

(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
10. Juni 2010 (10.06.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/063658 A1

PCT

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09C 1/02 (2006.01) C09C 3/10 (2006.01)
C09C 1/40 (2006.01) D21H 17/69 (2006.01)
C09C 1/42 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/066010

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. November 2009 (30.11.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08170590.7 3. Dezember 2008 (03.12.2008) 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): NIEBERLE, Jörg [DE/DE]; Am Hüttenwingert 19, 67157 Wachenheim (DE). ESSER, Anton [DE/DE]; Mainzerstraße 24, 67117 Limburgerhof (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, 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)

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

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

(57) Abstract: The invention relates to 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 an aqueous dispersion comprising at least one anionic latex and at least one decomposed starch, to preparation of the aqueous suspensions and to the use thereof as additives to paper materials in the production of paper, carton, or corrugated cardboard that contains fillers, said preparation done by dewatering 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 einer wässrigen Dispersion enthaltend mindestens einen anionischen Latex und mindestens eine abgebaute Stärke, 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 2010/063658 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 Füllstoff wie möglich 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

40

- den Festigkeitsverlust durch Füllstofferhöhung und damit auch die überhaupt realisierbare 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 Trockenpartie der Papiermaschine notwendig. Letzteres kompensiert den Dickeverlust durch Füllstofferhöhung ganz oder teilweise.
- 20 In WO-A-03/074786 werden wässrige Anschlämmungen von feinteiligen Füllstoffen offenbart, die zumindest teilweise mit Polymerisaten überzogen sind. Bei diesen Polymerisaten handelt es sich um Bindemittel für Papierstreichfarben, deren Glasübergangstemperatur im Bereich von -40 bis +50 °C liegt und vorzugsweise unterhalb von 6 °C liegt. Das in den Beispielen verwendete Bindemittel weist eine Glasübergangstemperatur von 5 °C auf.

Aus der unveröffentlichten europäischen Anmeldung mit dem Aktenzeichen 08159619.9 sind wässrige Anschlämmungen von feinteiligen Füllstoffen bekannt, die zumindest teilweise mit anionischen Latices mit einer Glasübergangstemperatur von -5 bis -50 °C überzogen sind.

In der ebenfalls unveröffentlichten europäischen Anmeldung mit dem Aktenzeichen 08159631.4 sind wässrigen Anschlämmungen von feinteiligen Füllstoffen offenbart, die zumindest teilweise mit anionischen Latices, welche mindestens ein Phosphon- und/oder Phosphorsäuregruppen-enthaltendes Monomer einpolymerisiert enthält, überzogen sind.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, weitere wässrige Anschlämmungen von feinteiligen Füllstoffen zur Verfügung zu stellen, die bei der Papierherstellung gegenüber den bekannten Anschlämmungen Papiere mit einer verbesserten Reißlänge und Bedruckbarkeit ergeben. Darüber hinaus sollen die nach dem erfindungsgemäßen Ver-

fahren hergestellten Papiere einen hohen Füllstoffgehalt und hohe Trockenfestigkeit aufweisen.

- Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit 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 einer wässrigen Dispersion enthaltend mindestens einen anionischen Latex und mindestens eine abgebaute Stärke.
- 5
- 10 Die erfindungsgemäßen wässrigen Anschlämmungen enthalten beispielsweise 1 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, mindestens eines feinteiligen Füllstoffs. Die Menge der wässrigen Dispersion enthaltend mindestens einen anionischen Latex und mindestens eine abgebaute Stärke beträgt beispielsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders
- 15 bevorzugt 0,2 bis 3 Gew.-%, Feststoffanteil der wässrigen Dispersion bezogen auf den Füllstoff. Dabei beträgt das Verhältnis anionischer Latex zu abgebauter Stärke beispielsweise 30 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 10 : 1 bis 1 : 1 und besonders bevorzugt 5 : 1 bis 1 : 1.
- 20 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.-% einer wässrigen Dispersion enthaltend mindestens einen anionischen Latex und mindestens eine abgebaute Stärke, Feststoffanteil der Dispersion bezogen auf Füllstoff, zusetzt oder die wässrige Anschlämmung
- 25 mindestens eines feinteiligen Füllstoffs in eine wässrige Dispersion enthaltend mindestens einen anionischen Latex und mindestens eine abgebaute Stärke 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.
- 30
- 35 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.
- Unter dem Begriff abgebaute Stärke im Sinne der vorliegenden Erfindung werden Stärken verstanden, die ein mittleres Molekulargewicht M_w von 1 000 bis 65 000 aufweisen.
- 40

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

- 5 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.

