Suberinsäure (Korksäure), Diglykolsäure, Oxalessigsäure, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Itaconsäure und Maleinsäure. Dabei können die Dicarbonsäuren oder deren esterbildenden Derivate, einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt werden.

10 Bevorzugt werden Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Brassylsäure oder deren jeweilige esterbildenden Derivate oder Mischungen davon eingesetzt. Besonders bevorzugt wird Bernsteinsäure, Adipinsäure oder Sebacinsäure oder deren jeweilige esterbildenden Derivate oder Mischungen davon eingesetzt. Bernsteinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure und Brassylsäure haben zudem den Vorteil, dass sie aus nachwachsenden Rohstoffen zugänglich sind.

15 Bevorzugt sind die folgenden aliphatisch-aromatischen Polyester: Polybutylenazealat-co-Butylenterephthalat (PBAzeT), Polybutylenbrassylat-co-butylenterephthalat (PBBrasT) und insbesondere bevorzugt: Polybutylenadipatterephthalat (PBAT), Polybutylensebacatterephthalat (PBSeT) oder Polybutylensuccinatterephthalat (PBST).

20 Die aromatischen Dicarbonsäuren oder deren esterbildende Derivate (a2) können einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird Terephthalsäure oder deren esterbildende Derivate wie Dimethylterephthalat, verwendet.

25 Im Allgemeinen werden die Dirole (B) unter verzweigten oder linearen Alkandiolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder Cycloalkandiolen mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen ausgewählt.

30 Beispiele geeigneter Alkandiole sind Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2,4-Dimethyl-2-ethylhexan-1,3-diol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2-Ethyl-2-butyl-1,3-propandiol, 2-Ethyl-2-isobutyl-1,3-propandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexandiol, insbesondere Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (Neopentylglykol); Cyclopentandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-Cyclohexandimethanol, 1,3-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandimethanol oder 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-

35 cyclobutandiol. Besonders bevorzugt sind 1,4-Butandiol, insbesondere in Kombination mit Adipinsäure als Komponente a1) und 1,3-Propandiol, insbesondere in Kombination mit Sebacinsäure als Komponente a1). 1,3-Propandiol hat zudem den Vorteil, dass es als nachwachsender Rohstoff zugänglich ist. Es können auch Mischungen unterschiedlicher Alkandiole verwendet werden.

40 Die bevorzugten teilaromatischen Polyester sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht ( $M_n$ ) im Bereich von 1000 bis 100000, insbesondere im Bereich von 9000 bis 75000 g/mol, be-

vorzugt im Bereich von 10000 bis 50000 g/mol und einem Schmelzpunkt im Bereich von 60 bis 170°C, bevorzugt im Bereich von 80 bis 150°C.

5 Unter Polyestern aus aliphatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diolen werden Polyester aus aliphatischen Diolen und aliphatischen Dicarbonsäuren wie Polybutylensuccinat (PBS), Polybutylenadipat (PBA), Polybutylensuccinatadipat (PBSA), Polybutylensuccinatsebocat (PBSSe), Polybutylensebacat (PBSe) verstanden. Die aliphatischen Polyester werden beispielsweise von den Firmen Showa Highpolymers unter dem Namen Bionolle und von Mitsubishi unter dem Namen GSPla vermarktet. Neuere Entwicklungen sind in der WO 2010/034711  
10 beschrieben.

Die biologisch abbaubaren Polyester können neben oder an Stelle der zuvor erwähnten aliphatischen und aliphatisch/aromatischen Polyestern noch weitere Polyester wie beispielsweise Polymilchsäure, Polybutylensuccinate, Polybutylensuccinate-co-adipate, Polyhydroxyalkanoate,  
15 Polyesteramide, Polyalkylencarbonat, Polycaprolacton enthalten. Als Polyester auf Basis von aliphatischen Hydroxycarbonsäuren sind insbesondere Polymilchsäure und Polycaprolacton und Polyhydroxyalkanoate zu nennen. Bevorzugte Komponenten in den Polymermischungen oder auch als Reinkomponenten sind Polymilchsäure (PLA), Polybutylensuccinate, Polybutylensuccinate-co-adipate und Polyhydroxyalkanoate, und hier insbesondere Polyhydroxybutyrat  
20 (PHB) und Polyhydroxybutyrate co-hydroxyvalerat (PHBV) und Polyhydroxybutyrate-co-hydroxyhexanoate (PHBH)

Polymilchsäure mit dem folgenden Eigenschaftsprofil wird bevorzugt eingesetzt:  
einer Schmelzvolumenrate (MVR bei 190° C und 2,16 kg nach ISO 1133 von 0,5 – vorzugsweise 2 - bis 30 insbesondere 9 ml/10 Minuten  
25 einem Schmelzpunkt unter 240° C;  
einem Glaspunkt (Tg) größer 55°C  
einem Wassergehalt von kleiner 1000 ppm  
einem Monomeren-Restgehalt (Lactid) von kleiner 0,3%.  
30 einem Molekulargewicht von größer 80 000 Dalton.

Bevorzugte Polymilchsäuren sind beispielsweise NatureWorks® 6201D, 6202 D, 6251 D, 3051 D und insbesondere 3251 D, 4032 D, 4043 D oder 4044 D (Polymilchsäure der Fa. NatureWorks).  
35

Unter Polyhydroxyalkanoaten werden in erster Linie Poly-4-hydroxybutyrate und Poly-3-hydroxybutyrate verstanden, weiterhin sind Copolyester der vorgenannten Hydroxybutyrate mit 3-Hydroxyvaleraten (P(3HB)-co-P(3HV)) oder 3-Hydroxyhexanoat umfasst. Poly-3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate (P(3HB)-co-P(4HB)) sind insbesondere von der Fa. Metabolix bekannt. Sie werden unter dem Handelsnamen Mirel® vertrieben. Poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate (P(3HB)-co-P(3HH)) sind von der Fa. P&G oder Kane-  
40

ka bekannt. Poly-3-hydroxybutyrate werden beispielsweise von der Fa. PHB Industrial unter dem Markennamen Biocycle® und von der Fa. Tianan unter dem Namen Enmat® vertrieben.

Die Polyhydroxyalkanoate weisen in der Regel ein Molekulargewicht  $M_w$  von 100.000 bis  
5 1.000.000 und vorzugsweise von 300.000 bis 600.000 auf.

Polycaprolacton wird beispielsweise von der Fa. Daicel unter dem Produktnamen Placcel®  
vermarktet.

10 Bevorzugte Polyesteremischungen von teilaromatischen Polyestern und Polymilchsäure oder  
Polyhydroxyalkanoaten sind in der EP 1656 423, EP 1838784, WO 2005/063886, WO  
2006/057353, WO 2006/057354, WO 2010/034710 und WO 2010/034712 beschrieben.

15 Unter Polyalkylencarbonaten werden in erster Linie Polyethylencarbonat (siehe EP-A 1264860),  
erhältlich durch Copolymerisation von Ethylenoxid und Kohlendioxid und insbesondere Po-  
lypropylencarbonat (siehe beispielsweise WO 2007/125039), erhältlich durch Copolymerisation  
von Propylenoxid und Kohlendioxid verstanden.

Die Polyalkylencarbonat-Kette kann sowohl Ether- als auch Carbonatgruppen enthalten. Der  
20 Anteil an Carbonatgruppen im Polymer ist abhängig von den Reaktionsbedingungen wie insbe-  
sondere dem verwendeten Katalysator. In den bevorzugten Polyalkylencarbonaten sind mehr  
als 85 und bevorzugt mehr als 90 % aller Verküpfungen Carbonat-Gruppen. Geeignete Zink-  
und Kobalt-Katalysatoren sind in US 4789727 und US 7304172 beschrieben. Polypropylencar-  
bonat kann weiterhin analog Soga et al., Polymer Journal, 1981, 13, 407-10 hergestellt werden.  
25 Das Polymer ist auch kommerziell erhältlich und wird beispielsweise von Empower Materials  
Inc. oder Aldrich im Markt angeboten.