10

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

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

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

- 20 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.

- 25 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-

30

Atome enthaltenden Alkoholen.

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

35

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).

40

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.

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.

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, 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, (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.

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 Aconitssäure. 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.

In einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist der anionische Latex bestehend aus den oben genannten Monomeren eine Glasübergangstemperatur (ge-

messen mittels DSC) von -50 bis +50 °C, bevorzugt von -50 bis +10 °C, besonders bevorzugt von -40 bis +5 °C und ganz besonders bevorzugt von -30 bis 0 °C auf.

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).

10

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:

15

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

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. Weitere 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.

20

Dem Fachmann ist mit Hilfe der zuvor genannten Literatur bekannt, wie durch die Auswahl der Monomere anionische Latices mit der entsprechenden Glasübergangstemperatur erhalten werden.

30

Bevorzugt eingesetzte anionische Latices dieser ersten Ausführungsform sind beispielsweise wässrige Dispersionen aus

- (1) Styrol und/oder Acrylnitril oder Methacrylnitril,
- 35 (2) Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern von C_1 - bis C_{10} -Alkoholen, und gegebenenfalls
- (3) Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und/oder Itaconsäure.

40

Besonders bevorzugt sind wässrige Dispersionen von anionischen Latices aus

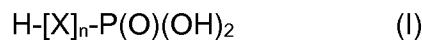
- (1) Styrol und/oder Acrylnitril,
- (2) Acrylsäureestern von C_1 - bis C_4 -Alkoholen, und gegebenenfalls

(3) Acrylsäure.

Beispielsweise enthalten derartige besonders bevorzugte Polyacrylat-Latices 2 – 20 Gew.-% Styrol, 2 – 20 Gew.-% Acrylnitril, 60 – 95 Gew.-% C₁-C₄-Alkylacrylate, bevorzugt C₄-Acrylate wie n-Butylacrylat, Isobutylacrylat und/oder tert. Butylacrylat, und 0 – 5 Gew.-% Acrylsäure.

In einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält der anionische Latex neben den oben genannten Monomeren mindestens ein Phosphon- und/oder Phosphorsäuregruppen-enthaltendes Monomer einpolymerisiert, wobei es sich sowohl um Monomere mit einer freien Säuregruppe als auch deren Salze, Ester und/oder Anhydride handeln kann.

Bevorzugt werden Phosphon- und/oder Phosphorsäuregruppen-enthaltende Monomere verwendet, die durch Veresterung von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren mit gegebenenfalls monoalkoxylierten Phosphon- und/oder Phosphorsäuren erhältlich sind. Besonders bevorzugt sind gegebenenfalls monoalkoxylierte Phosphorsäuregruppen-enthaltende Monomere, die durch Veresterung von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren mit gegebenenfalls monoalkoxylierten Phosphorsäuren der allgemeinen Formel (I)



erhältlich sind, worin

25

X eine geradkettige oder verzweigte C₂-C₆-Alkylenoxideinheit und

n eine ganze Zahl von 0 bis 20

bedeuten.

30

Bevorzugt werden monoalkoxylierte Phosphorsäuren der Formel (I) verwendet, in denen X eine geradkettige oder verzweigte C₂-C₃-Alkylenoxideinheit ist, und n eine ganze Zahl zwischen 5 und 15 ist. Besonders bevorzugt handelt es sich bei X um eine Ethylen- oder Propylenoxideinheit, insbesondere bevorzugt um eine Propylenoxideinheit.

35

Selbstverständlich können auch beliebige Mischungen von verschiedenen gegebenenfalls monoalkoxylierten Phosphorsäuren und gegebenenfalls monoalkoxylierten Phosphorsäuren der Formel (I) zur Veresterung mit einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure eingesetzt werden. Bevorzugt werden Mischungen von monoalkoxylierten Phosphorsäuren der Formel (I) eingesetzt, die dieselbe Alkylenoxideinheit, bevorzugt Propylenoxid, enthalten, jedoch einen unterschiedlichen Alkoxylierungsgrad, bevorzugt Propoxylierungsgrad, aufweisen. Besonders bevorzugte Mischungen von

40

monoalkoxylierten Phosphorsäuren enthalten 5 – 15 Einheiten Propylenoxid, d.h. n ist eine ganze Zahl zwischen 5 und 15.

Zur Herstellung der Phosphon- und/oder Phosphorsäuregruppen-enthaltenden Mono-
5 mere werden monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen mit
den oben genannten gegebenenfalls monoalkoxylierten Phosphon- und/oder Phosphorsäuren,
bevorzugt mit den gegebenenfalls monoalkoxylierten Phosphorsäuren der
allgemeinen Formel (I) verestert. Derartige monoethylenisch ungesättigte C₃-C₈-
Carbonsäuren sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure,
10 Ethacrylsäure, Maleinsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Crotonsäure, Fu-
marsäure, Mesaconsäure und Itaconsäure, Maleinsäure. Bevorzugt werden Acrylsäure
und Methacrylsäure verwendet.

Selbstverständlich können auch Mischungen von monoethylenisch ungesättigten C₃-
15 C₈-Carbonsäuren zur Veresterung mit gegebenenfalls monoalkoxylierten Phosphon-
und/oder Phosphorsäuren, bevorzugt mit gegebenenfalls monoalkoxylierten Phosphor-
säuren der Formel (I), eingesetzt werden. Bevorzugt wird jedoch nur eine monoethyle-
nisch ungesättigte Carbonsäure, beispielsweise Acrylsäure oder Methacrylsäure, ver-
wendet.

20

Bevorzugt eingesetzte anionische Latices dieser zweiten Ausführungsform sind bei-
spielsweise wässrige Dispersionen aus

- 25 (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, und
- (4) (Meth)acrylsäureestern von gegebenenfalls monoalkoxylierten Phosphorsäuren
der Formel (I), worin X und n die zuvor genannte Bedeutung haben.

30

Besonders bevorzugt sind wässrige Dispersionen von anionischen Latices aus

- (1) Styrol und/oder Acrylnitril,
- (2) Acrylsäureestern von C₁- bis C₄-Alkoholen, und gegebenenfalls
- 35 (3) Acrylsäure, und
- (4) (Meth)acrylsäureestern von monoalkoxylierten Phosphorsäuren der Formel (I),
worin X eine Propylenoxideinheit ist, und n eine ganze Zahl zwischen 5 und 15 ist.

Beispielsweise enthalten derartige besonders bevorzugte Polyacrylat-Latices 2 –
40 25 Gew.-% Styrol, 2 – 25 Gew.-% Acrylnitril, 50 – 95 Gew.-% C₁-C₄-Alkylacrylate, be-
vorzugt C₄-Acrylate wie n-Butylacrylat, Isobutylacrylat und/oder tert. Butylacrylat, 0 –
5 Gew.-% Acrylsäure und 0,1 – 5 Gew.-% (Meth)acrylsäureester von monoalkoxylier-

ten Phosphorsäuren der Formel (I), worin X eine Propylenoxideinheit ist, und n eine ganze Zahl zwischen 5 und 15 ist.

5 Üblicherweise liegt die Glasübergangstemperatur (gemessen mittels DSC) der anionischen Latices der zweiten Ausführungsform im Bereich von -40 bis +50 °C. Bevorzugt werden anionische Latices mit einer Glasübergangstemperatur von -20 bis +20 °C und besonders bevorzugt von -10 bis +10 °C in den erfindungsgemäßen wässrigen Anschlammungen feinteiliger Füllstoffe eingesetzt.

10 Die Herstellung der anionischen Latices erfolgt unabhängig von den zuvor genannten beiden Ausführungsformen 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).

20 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.

25 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.

35 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.

40 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
5 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
10 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
15 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 Poly-
20 merisation 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 Durchschnitts-
25 fachmann 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
30 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.
35

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 CoPolymerisation können die im Latex enthaltenen Säuregruppen
40 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.

- 5 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.

- 10 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).