Bei der Aufarbeitung der Polyalkylencarbonate ist es besonders wichtig, den Katalysator mög-  
lichst quantitativ zu entfernen. Hierzu wird in der Regel die Reaktionsmischung mit einem pola-  
30 ren aprotischen Lösungsmittel wie beispielsweise einem Carbonsäureester (insbesondere Es-  
sigsäureethylester), einem Keton (insbesondere Aceton), einem Ether (insbesondere Tetra-  
hydrofuran) auf das 2 bis 10 fache Volumen verdünnt. Anschließend wird mit einer Säure wie  
Essigsäure und/oder einem Säureanhydrid wie Essigsäureanhydrid versetzt und mehrere Stun-  
den bei leicht erhöhter Temperatur gerührt. Die organische Phase wird gewaschen und ge-  
35 trennt. Das Lösungsmittel wird vorzugsweise im Vakuum abdestilliert und der Rückstand ge-  
trocknet.

Das Molekulargewicht  $M_n$  der nach den obengenannten Verfahren hergestellten Polypropylen-  
carbonate beträgt in der Regel 70.000 bis 90.000 Da. Das Molekulargewicht  $M_w$  liegt üblicher-  
weise bei 250.000 bis 400.000 Da. Das Verhältnis der Ether- zu Carbonat-Gruppen im Polymer  
40 beträgt 5:100 bis 90:100. Zur Verbesserung der Anwendungseigenschaften kann es von Vorteil  
sein, die Polyalkylencarbonate mit MSA, Essigsäureanhydrid, Di- oder Polyisocyanaten, Di-  
oder Polyoxazoline oder -oxazine oder Di- oder Polyepoxiden zu behandeln. Polypropylencar-

bonate mit einem Molekulargewicht  $M_n$  von 30.000 bis 5.000.000, bevorzugt 35.000 bis 250.000 und insbesondere bevorzugt von 40.000 bis 150.000 Da lassen sich auf diese Weise herstellen. Polypropylencarbonate mit einem  $M_n$  von unter 25000 Da weisen eine niedrige Glasktemperatur von unter 25 °C auf. Sie sind daher für Oberflächenanwendungen (z.B. Coating) mit den genannten Pigmenten nur eingeschränkt geeignet. Die Polydispersität (Verhältnis von Gewichtsmittel ( $M_w$ ) zu Zahlenmittel ( $M_n$ )) liegt in der Regel zwischen 1 und 80 und vorzugsweise zwischen 2 und 10. Die verwendeten Polypropylencarbonate können bis zu 1% Carbamat- und Harnstoff-Gruppen enthalten.

10 Als Kettenverlängerer für die Polyalkylencarbonate werden insbesondere MSA, Essigsäureanhydrid, Di- oder Polyisocyanaten, Di- oder Polyoxazoline oder -oxazine oder Di- oder Polyepoxiden eingesetzt. Beispiele für Isocyanate sind Toluylen-2,4-diisocyanat, Toluylen-2,6-diisocyanat, 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat oder Xylylen-diisocyanat und insbesondere 1,6-Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat oder Methylen-bis(4-isocyanatocyclo-hexan), verstanden. Besonders bevorzugte aliphatische Diisocyanate sind Isophorondiisocyanat und insbesondere 1,6-Hexamethylendiisocyanat. Als Bisoxazoline seien 2,2'-Bis(2-oxazolin), Bis(2-oxazolinyl)methan, 1,2-Bis(2-oxazolinyl)ethan, 1,3-Bis(2-oxazolinyl)propan oder 1,4-Bis(2-oxazolinyl)butan, insbesondere 1,4-Bis(2-oxazolinyl)benzol, 20 1,2-Bis(2-oxazolinyl)benzol oder 1,3-Bis(2-oxazolinyl)benzol genannt. Die Kettenverlängerer werden vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 5, bevorzugt 0,05 bis 2, besonders bevorzugt 0,08 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Polymermenge eingesetzt.

Ferner ist es möglich dem biologisch abbaubarem Polyesterpolymer und/oder Polyalkylencarbonatpolymer Additive zuzugeben. Als Additive kommen die in der Kunststofftechnik typischen Nukleierungsmittel wie Polybutylenterephthalat (PBT) bei Copolyestern des PBT (z.B. PBAT, PBTSeT, PBST), Polybutylensuccinat bei Polymilchsäure; Gleit- und Trennmittel wie Stearate (insbesondere Zink-, Zinn-, und Calciumstearat); Weichmacher (Plastifizierer) wie beispielsweise Zitronensäureester (insbesondere Tributylcitrat und Acetyl-tributylcitrat), Glycerinsäureester 30 wie Triacetyl-glycerin oder Ethylenglykolderivate; Tenside wie Polysorbate, Palmitate oder Laurate; Wachse wie Caraubawachs, Candelillawachs, Bienenwachs oder Bienenwachsester, Jojobaöl, Japanwachs, Walrat, Wollwachs; UV-Absorbers (z.B. Hydrochinone); UV-Stabilisatoren; Antifog-Mittel (z.B. Polysorbate) oder Farbstoffe infrage. Die Additive werden in Konzentrationen von 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% bezogen auf das biologisch abbaubare Polyesterpolymer, und/oder Polyalkylencarbonatpolymer eingesetzt. Weichmacher können in 35 0,1 bis 30 Gew.-% (bevorzugt: 0,1 bis 10 Gew.-%) bezogen auf das biologisch abbaubare Polyesterpolymer, und/oder Polyalkylencarbonatpolymer enthalten sein.

Als anorganische Pigmente kommen alle üblicherweise in der Papierindustrie einsetzbaren 40 Pigmente auf Basis von Metalloxiden, Silikaten und/oder Carbonaten insbesondere von Pigmenten aus der Gruppe bestehend aus Calciumcarbonat, das in Form von gemahlener (GCC) Kalk, Kreide, Marmor oder präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) eingesetzt werden kann, Tal-

kum, Kaolin, Bentonit, Satinweiß, Calciumsulfat, Bariumsulfat und Titandioxid infrage. Man kann auch Mischungen aus zwei oder mehreren Pigmenten einsetzen.

5 Erfindungsgemäß werden anorganische Pigmente mit einer mittleren Teilchengröße (Z-Mittel)  $\leq 10 \mu\text{m}$ , bevorzugt von 0,1 bis 5  $\mu\text{m}$ , insbesondere von bis 0,1 bis 4  $\mu\text{m}$  eingesetzt.

10 Die Bestimmung der mittleren Teilchengröße (Z-Mittel) der anorganischen Pigmente sowie der Teilchen der Pulverzusammensetzung erfolgt im Rahmen dieser Schrift generell nach der Methode der quasielastischen Lichtstreuung (DIN-ISO 13320-1) beispielsweise mit einem Mastersizer 2000 der Fa. Malvern Instruments Ltd..

15 Erfindungsgemäß sind auf der Oberfläche der anorganischen Pigmente biologisch abbaubare Polyesterpolymere und/oder Polyalkylencarbonatpolymere angeordnet. Je nach Menge an Polymer handelt es sich um eine punktuelle Anordnung des Polymers, um Polymerbereiche auf der Oberfläche bis hin zu einer gleichmäßigen Anordnung des Polymers, die einer Schicht oder Hülle ähnelt. Es kann sich bei den Partikeln sowohl um Einzelpartikel handeln wie auch um miteinander verbundene Einzelpartikel, sogenannte Agglomerate, die vermutlich durch das biologisch abbaubare Polymer miteinander verbunden sind.

20 In der Regel beträgt der Anteil des biologisch abbaubaren Polymers 0,1 bis 100 Gew.-% bezogen auf das anorganische Pigment. Bevorzugt beträgt der Anteil Polymer 0,25 bis 7 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der anorganischen Pigmente.

25 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pulverzusammensetzung wird auf die Oberfläche des anorganischen Pigments das biologisch abbaubare Polyesterpolymer und/oder Polyalkylencarbonatpolymer aufgebracht.

30 Dies geschieht vorzugsweise indem man das anorganische Pigment mit einer Lösung des biologisch abbaubaren Polyesterpolymers und/oder Polyalkylencarbonatpolymers behandelt und anschließend das Lösungsmittel entfernt.

35 Unter Lösungsmittel für das biologisch abbaubare Polyesterpolymer und/oder Polyalkylencarbonatpolymer sind Verdünnungsmittel zu verstehen, die mindestens 1 g des Polymers pro 100 g Lösungsmittel zu lösen vermögen. Bevorzugte Lösungsmittel sind für Polyesterpolymere: Chlorierte Kohlenwasserstoffe, Hexafluorisopropanol bei Raumtemperatur (23 °C) und eine Mischung aus Toluol und Tetrahydrofuran bei ca. 60 °C.

40 Polyesteramide und Polyalkylencarbonate können je nach Zusammensetzung in Toluol oder Tetrahydrofuran, oder in Ethanol oder Isopropanol, oder in Alkylacetaten wie Ethylacetat oder in halogenierten Kohlenwasserstoffen gelöst werden.

In der Regel wird das biologisch abbaubare Polymer zu 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 5 Gew.-% bezogen auf den Pigmentanteil (Füllstoffanteil) eingesetzt.

Bevorzugt erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäßen Pulverzusammensetzung, durch

- 5 a) Behandeln von anorganischem Pigment mit einer Lösung eines Polyesterpolymers und/oder Polyalkylencarbonatpolymers und
- b) Sprühtrocknung der nach a) erhaltene Mischung

10 Weiterhin ist es möglich sowohl das anorganische Pigment als Feststoff und in einem Sprühbeschichter mit einer Lösung des biologisch abbaubaren Polyesterpolymers und/oder Polyalkylencarbonatpolymers zu beschichten.

Bevorzugt erfolgt das Versprühen der nach a) erhaltenen Mischung (Pigmentdispersion) im Warmluftstrom mittels Einstoffdüsen. Die Tröpfchengröße bei Austritt wird so gewählt, dass ein  
15 Pigmentpulver entsteht, bei dem die Pulverteilchen eine mittlere Teilchengröße (Z-Mittel) im Bereich von 1 bis 200 µm haben. Abhängig von der Viskosität der nach a) erhaltenen Pigment-suspension wählt der Fachmann den Durchmesser der Düse und den Vordruck des Stoffstroms. Je höher der Vordruck, desto kleinere Tröpfchen werden erzeugt. Üblicherweise wird die nach a) erhaltene Pigmentdispersion im Bereich von ca. 3 bar eingespeist. Vorteilhaft wird  
20 eine Einstoffdüse mit Drallerzeuger verwendet. Über die Auswahl des Drallerzeugers können Tropfengröße und Sprühwinkel zusätzlich beeinflusst werden.

Bevorzugt wird zum Versprühen eine nach a) erhaltene Pigmentdispersion (Mischung) gewählt enthaltend 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% Polyesterpolymer und/oder Polyalkylencarbonatpolymer bezogen auf das anorganische Pigment.  
25

Eine vorteilhafte Feststoffkonzentration der nach a) erhaltenen Pigmentdispersion liegt bei 10 – 40 Gew.-%. Die bevorzugt verwendete Feststoffkonzentration liegt bei 25 - 35 Gew.-%.

30 Im Allgemeinen wird so vorgegangen, dass die Eingangstemperatur des Warmluftstroms im Bereich von 100 bis 200°C, vorzugsweise 120 bis 180°C, und die Ausgangstemperatur des Warmluftstroms im Bereich von 30 bis 110°C, vorzugsweise 50 bis 90°C liegt. Die Temperatur-differenz zwischen Eingangs- und Ausgangstemperatur beträgt vorzugsweise mindestens 25 °C, und besonders bevorzugt mindestens 30 °C. Die Abscheidung der Feinteile aus dem Gas-  
35 strom erfolgt normalerweise unter Verwendung von Zyklonen oder Filterabscheidern. Dabei werden die Feinteile bevorzugt redispergiert und in den Stoffstrom zurückgeführt. Die versprühte nach a) erhaltene Pigmentdispersion und der Warmluftstrom werden vorzugsweise parallel geführt.

40 Ferner können die Pulvereigenschaften auch durch die Temperatur der Nachbehandlung, mit der das Pulver aus dem Sprühturm ausgetragen wird, beeinflusst werden. Typischerweise stellt man Temperaturbereiche von 20-30 °C, selten höher als 40 °C ein.

Gegebenenfalls setzt man zur Sprühtrocknung Sprühhilfsmittel zu, um die Sprühtrocknung zu erleichtern, oder bestimmte Pulvereigenschaften einzustellen, z.B. Staubarmut, Rieselfähigkeit oder verbesserte Redispergierbarkeit. Dem Fachmann sind eine Vielzahl von Sprühhilfsmitteln geläufig. Beispiele hierfür finden sich in DE-A 19629525, DE-A 19629526, DE-A 2214410, DE-A 2445813, EP-A 407889 oder EP-A 784449. Vorteilhafte Sprühhilfsmittel sind beispielsweise wasserlösliche Polymere vom Typ Polyvinylalkohol oder teilhydrolysierte Polyvinylacetate, Cellulosederivate wie Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Copolymere des Vinylpyrrolidons, Gelatine, bevorzugt Polyvinylalkohol und partiell hydrolysierte Polyvinylacetate sowie Methylhydroxypropylcellulose.

Die durch Sprühtrocknung erhaltenen Pulverzusammensetzungen haben eine Teilchengröße von 0,3 bis 300  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 0,3 bis 30  $\mu\text{m}$  insbesondere von 0,3 bis 10  $\mu\text{m}$ .

Die erfindungsgemäßen Pulverzusammensetzungen eignen sich vorteilhaft als Füllstoffe zur Herstellung von Papier, Karton und Pappe. Daher betrifft die vorliegende Anmeldung auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Pulverzusammensetzung als Füllstoff bei der Herstellung von füllstoffhaltigen Papieren, Karton und Pappe.

Weiterhin betrifft sie ein Verfahren zur Herstellung von füllstoffhaltigem Papier Karton und Pappe durch Zusatz der erfindungsgemäßen Pulverzusammensetzung zu einem Papierstoff und Entwässerns des Papierstoffs unter Blattbildung und Trocknung.

Bevorzugt wird die erfindungsgemäßen Pulverzusammensetzung in Form einer wässrigen Suspension - auch als Anschlammung bezeichnet - eingesetzt, die erhältlich ist, indem man die erfindungsgemäße Pulverzusammensetzung in Wasser suspendiert. Die wässrige Suspension der Pulverzusammensetzung ist durch die folgenden Verfahrensschritte erhältlich:

- a) Behandeln von anorganischem Pigment mit einer Lösung eines Polyesterpolymer und/oder Polyalkylencarbonatpolymer
- b) Sprühtrocknen der nach a) erhaltenen Mischung und
- c) Dispergieren der nach b) erhaltenen Pulverzusammensetzung in Wasser.