- 15 Die erfindungsgemäßen wässrigen Anschlammungen feinteiliger Füllstoffe werden durch Behandeln einer Füllstoffanschlammung mit einer wässrigen Dispersion enthaltend mindestens einen anionischen Latex und mindestens eine abgebaute Stärke erhalten. Wie zuvor beschrieben weisen die abgebauten Stärken ein mittleres Molekulargewicht M_w von 1 000 bis 65 000 auf. Die mittleren Molekulargewichte M_w der abgebauten Stärken können leicht durch dem Fachmann bekannte Methoden ermittelt werden, z. B. mittels Gelpermeationschromatographie unter Verwendung eines Vielwinkellichtstreudetektors.
- 20

- Um eine solche Stärke zu erhalten, kann man von sämtlichen Stärkesorten ausgehen, z.B. von nativer, anionischer, kationischer oder amphoterer Stärke. Die Stärke kann z.B. aus Kartoffeln, Mais, Weizen, Reis, Tapioka, Sorghum stammen oder es kann sich um Wachsstärken handeln, die einen Gehalt an Amylopektin von > 80 , vorzugsweise > 95 Gew.-% haben wie Wachsmaisstärke oder Wachskartoffelstärke. Die Stärken können anionisch und/oder kationisch modifiziert, verestert, verethert und/oder vernetzt sein. Bevorzugt werden kationisierte Stärken.
- 25

- 30 Sofern das Molekulargewicht M_w der Stärken nicht bereits in dem Bereich von 1 000 bis 65 000 liegt, werden sie einem Molekulargewichtsabbau unterworfen. Dieser Molekulargewichtsabbau kann oxidativ, thermisch, acidolytisch oder enzymatisch vorgenommen werden. Bevorzugt ist eine Vorgehensweise, bei der man eine Stärke enzymatisch und/oder oxidativ abbaut. Die Molmasse M_w der abgebauten Stärke liegt vorzugsweise in dem Bereich von 2 500 bis 35 000.
- 35

- Besonders bevorzugt ist die Verwendung von anionischen oder von kationischen Stärken. Solche Stärken sind bekannt. Anionische Stärken sind beispielsweise durch Oxidation von nativen Stärken zugänglich. Kationische Stärken werden beispielsweise durch Umsetzung von nativer Stärke mit mindestens einem Quaternierungsmittel wie 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid hergestellt. Die kationisierten Stärken enthalten quaternäre Ammoniumgruppen.
- 40

Der Anteil von kationischen oder anionischen Gruppen in substituierter Stärke wird mit Hilfe des Substitutionsgrades (DS) angegeben. Er beträgt beispielweise 0,005 bis 1,0 vorzugsweise 0,01 bis 0,4.

- 5 Man kann eine einzige abgebaute Stärke oder auch Mischungen aus zwei oder mehreren abgebauten Stärken einsetzen.

In einer besonders bevorzugten Form werden als abgebaute Stärke Maltodextrine eingesetzt. Maltodextrine im Sinne der vorliegenden Erfindung sind durch enzymatischen
10 Abbau von Stärke gewonnene wasserlösliche Kohlenhydrate, die aus Glucose-Einheiten bestehen und ein Dextrose-Äquivalent besitzen.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Anschlämmungen feinteiliger Füllstoff eingesetzten wässrigen Dispersionen enthaltend mindestens einen anioni-
15 schen Latex und mindestens eine abgebaute Stärke können auf unterschiedliche Weise hergestellt werden. Beispielsweise kann die abgebaute Stärke fest oder in Wasser gelöst in eine wässrige Dispersion des anionischen Latex eingebracht und gemischt werden. Alternativ kann die Emulsionspolymerisation zur Herstellung des anionischen Latices auch in Gegenwart der abgebauten Stärke erfolgen.

20 Die wässrigen Dispersionen enthaltend mindestens einen anionischen Latex und mindestens eine abgebaute Stärke 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. Calcium-
25 carbonat, das in Form von gemahlenem Kalk (GCC), Kreide, Marmor oder präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) eingesetzt werden kann, Talkum, 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 ,
30 vorzugsweise zwischen 1 und 10 μm .

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

35 Die Füllstoffe werden beispielsweise durch Einbringen in Wasser zu einer wässrigen Anschlämmung verarbeitet. Präzipitiertes Calciumcarbonat wird üblicherweise in Abwesenheit von Dispergiermitteln in Wasser aufgeschlämmt. Um wässrige Anschlämmungen der übrigen Füllstoffe herzustellen, verwendet man in der Regel ein anionisches Dispergiermittel, z.B. Polyacrylsäuren mit einer Molmasse M_w von beispielsweise
40 1 000 bis 40 000. 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 der wässrigen Füllstoffansschlämmungen ein. Die in Gegenwart von anioni-

schen Dispergiermitteln in Wasser dispergierten feinteiligen Füllstoffe sind anionisch. Die wässrigen Anschlämmungen enthalten besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines Füllstoffs.