Die wässrigen Suspensionen der erfindungsgemäßen Pulverzusammensetzungen enthalten vorzugsweise 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%, erfindungsgemäße Pulverzusammensetzung.

Die erfindungsgemäßen Pulverzusammensetzungen werden beispielsweise durch Einbringen in Wasser zu einer wässrigen Suspension verarbeitet. Um wässrige Suspensionen der erfindungsgemäßen Pulverzusammensetzungen herzustellen, ist es möglich ein anionisches Dispergiermittel zu verwenden, z.B. Polyacrylsäuren mit einer mittleren Molmasse  $M_w$  von beispielsweise 1000 bis 40.000 Dalton. Falls man ein anionisches Dispergiermittel verwendet, so

setzt man davon beispielsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-% vorzugsweise 0,2 bis 0,3 Gew.-% zur Herstellung wässriger Suspensionen ein. Die in Gegenwart von anionischen Dispergiernitteln in Wasser dispergierten erfindungsgemäßen Pulverzusammensetzungen sind anionisch.

5 Die wässrigen Suspensionen der erfindungsgemäßen Pulverzusammensetzung können zur Herstellung sämtlicher füllstoffhaltiger Papierqualitäten eingesetzt werden, z.B. Zeitungsdruck, SC-Papier (supercalandriertes Papier), holzfreie oder holzhaltige Schreib- und Druckpapiere. Zur Herstellung solcher Papiere verwendet man beispielsweise als Hauptrohstoffkomponenten  
10 Holzschliff, thermomechanischen Stoff (TMP), chemo-thermomechanischem Stoff (CTMP), Druckschliff (PGW) sowie Sulfit- und Sulfatzellstoff. Durch die Verwendung der wässrigen Suspensionen der erfindungsgemäßen Pulverzusammensetzung kann der Füllstoffgehalt des Papiers bei nahezu unveränderten Festigkeitseigenschaften deutlich erhöht werden. Solche Papiere weisen Festigkeitseigenschaften auf, die mit denen herkömmlicher Papiere mit niedrigem Füllstoffgehalt vergleichbar sind.

15

Die wässrigen Suspensionen der erfindungsgemäßen Pulverzusammensetzungen werden bei der Papierherstellung dem Faserstoff beigemischt, um so den Gesamtpapierstoff zu bilden. Neben den behandelten Füllstoffen und Faserstoffen kann der Gesamtstoff noch andere konventionelle Papieradditive enthalten. Konventionelle Papieradditive sind beispielsweise Leimungs-  
20 mittel, Nassfestmittel, kationische oder anionische Retentionsmittel auf Basis synthetischer Polymere sowie duale Systeme, Entwässerungsmittel, andere Trockenverfestiger, nicht erfindungsgemäß beschichtete Pigmente, Füllstoffe, optische Aufheller, Entschäumer, Biozide und Papierfarbstoffe. Diese konventionellen Papieradditive können in den üblichen Mengen eingesetzt werden.

25

Als Leimungsmittel sind Alkylketendimere (AKD), Alkenylbernsteinsäureanhydride (ASA) und Harzleim zu nennen.

Als Retentionsmittel kommen beispielsweise anionische Mikropartikel (kolloidale Kieselsäure, Bentonit), anionische Polyacrylamide, kationische Polyacrylamide, kationische Stärke, kationisches Polyethylenimin oder kationisches Polyvinylamin in Frage. Darüber hinaus sind beliebige  
30 Kombinationen davon denkbar, beispielsweise duale Systeme, die aus einem kationischen Polymer mit einem anionischen Mikropartikel oder einem anionischen Polymer mit einem kationischen Mikropartikel bestehen. Um eine hohe Füllstoffretention zu erreichen, empfiehlt sich die  
35 Zugabe von derartigen Retentionsmitteln, die beispielsweise zum Dickstoff aber auch zu dem Dünnstoff zugegeben werden können.

40

Unter Trockenverfestiger sind synthetische Trockenverfestiger wie Polyvinylamin oder natürliche Trockenverfestiger wie Stärke zu verstehen.

Die erfindungsgemäße Pulverzusammensetzung ermöglichen Papier mit einem hohem Füllstoffgehalt herzustellen. Die erfindungsgemäß in einem Verfahren zur Herstellung von Papier

und Papierprodukten eingesetzten Pulverzusammensetzungen erlauben es, Papier mit höherem Füllstoffgehalt zu produzieren. Der durch den höheren Füllstoffgehalt in der Regel bedingte Festigkeitsverlust fällt im Vergleich zu bekannten Verfahren des Standes der Technik deutlich geringer aus. Die erfindungsgemäßen Pulverzusammensetzungen führen als Füllstoff in Papier und Papierprodukten zu guten Festigkeiten. Dadurch ist eine gute Bedruckbarkeit (verbessertes Linting und Dusting) bei gleicher oder verbesserter Effizienz der Papiermaschine möglich.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Pulverzusammensetzung als Füllstoff bei der Oberflächenbeschichtung von Papieren und Papierprodukten. Vorzugsweise wird die erfindungsgemäße Pulverzusammensetzung in Form einer wässrigen Suspension eingesetzt.

Ein Gegenstand der Erfindung ist ferner auch eine Papierstreichmasse, enthaltend

- (i) eine erfindungsgemäße Pulverzusammensetzung und
- (ii) eine wässrige Bindemitteldispersion

und optional weitere Zusatzstoffe.

Papierstreichmassen enthalten neben Wasser im allgemeinen Pigmente, Bindemittel und Hilfsmittel zur Einstellung der erforderlichen rheologischen Eigenschaften, z. B. Verdicker. Die Pigmente sind üblicherweise in Wasser dispergiert. Die Papierstreichmasse enthält Pigmente in einer Menge von vorzugsweise mindestens 80 Gew.-%, z.B. 80 bis 95 Gew.-% oder 80 bis 90 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt. Als Pigment kann ausschließlich die erfindungsgemäße Pulverzusammensetzung eingesetzt werden. Es ist jedoch auch möglich, einen Teil der Gesamtpigmentmenge durch herkömmliches Pigment zu ersetzen. Der Anteil der erfindungsgemäßen Pulverzusammensetzung sollte mindestens 30 Gew.-% bezogen auf die Gesamtpigmentmenge betragen.

Als herkömmliche Pigment in betracht kommen insbesondere Weißpigmente. Geeignete Pigmente sind beispielsweise Metallsalzpigmente wie z.B. Calciumsulfat, Calciumaluminatsulfat, Bariumsulfat, Magnesiumcarbonat und Calciumcarbonat, wovon Carbonatpigmente, insbesondere Calciumcarbonat bevorzugt sind. Das Calciumcarbonat kann gemahlenes Calciumcarbonat (GCC, natural ground calcium carbonate), ausgefälltes Calciumcarbonat (PCC, precipitated calcium carbonate), Kalk oder Kreide sein. Geeignete Calciumcarbonatpigmente sind z.B. verfügbar als Covercarb® 60, Hydrocarb® 60 oder Hydrocarb® 90 ME. Weitere Geeignete Pigmente sind z.B. Kieselsäuren, Aluminiumoxide, Aluminiumhydrat, Silikate, Titandioxid, Zinkoxid, Kaolin, Tonerde, Talkum oder Siliziumdioxid. Geeignete weitere Pigmente sind z.B. verfügbar als Capim® MP 50 (Clay), Hydragloss® 90 (Clay) oder Talcum C10.

Die Papierstreichmasse enthält mindestens ein Bindemittel. Die wichtigsten Aufgaben von Bindemitteln in Papierstreichmassen sind, die Pigmente an das Papier und die Pigmente untereinander zu verbinden und teilweise Hohlräume zwischen Pigmentpartikeln aufzufüllen. Auf 100 Gew.-Teile Pigmente (Gesamtpigment/erfindungsgemäßes Pigment) verwendet man beispiels-

weise 1 bis 50 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-Teile oder 5 bis 20 Gew.-Teile eines organischen Bindemittels (fest, d.h. ohne Wasser oder sonstige bei 21 °C, 1 bar flüssige Lösemittel).

5 Geeignete Bindemittel sind zum einen Bindemittel auf natürlicher Basis, insbesondere Bindemittel auf Stärkebasis sowie von synthetische Bindemittel, insbesondere durch Emulsionspolymerisation herstellbare Emulsionspolymerisate. Unter Bindemitteln auf Stärkebasis soll in diesem Zusammenhang jegliche native, modifizierte oder abgebaute Stärke verstanden werden. Native Stärken können aus Amylose, Amylopektin oder deren Gemischen bestehen. Bei modifizierten  
10 Stärken kann es sich um oxydierte Stärke, Stärkeester oder Stärkeether handeln. Durch Hydrolyse kann das Molgewicht der Stärke verringert werden (abgebaute Stärke). Als Abbauprodukte kommen Oligosaccharide oder Dextrine in Betracht. Bevorzugte Stärken sind Getreide-, Mais- und Kartoffelstärke. Besonders bevorzugt sind Getreide- und Maisstärke, ganz besonders bevorzugt Getreidestärke.

15

Geeignete synthetische Bindemittel sind Polymere, die durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen erhältlich sind. Als synthetische Bindemittel kommen beispielsweise Polymere in Betracht, die 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-  
20 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 aufgebaut ist.

25 Erfindungsgemäße Papierstreichmassen können zusätzlich weitere Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten, z.B. Füllstoffe, Co-Bindemittel und Verdicker zur weiteren Optimierung von Viskosität und Wasserretention, optische Aufheller, Dispergatoren, Tenside, Gleitmittel (z.B. Calciumstearat und Wachse), Neutralisationsmittel (z.B. NaOH oder Ammoniumhydroxid) zur pH-  
30 Werteinstellung, Entschäumer, Entlüftungsmittel, Konservierungsmittel (z.B. Biocide), Verlaufshilfsmittel, Farbstoffe (insbesondere lösliche Farbstoffe) etc. Als Verdicker kommen neben synthetischen Polymerisaten (z.B. vernetztes Polyacrylat), insbesondere Cellulosen, vorzugsweise Carboxymethylcellulose in Betracht. Optische Aufheller sind z.B. Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzfarbstoffe, insbesondere Stilbene.

35 Es handelt sich vorzugsweise um eine wässrige Papierstreichmasse; sie enthält Wasser insbesondere bereits durch die Zubereitungsform der Bestandteile (wässrige Polymerdispersionen, wässrige Pigment-Slurries); die gewünschte Viskosität kann durch Zugabe von weiterem Wasser eingestellt werden. Übliche Feststoffgehalte der Papierstreichmassen liegen im Bereich von 30 bis 70 Gew.-%. Der pH Wert der Papierstreichmasse wird vorzugsweise auf Werte von 6 bis  
40 10, insbesondere 7 bis 9,5 eingestellt.

Gegenstand der Erfindung ist auch mit einer erfindungsgemäßen Papierstreichmasse beschichtetes Papier, Karton und Pappe und ein Verfahren zum Streichen von Papier, Karton und Pappe, wobei

- ein die erfindungsgemäße Pulverzusammensetzung hergestellt oder zur Verfügung gestellt wird; und

- mit dieser Pulverzusammensetzung, mindestens einer Bindemitteldispersion und optionalen weiteren Hilfsstoffen eine Papierstreichmasse hergestellt wird; und die Papierstreichmasse auf mindestens eine Oberfläche von Papier, Karton und Pappe aufgebracht wird.

- 10 Die Papierstreichmasse wird vorzugsweise auf unbeschichtete Rohpapiere oder unbeschichteten Karton oder unbeschichtete Pappe aufgetragen. Die Menge beträgt im allgemeinen 1 bis 50 g, vorzugsweise 5 bis 30 g (fest, d. h. ohne Wasser oder sonstige bei 21 °C, 1 bar flüssige Lösemittel) pro Quadratmeter. Die Beschichtung kann durch übliche Auftragverfahren erfolgen, z.B. mittels Leimpresse, Filmpresse, Bladecoater, Luftbürste, Rakel, Vorhangstreichverfahren
- 15 (curtain coating) oder Spray-Coater. Je nach Pigmentsystem können die wässrigen Dispersionen der wasserlöslichen Copolymere in Papierstreichmassen für den Grundstrich und/oder für den Deckstrich verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Papierstreichmassen zeigen gute anwendungstechnische Eigenschaften. Insbesondere verbessern sie die Festigkeit der Papiere.

Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

25

1.) Analysenmethode

Die Molekulargewichte  $M_n$  und  $M_w$  der teilaromatischen Polyester wurden wie folgt bestimmt:

- 30 15 mg der teilaromatischen Polyester wurden in 10 ml Hexafluoroisopropanol (HFIP) gelöst. Jeweils 125  $\mu$ l dieser Lösung wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) analysiert. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Für die Elution wurde HFIP + 0,05 Gew.-% Trifluoroessigsäure-Ka-Salz verwendet. Die Elutionsgeschwindigkeit betrug 0,5 ml/min. Dabei wurde folgende Säulenkombination verwendet (alle Säulen hergestellt von Fa. Showa
- 35 Denko Ltd., Japan): Shodex<sup>®</sup> HFIP-800P (Durchmesser 8 mm, Länge 5 cm), Shodex<sup>®</sup> HFIP-803 (Durchmesser 8 mm, Länge 30 cm), Shodex<sup>®</sup> HFIP-803 (Durchmesser 8 mm, Länge 30 cm). Die teilaromatischen Polyester wurden mittels eines RI-Detektors (Differential-Refraktometrie) detektiert. Die Kalibrierung erfolgte mit eng verteilten Polymethylmethacrylat-Standards mit Molekulargewichten von  $M_n = 505$  bis  $M_n = 2.740.000$ . Außerhalb dieses Intervalls liegende Elutionsbereiche wurden durch Extrapolation bestimmt.
- 40

Die Bestimmung der Viskositätszahlen erfolgte nach DIN 53728 Teil 3, 3. Januar 1985, Kapillarviskosimetrie. Zum Einsatz kam eine Mikro-Ubbelohde, Typ M-II. Als Lösungsmittel wurde das Gemisch: Phenol/Dichlorbenzol im Gewichtsverhältnis 50/50 verwendet.

- 5 Die Bestimmung der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) erfolgte nach EN ISO 1133. Die Prüfbedingungen betragen 190°C, 2,16 kg. Die Aufschmelzzeit betrug 4 Minuten. Der MVR gibt die Geschwindigkeit der Extrusion eines geschmolzenen Kunststoff-Formteils durch ein Extrusionswerkzeug von festgelegter Länge und festgelegtem Durchmesser unter den vorbeschriebenen Bedingungen: Temperatur, Belastung und Lage des Kolbens. Bestimmt wird das in einer  
10 festgelegten Zeit extrudierte Volumen im Zylinder eines Extrusionsplastometers.

## 2.) Herstellung der erfindungsgemäßen Pulverzusammensetzung

- 15 Eingesetzte biologisch abbaubare Polymere:

Ecoflex F Blend C 1300, Polybutylenadipaterephthalat (PBAT), MVR (190 °C, 2,16 kg) nach EN ISO 1133 von 10,0 ml/10 min.