- 5 Um die erfindungsgemäßen wässrigen Anschlämmungen von feinteiligen Füllstoffen herzustellen, behandelt man wässrige Anschlämmungen von gegebenenfalls anionisch dispergierten feinteiligen Füllstoffen mit einer wässrigen Dispersion enthaltend mindestens einen anionischen Latex und mindestens eine abgebaute Stärke. Beispielsweise kann man zu einer 1 bis 70 Gew.-% mindestens eines feinteiligen Füllstoffs enthal-
- 10 tenden wässrigen Anschlämmung 0,01 bis 10 Gew.-% einer wässrigen Dispersion enthaltend mindestens einen anionischen Latex und mindestens eine abgebaute Stärke, Feststoffanteil der wässrigen Dispersion bezogen auf den Füllstoff, zusetzen oder eine wässrige Anschlämmung eines feinteiligen Füllstoffs in eine wässrige Dispersion ent-
- 15 haltend mindestens einen anionischen Latex und mindestens eine abgebaute Stärke eintragen und die Komponenten jeweils mischen. Ebenso ist es möglich, dass der feinteilige Füllstoff fest in eine wässrige Dispersion enthaltend mindestens einen anionischen Latex und mindestens eine abgebaute Stärke eingebracht wird. Das Behandeln der wässrigen Anschlämmungen von feinteiligen Füllstoffen mit den wässrigen Disper-
- 20 sionen enthaltend anionischen Latices und abgebaute Stärken kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Beim Zusammenbringen der feinteiligen Füllstoffe mit den wässrigen Dispersionen enthaltend anionische Latices und abgebaute Stärken 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 Zusammenbrin-
- 25 gen rührt oder sie in einem Scherfeld eines Ultraturaxgerätes behandelt. Das Zusammenbringen und Mischen der Bestandteile der wässrigen Anschlämmungen kann beispielsweise in dem 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 behandel-
- 30 ten 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.

- Die Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Anschlämmungen von feinteiligen
- 35 Füllstoffen durch die Behandlung mit der wässrigen Dispersion enthaltend mindestens einen anionischen Latex und mindestens eine abgebaute Stärke erfolgt in der Regel bei Raumtemperatur. Jedoch kann es in machen Fällen von Vorteil sein, die Behandlung durch Zufuhr von Wärme durchzuführen. Beispielsweise kann die wässrige Anschlämmung von feinteiligen Füllstoffen während der Zugabe der wässrigen Dispersion
- 40 enthaltend mindestens einen anionischen Latex und mindestens eine abgebaute Stärke bei einer Temperatur von mindestens 40°C, bevorzugt von mindestens 45 °C und besonders bevorzugt von mindestens 50 °C erwärmt werden (jeweils bei Atmosphä-

rendruck). Ebenfalls ist es möglich, dass die wässrige Anschlämmung feinteiliger Füllstoffe vor der Zugabe der wässrigen Dispersion enthaltend mindestens einen anionischen Latex und mindestens eine abgebaute Stärke durch Erwärmung auf eine Temperatur von mindestens 40 °C, bevorzugt von mindestens 45 °C und besonders bevorzugt von mindestens 50 °C (jeweils bei Atmosphärendruck) gebracht wird. Die Erwärmung der wässrigen Anschlämmung feinteiliger Füllstoffe kann durch aktives Erhitzen, d.h. durch Zufuhr von Energie erfolgen, aber auch durch die bei der Herstellung der Füllstoffanschlammung freiwerdenden Reaktionswärme. Alternativ kann auch die Behandlung einer wässrigen Anschlämmung von feinteiligen Füllstoffen mit der wässrigen Dispersion enthaltend mindestens einen anionischen Latex und mindestens eine abgebaute Stärke bei Raumtemperatur erfolgen, wobei anschließend die Erwärmung der erfindungsgemäßen wässrigen Anschlämmungen auf Temperaturen von mindestens 40 °C, bevorzugt mindestens 45 °C und besonders bevorzugt von mindestens 50 °C (jeweils bei Atmosphärendruck) erfolgt. Ebenfalls möglich ist die Zugabe einer auf mindestens 40 °C, bevorzugt mindestens 45 °C, besonders bevorzugt mindestens 50 °C (jeweils bei Atmosphärendruck) erwärmten Dispersion enthaltend mindestens einen anionischen Latex und mindestens eine abgebaute Stärke zu einer bei Raumtemperatur oder erwärmten wässrigen Anschlämmung feinteiliger Füllstoffe. Bei der Erwärmung der jeweiligen Komponenten darf die Siedetemperatur (bei Atmosphärendruck) der wässrigen Anschlämmungen oder wässrigen Dispersionen selbstverständlich nicht überschritten werden.