- 20 Ecovio FS Paper C1500, compound enthaltend ) Polybutylensebacaterephthalat (PBSeT), und Polymilchsäure (PLA) mit MVR (190°C, 2,16 kg) nach EN ISO 1133 von 20 ml/10 min. Polypropylencarbonat (PPC) mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 52000 g/mol und einem Molekulargewicht  $M_w$  von 910000 g/mol, das mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt wird.

- 25 Kationischen Polyacrylamids (Percol 540, Retentionsmittel auf Basis von Polyacrylamid, Hersteller BASF SE)

Außerdem wurde ein Calciumcarbonat „Hydrocarb OG“ der Fa. Omya mit D50 von 2,1 µm, D98 <10 µm eingesetzt.

30

Beispiel 1: Sprühtrocknung einer Suspension aus Calciumcarbonat mit Polypropylencarbonat

Zur Herstellung der Suspension wurden 3 Gew-Teile Polypropylencarbonat mit 70 Gew-Teilen Ethanol bei Raumtemperatur (23 °C) in Lösung gebracht. Anschließend wurden 27 Gew.-Teile  
35 Calciumcarbonat (Hydrocarb OG) zur Lösung hinzugefügt und im Ultraschallbad 5 Minuten homogenisiert.

- Die so erhaltene Suspension wurde mit einer Schlauchpumpe in den Sprühturm gefördert. Die zu trocknende Suspension wurde mit Stickstoff-Gas (4 m<sup>3</sup>/h, 3 bar) in einer Zweistoffdüse mit  
40 1,2 mm Durchmesser zerstäubt. Parallel wurde auf 80 °C erhitztes Stickstoff-Gas eingebracht, das die verteilten Suspensionspartikel zu Feststoffpartikeln von ca. 5 bis 20 µm trocknete. Das Trocknungsgas wurde im Eingangsbereich des Sprühtrockners tangential zugeführt. Die tro-

ckenen Produktpartikel wurden in einem Zyklon, abgetrennt, das Abgas wurde über die Bauabsaugung abgeführt. Der Zyklon wurde auf ca. 53 °C temperiert.

5 Beispiel 2 (Calciumcarbonat mit Ecovio FS Paper)

Es wurden 3 Gew. Teile Ecovio FS Paper C1500 und 70 Gew.-Teile Dichlormethan bei Raumtemperatur (23 °C) in Lösung gebracht. Anschließend wurden 27 Gew.-Teile Calciumcarbonat (Hydrocarb OG) hinzugesetzt und 5 Minuten im Ultraschallbad homogenisiert. Anschließend wurde analog Beispiel 1 sprühgetrocknet

10

Beispiel 3: Calciumcarbonat mit Ecoflex F Blend C1300

Es wurden 1,5 Gew. Teile Ecoflex F-Blend C1300 in 85 Gew.-Teilen Dichlormethan bei Raumtemperatur (23 °C) in Lösung gebracht. Anschließend wurden 13,5 Gew.-Teile Calciumcarbonat (Hydrocarb OG) zugesetzt und 5 Minuten im Ultraschallbad homogenisiert. Anschließend wurde

15 analog Beispiel 1 sprühgetrocknet.

Herstellung der wässrigen Dispersionen der erfindungsgemäßen Pulverzusammensetzungen - Beispiele D1 - D3

20 Dispersion D1

40 g der nach Beispiel 1 erhaltenen Pulverzusammensetzung wurden in einem Becherglas vorgelegt und anschließend mit 60 g Trinkwasser verdünnt. 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

Dispersion D2 und D3

Analog zur Herstellung der Dispersion D1 wurden ebenfalls 20 gew.-%ige wässrige Dispersionen von den Pulverzusammensetzungen der Beispiele 2 und 3 hergestellt.

30 Anwendungsbeispiele: Herstellung von füllstoffhaltigem Papier

Herstellung der Papierstoffsuspension (Pulpe)

Gebleichter Zellstoff (100 % Eukalyptuszellstoff) und Trinkwasser wurden bei einer Feststoffkonzentration von 4% im Laborpulper stippenfrei aufgeschlagen und anschließend bis zu einem Mahlgrad von 30 - 35 SR gemahlen. Der pH-Wert des Stoffs lag dabei im Bereich zwischen 7 und 8. Der gemahlene Stoff wurde anschließend mit Trinkwasser auf eine Feststoffkonzentration von 0,5% verdünnt (5 g/l Papierstoffkonzentration).

35

Beispiel P1 (Polypropylencarbonat)

40 Zu obiger Papierstoffsuspension wurde die 20 gew.-%ige Dispersion des Beispiels D1 dosiert, wobei auf 75 Gew.-Teile Papierstoff (fest) 25 Gew.-Teile Pulverzusammensetzung (fest) eingesetzt wurden. Anschließend wurden 0,01 Gew.-% (fest) bezogen auf Papierstoff (fest) eines

kationischen Polyacrylamids (Percol 540) eingesetzt. Daraus wurde ein Blatt gebildet, das eine Flächenmasse von 80 g/m<sup>2</sup> hat (Füllstoffgehalt 25 Gew.-%). Die Papierblätter wurden jeweils auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner nach ISO 5269/2 mit einem Blattgewicht von 80g/m<sup>2</sup> gefertigt und anschließend 7 Minuten bei 90°C getrocknet und danach mit einem Liniendruck von 300 N/cm kalandriert.

#### Beispiel P2 (Ecovio FS Paper)

Zu obiger Papierstoffsuspension wurde die die 20 gew.-%igen Dispersion des Beispiels D2 dosiert, wobei auf 80 Gew.-Teile Papierstoff (fest) 20 Gew.-Teile Pulverzusammensetzung (fest) eingesetzt wurden. Anschließend wurden 0,01 Gew.-% (fest) bezogen auf Papierstoff (fest) eines kationischen Polyacrylamids (Percol 540) eingesetzt. Daraus wurde ein Blatt gebildet, das eine Flächenmasse von 80 g/m<sup>2</sup> hat (Füllstoffgehalt 20 Gew.-%). Die Papierblätter wurden jeweils auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner nach ISO 5269/2 mit einem Blattgewicht von 80g/m<sup>2</sup> gefertigt und anschließend 7 Minuten bei 90°C getrocknet und danach mit einem Liniendruck von 300 N/cm kalandriert.

#### Beispiel P3 (Ecoflex F Blend)

Zu obiger Papierstoffsuspension wurde die die 20 gew.-%igen Dispersion des Beispiels D3 dosiert, wobei auf 80 Gew.-Teile Papierstoff (fest) 20 Gew.-Teile Pulverzusammensetzung (fest) eingesetzt wurden. Anschließend wurden 0,01 Gew.-% (fest) bezogen auf Papierstoff (fest) eines kationischen Polyacrylamids (Percol 540) zugesetzt. Daraus wurde ein Blatt gebildet, das eine Flächenmasse von 80 g/m<sup>2</sup> hat (Füllstoffgehalt 20 Gew.-%). Die Papierblätter wurden jeweils auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner nach ISO 5269/2 gefertigt und anschließend 7 Minuten bei 90°C getrocknet und danach mit einem Liniendruck von 300 N/cm kalandriert.

#### Beispiel P4 (nicht erfindungsgemäß)

Analog Beispiel P1 wurde zu obiger Papierstoffsuspension eine 20 gew.-%igen Calciumcarbonatdispersion (Hydrocarb OG) dosiert, wobei auf 75 Gew.-Teile Papierstoff (fest) 25 Gew.-Teile Pulverzusammensetzung (fest) eingesetzt wurden. Anschließend wurden 0,01 Gew.-% (fest) bezogen auf Papierstoff (fest) eines kationischen Polyacrylamids (Percol 540) zugesetzt. Es wurde wie in Beispiel 1 ein Papierblatt mit einem Blattgewicht von 80g/m<sup>2</sup> gefertigt, anschließend 7 Minuten bei 90°C getrocknet und danach mit einem Liniendruck von 300 N/cm kalandriert.

#### Beispiel P5 (nicht erfindungsgemäß)

Es wurde wie in Beispiel P4 ein Papierblatt hergestellt, mit dem Unterschied, dass auf 80 Gew.-Teile Papierstoff (fest) 20 Gew.-Teile Calciumcarbonat (fest) in Form einer 20 gew.-%igen Dispersion eingesetzt wurden.

## Prüfung der Papierblätter

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 (Z-Festigkeit N) nach Zwick (Tappi T541 om-89) geprüft. Die Trockenrupffestigkeit wurde mit dem IGT- Bedruckbarkeitsprüfer (ISO 3783) ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfungen der Papierblätter

Beispiel	Polymer	Trockenreißlänge (m)	Z-Festigkeit N	IGT
P1	PPC		225	sehr gut
P4 (n.e.)	----		165	gut
P2	Ecovio FS Paper	4450	440	sehr gut
P5 (n.e.)	-----	2760	320	gut
P3	Ecoflex F Blend	4380	400	sehr gut

10 n.e.: nicht erfindungsgemäß

Der Vergleich von unbehandeltem Pigment (P4) mit Pigment mit PPC (P1) zeigt eine deutliche Festigkeitsverbesserung. Die Z-Festigkeit konnte um 36% gesteigert werden. Mit dem unbehandelten Pigment konnten 165 N erreicht werden, mit dem behandelten Pigment jedoch 225 N.

Der Vergleich von unbehandeltem Pigment (P5) mit Pigment mit Ecovio FS Paper (P2) zeigt signifikante Festigkeitssteigerungen. Die Z-Festigkeit konnte um fast 36% gesteigert werden, die Trockenreißlänge um 58%. Die Z-Festigkeit stieg von 320 N auf 440 N, die Trockenreißlänge von 2760 auf 4450 m.

Der Vergleich von unbehandeltem Pigment (P5) mit Pigment mit Ecoflex F Blend (P3) zeigt signifikante Festigkeitssteigerungen. Die Z-Festigkeit konnte um fast 24% gesteigert werden, die Trockenreißlänge um 58%. Die Z-Festigkeit stieg von 320 N auf 400 N, die Trockenreißlänge von 2760 auf 4380 m.

## Patentansprüche

- 5 1. Pulverzusammensetzung, deren Partikel wenigstens ein anorganisches Pigment umfassen, dadurch gekennzeichnet, dass auf der Pigmentoberfläche wenigstens ein biologisch abbaubares Polyesterpolymer und/oder Polyalkylencarbonatpolymer angeordnet ist.
- 10 2. Pulverzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das biologisch abbaubare Polyesterpolymer und/oder Polyalkylencarbonatpolymer ein wasserunlösliches biologisch abbaubares Polyesterpolymer und/oder Polyalkylencarbonatpolymer ist.
- 15 3. Pulverzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das biologisch abbaubare Polyesterpolymer ein Polyester auf Basis von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen oder aliphatischen Dicarbonsäuren mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen oder aus aliphatischen Hydroxycarbonsäuren ist.
- 20 4. Pulverzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein aliphatisch-aromatisches Polyesterpolymer eingesetzt wird.
- 25 5. Pulverzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyalkylencarbonatpolymer ein Polypropylencarbonat eingesetzt wird.
- 30 6. Pulverzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Pigmentteilchen eine mittleren Teilchengröße von 0,1 bis 5 µm aufweisen.
- 35 7. Pulverzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Pulverzusammensetzung 0,1 bis 100 Gew.-% biologisch abbaubares Polyesterpolymer und/oder Polyalkylencarbonatpolymer bezogen auf anorganisches Pigment enthält.
- 40 8. Verfahren zur Herstellung einer Pulverzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man auf die Oberfläche wenigstens eines anorganischen Pigmentes wenigstens ein Polyesterpolymer und/oder Polyalkylencarbonatpolymer aufbringt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man wenigstens ein anorganisches Pigment mit einer Lösung eines Polyesterpolymers und/oder Polyalkylencarbonatpolymers behandelt und anschließend das Lösungsmittel entfernt.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet dass man die Behandlung als Sprühtrocknung durchführt.
- 5 11. Verwendung einer Pulverzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Füllstoff bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier, Karton und Pappe.
12. Verwendung einer Pulverzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Füllstoff bei der Oberflächenbeschichtung von Papier, Karton und Pappe.
- 10 13. Verfahren zur Herstellung von füllstoffhaltigem Papier, Karton und Pappe durch Zusatz einer wässrigen Suspension einer Pulverzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 10 zu einem Papierstoff und anschließendem Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung und Trocknung.
- 15 14. Verfahren zur Herstellung von füllstoffhaltigem Papier, Karton und Pappe und nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Suspension der Pulverzusammensetzung erhältlich ist, indem anorganisches Pigment mit einer Lösung eines Polyesterpolymers und/oder Polyalkylencarbonatpolymers behandelt wird, anschließend das Lösungsmittel entfernt wird und die so erhaltene Pulverzusammensetzung anschließend  
20 in Wasser dispergiert wird.
15. Verfahren zur Herstellung von füllstoffhaltigem Papier, Karton und Pappe oder mit Füllstoff beschichteten Papier, Karton und Pappe nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Suspension der Pulverzusammensetzung durch die folgenden  
25 Verfahrensschritte erhältlich ist:
- a) Behandeln von anorganischem Pigment mit einer Lösung eines Polyesterpolymers und/oder Polyalkylencarbonatpolymers
  - b) Sprühtrocknen der nach a) erhaltenen Mischung und
  - c) Dispergieren der nach b) erhaltenen Pulverzusammensetzung in Wasser.
- 30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/060847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. D21H17/69 C09C3/10  
ADD.  
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 practicable, 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	US 2011/003931 A1 (WILCZEK LECH [US] ET AL) 6 January 2011 (2011-01-06) paragraphs [0035] - [0056], [0077]; claims 1-6	1-4,8,9, 11-14
X	WO 2010/090596 A1 (AGENCY SCIENCE TECH & RES [SG]; LIU YE [SG]; WU DECHENG [SG]) 12 August 2010 (2010-08-12) paragraphs [0040] - [0045], [0082] - [0084]; claims 1-16	1-4,8,9
X	US 2007/259992 A1 (TAMURA KENJI [JP] ET AL) 8 November 2007 (2007-11-08) paragraphs [0071], [0072]; claims 1-20	1
	-/--	

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 application or patent 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 <b>8 November 2012</b>	Date of mailing of the international search report <b>23/11/2012</b>
---	---

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 <b>Karlsson, Lennart</b>
--	--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/060847

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 2007/051766 A1 (ALPHA CALCIT FUELLSTOFF GMBH [DE]; MUENCHOW DIETER [DE]) 10 May 2007 (2007-05-10) the whole document	1-15
A	WO 2010/034712 A1 (BASF SE [DE]; SKUPIN GABRIEL [DE]) 1 April 2010 (2010-04-01) cited in the application the whole document	1-15
A	WO 2007/125039 A1 (BASF AG [DE]; LUINSTRAL GERRIT [DE]) 8 November 2007 (2007-11-08) cited in the application the whole document	1-15
A	EP 2 098 574 A2 (XEROX CORP [US]) 9 September 2009 (2009-09-09) the whole document	1-15
A	DE 195 11 012 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 12 October 1995 (1995-10-12) the whole document	1-15
A	US 2006/275597 A1 (THIELE ERIK S [CH] THIELE ERIK SHEPARD [CH]) 7 December 2006 (2006-12-07) the whole document	1-15
A	WO 2007/027711 A1 (DU PONT [US]; SABESAN SUBRAMANIAM [US]; BOLT JOHN DAVIS [US]) 8 March 2007 (2007-03-08) the whole document	1-15