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

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.

Die erfindungsgemäß mit einem anionischen Latex und abgebaute Stärker behandelten wässrigen Pigmentanschlammungen 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 Holzschliff, thermomechanischen Stoff (TMP), chemo-thermomechanischem Stoff (CTMP), Druckschliff (PGW) sowie Sulfit- und Sulfatzellstoff. Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Anschlämmungen kann der Füllstoffgehalt des Papiers bei nahezu unveränderten Festigkeitseigenschaften deutlich erhöht werden. Sol-

che Papiere weisen Festigkeitseigenschaften auf, die mit denen herkömmlicher Papiere mit niedrigem Feststoffgehalt 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 noch andere konventionelle Papieradditive enthalten. Dazu gehören beispielsweise Leimungsmittel wie Alkylketendimere (AKD), Alkenylbernsteinsäureanhydride (ASA), Harzleim, Nassfestmittel, kationische oder anionische Retentionsmittel auf Basis synthetischer Polymere. 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 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 Zugabe 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 erläutert.

Beispiele

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

Polymer 1

- In einem mit Ankerrührer ausgestatteten 4l-Planschliffgefäß wurden 411,6 g vollentsalztes Wasser, 14,6 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 534,4 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, 35 g Acrylsäure, 168 g Styrol, 829 g n-Butylacrylat und 168 g Acrylnitril gleichmäßig innerhalb von 2 Stunden und 45 Minuten zudosiert. Parallel dazu wurden 49,7 g einer 7 Gew.-% igen Lösung von Natri-

umperoxidisulfat 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 51 Gew.-%. Das Polymer wies eine über DSC gemessene Glasübergangstemperatur von +5°C auf.

Durch Zugabe von 810 g vollentsalztem Wasser wurde der Feststoffgehalt auf 30 Gew.-% gesenkt. Anschließend wurden 404 g einer 30 Gew.-% Lösung eines Maltodextrins (Fa. Cargill, MD® 09015) zugemischt.

Die erhaltene Abmischung wies einen Feststoffgehalt von 30 Gew.-% und einen pH Wert von 6,5 auf.

20 Polymer 2

Polymer 2 wurde analog Polymer 1 hergestellt, jedoch wurde bei der Abmischung eine auf 30 Gew.-% verdünnte Lösung eines Maltodextrins (Fa. Cerestar, Stärke 019 S1) verwendet.

25

Polymer 3

In einem mit Ankerrührer ausgestatteten 4l-Planschliffgefäß wurden 411,6 g vollentsalztes Wasser, 14,6 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 534,4 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, 60 g Styrol, 1044 g n-Butylacrylat und 60 g Acrylnitril gleichmäßig innerhalb von 2 Stunden zudosiert. Parallel dazu wurden in 2,5 Stunden 49,8 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 Gew.-%. Das Polymer wies eine über DSC gemessene Glasübergangstemperatur von -25°C.

Durch Zugabe von 810 g vollentsalztem Wasser wurde der Feststoffgehalt auf 30 Gew.-% gesenkt. Anschließend wurden 404 g einer 30 Gew.-% Lösung eines Maltodextrins (Fa. Cargill, MD® 09015) zugemischt.

Die erhaltene Abmischung wies einen Feststoffgehalt von 30 Gew.-% und einen pH Wert von 6,4 auf.