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/060847

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2011003931	A1	06-01-2011	AU 2009335858 A1	15-07-2010
			EP 2367890 A1	28-09-2011
			US 2011003931 A1	06-01-2011
			WO 2010080426 A1	15-07-2010
WO 2010090596	A1	12-08-2010	SG 173455 A1	29-09-2011
			US 2012045515 A1	23-02-2012
			WO 2010090596 A1	12-08-2010
US 2007259992	A1	08-11-2007	CN 101031510 A	05-09-2007
			DE 112005002057 T5	05-07-2007
			JP 5024783 B2	12-09-2012
			US 2007259992 A1	08-11-2007
			WO 2006022431 A1	02-03-2006
WO 2007051766	A1	10-05-2007	CA 2627800 A1	10-05-2007
			CN 101300311 A	05-11-2008
			EP 1943313 A1	16-07-2008
			JP 2009515001 A	09-04-2009
			KR 20080073703 A	11-08-2008
			US 2008319115 A1	25-12-2008
			WO 2007051766 A1	10-05-2007
WO 2010034712	A1	01-04-2010	AU 2009295911 A1	01-04-2010
			CA 2737582 A1	01-04-2010
			CN 102227459 A	26-10-2011
			EP 2331602 A1	15-06-2011
			JP 2012504195 A	16-02-2012
			KR 20110059907 A	07-06-2011
			US 2012201967 A1	09-08-2012
			WO 2010034712 A1	01-04-2010
WO 2007125039	A1	08-11-2007	EP 2013287 A1	14-01-2009
			JP 2009534509 A	24-09-2009
			US 2009234042 A1	17-09-2009
			WO 2007125039 A1	08-11-2007
EP 2098574	A2	09-09-2009	EP 2098574 A2	09-09-2009
			JP 2009209367 A	17-09-2009
			US 2009220880 A1	03-09-2009
DE 19511012	A1	12-10-1995	CN 1113594 A	20-12-1995
			CZ 9500855 A3	18-10-1995
			DE 19511012 A1	12-10-1995
			FR 2718563 A1	13-10-1995
			JP 7320536 A	08-12-1995
			US 6409815 B1	25-06-2002
US 2006275597	A1	07-12-2006	DE 112006001459 T5	17-04-2008
			US 2006275597 A1	07-12-2006
			WO 2006133247 A2	14-12-2006
WO 2007027711	A1	08-03-2007	AU 2006284882 A1	08-03-2007
			CN 101253237 A	27-08-2008
			DK 1931728 T3	20-08-2012
			EP 1931728 A1	18-06-2008
			US 2007181038 A1	09-08-2007
			WO 2007027711 A1	08-03-2007

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/060847

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. D21H17/69 C09C3/10  
 ADD.

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	US 2011/003931 A1 (WILCZEK LECH [US] ET AL) 6. Januar 2011 (2011-01-06) Absätze [0035] - [0056], [0077]; Ansprüche 1-6	1-4,8,9, 11-14
X	WO 2010/090596 A1 (AGENCY SCIENCE TECH & RES [SG]; LIU YE [SG]; WU DECHENG [SG]) 12. August 2010 (2010-08-12) Absätze [0040] - [0045], [0082] - [0084]; Ansprüche 1-16	1-4,8,9
X	US 2007/259992 A1 (TAMURA KENJI [JP] ET AL) 8. November 2007 (2007-11-08) Absätze [0071], [0072]; Ansprüche 1-20	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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. November 2012

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/11/2012

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

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 2007/051766 A1 (ALPHA CALCIT FUELLSTOFF GMBH [DE]; MUENCHOW DIETER [DE]) 10. Mai 2007 (2007-05-10) das ganze Dokument	1-15
A	WO 2010/034712 A1 (BASF SE [DE]; SKUPIN GABRIEL [DE]) 1. April 2010 (2010-04-01) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-15
A	WO 2007/125039 A1 (BASF AG [DE]; LUINSTRAGERRIT [DE]) 8. November 2007 (2007-11-08) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-15
A	EP 2 098 574 A2 (XEROX CORP [US]) 9. September 2009 (2009-09-09) das ganze Dokument	1-15
A	DE 195 11 012 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 12. Oktober 1995 (1995-10-12) das ganze Dokument	1-15
A	US 2006/275597 A1 (THIELE ERIK S [CH] THIELE ERIK SHEPARD [CH]) 7. Dezember 2006 (2006-12-07) das ganze Dokument	1-15
A	WO 2007/027711 A1 (DU PONT [US]; SABESAN SUBRAMANIAM [US]; BOLT JOHN DAVIS [US]) 8. März 2007 (2007-03-08) das ganze Dokument	1-15

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/060847

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2011003931 A1	06-01-2011	AU 2009335858 A1	15-07-2010
		EP 2367890 A1	28-09-2011
		US 2011003931 A1	06-01-2011
		WO 2010080426 A1	15-07-2010
-----			
WO 2010090596 A1	12-08-2010	SG 173455 A1	29-09-2011
		US 2012045515 A1	23-02-2012
		WO 2010090596 A1	12-08-2010
-----			
US 2007259992 A1	08-11-2007	CN 101031510 A	05-09-2007
		DE 112005002057 T5	05-07-2007
		JP 5024783 B2	12-09-2012
		US 2007259992 A1	08-11-2007
		WO 2006022431 A1	02-03-2006
-----			
WO 2007051766 A1	10-05-2007	CA 2627800 A1	10-05-2007
		CN 101300311 A	05-11-2008
		EP 1943313 A1	16-07-2008
		JP 2009515001 A	09-04-2009
		KR 20080073703 A	11-08-2008
		US 2008319115 A1	25-12-2008
		WO 2007051766 A1	10-05-2007
-----			
WO 2010034712 A1	01-04-2010	AU 2009295911 A1	01-04-2010
		CA 2737582 A1	01-04-2010
		CN 102227459 A	26-10-2011
		EP 2331602 A1	15-06-2011
		JP 2012504195 A	16-02-2012
		KR 20110059907 A	07-06-2011
		US 2012201967 A1	09-08-2012
		WO 2010034712 A1	01-04-2010
-----			
WO 2007125039 A1	08-11-2007	EP 2013287 A1	14-01-2009
		JP 2009534509 A	24-09-2009
		US 2009234042 A1	17-09-2009
		WO 2007125039 A1	08-11-2007
-----			
EP 2098574 A2	09-09-2009	EP 2098574 A2	09-09-2009
		JP 2009209367 A	17-09-2009
		US 2009220880 A1	03-09-2009
-----			
DE 19511012 A1	12-10-1995	CN 1113594 A	20-12-1995
		CZ 9500855 A3	18-10-1995
		DE 19511012 A1	12-10-1995
		FR 2718563 A1	13-10-1995
		JP 7320536 A	08-12-1995
		US 6409815 B1	25-06-2002
-----			
US 2006275597 A1	07-12-2006	DE 112006001459 T5	17-04-2008
		US 2006275597 A1	07-12-2006
		WO 2006133247 A2	14-12-2006
-----			
WO 2007027711 A1	08-03-2007	AU 2006284882 A1	08-03-2007
		CN 101253237 A	27-08-2008
		DK 1931728 T3	20-08-2012
		EP 1931728 A1	18-06-2008
		US 2007181038 A1	09-08-2007
		WO 2007027711 A1	08-03-2007

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/060847

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
-----			