Polymer 4

In einem mit Ankerrührer ausgestatteten 4l-Planschliffgefäß wurden 340,8 g vollentsalztes Wasser, 14,6 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 483,6 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, 12 g eines Methacrylsäureesters mit einem endständig mit Phosphorsäure veresterten Oligopropylenoxid (Sipomer® PAM 200: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{8-10}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, Rhodia), 24 g Acrylsäure, 168 g Styrol, 828 g n-Butylacrylat und 168 g Acrylnitril gleichmäßig innerhalb von 2 Stunden und 45 Minuten zudosiert. Parallel dazu wurden 87 g einer 4 Gew.-%igen Lösung von Natriumperoxidisulfat zudosiert. Der Ansatz wurde unter Konstanthaltung der Temperatur für weitere 45 Minuten gerührt. Anschließend wurden 62,4 g einer 10 Gew.-%igen Lösung von Natriumhydroxid zugegeben, und der Reaktionsinhalt auf 60 °C abgekühlt. Anschließend wurden parallel zwei Zuläufe bestehend aus a) 80 g einer 3 Gew.-%igen Lösung von tert-Butylhydroperoxid und b) 53,4 g vollentsalztes Wasser mit 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 Gew.-%. Das Polymer wies eine über DSC gemessene Glasübergangstemperatur von +4°C.

- 5 Durch Zugabe von 810 g vollentsalztem Wasser wurde der Feststoffgehalt auf 30 Gew.-% gesenkt. Anschließend wurden 404 g einer 30 Gew.-% Lösung eines Maltodextrins (Fa. Cargill, MD® 09015) zugemischt.

- 10 Die erhaltene Abmischung wies einen Feststoffgehalt von 30 Gew.-%, einen pH Wert von 6,5 und eine durch dynamische Lichtstreuung (Malvern HPPS) gemessene Teilchengröße von 137 nm.

Polymer 5

- 15 In einem mit Ankerrührer ausgestatteten 4l-Planschliffgefäß wurden 1064,6 g vollentsalztes Wasser, 7,2 g einer Polystyrolsaat (Feststoffgehalt 33 %, mittlere Teilchengröße 29 nm), 0,6 g einer 45 Gew.-% igen Lösung von Dodecylphenoxybenzoldisulfonsäure-Natriumsalz (Dowfax® 2A1, Dow Chemicals) und 240,0 g Maltodextrin (Fa. Cargill, MD® 09015) sowie 7,8 g einer 7 Gew.-%igen Lösung von Natriumperoxidisulfat
- 20 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 267,2 g vollentsalztem Wasser, 11,2 g einer 15 Gew.-%igen Lösung von Natriumlaurylsulfat (Disponil® SDS 15, Cognis), 4 g einer 45 Gew.-% igen Lösung von Dodecylphenoxybenzoldisulfonsäure-Natriumsalz
- 25 (Dowfax® 2A1, Dow Chemicals), 6 g einer 10 Gew.-% igen Lösung von Natriumhydroxyd, 18 g Acrylsäure, 84 g Styrol, 414 g n-Butylacrylat und 84 g Acrylnitril gleichmäßig innerhalb von 2 Stunden zudosiert. Parallel dazu wurden innerhalb von 2,5 Stunden 34,8 g einer 2,5 Gew.-%igen Lösung von Natriumperoxidisulfat zudosiert. Der Ansatz wurde unter Konstanthaltung der Temperatur für weitere 45 Minuten gerührt. Anschließend wurden 46,8 g einer 10 Gew.-%igen Lösung von Natriumhydroxid zugegeben,
- 30 und der Reaktionsinhalt auf 60 °C abgekühlt. Anschließend wurden parallel zwei Zuläufe bestehend aus a) 30 g einer 2 Gew.-%igen Lösung von tert-Butylhydroperoxid und b) 55,6g vollentsalztes Wasser mit 16,4 g einer 13 Gew.-%igen Lösung enthaltend das Additionsprodukt aus 2,67 g Natriumdisulfit und 1,62 g Aceton innerhalb von
- 35 30 Minuten zudosiert. Der Reaktorinhalt wurde auf Raumtemperatur abgekühlt.

- Erhalten wurde eine praktisch koagulatfreie Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 29,3 Gew.%, einem pH-Wert von 6,1. Das Polymer wies eine über DSC gemessene Glasübergangstemperatur von +5°C auf. Die durch dynamische Lichtstreuung
- 40 (Malvern HPPS) gemessene Teilchengröße betrug 149 nm.

Vergleichspolymer 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, 60 g Styrol, 1044 g n-Butylacrylat und 60 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 7,5 und einer durch dynamische Lichtstreuung (Malvern HPPS) gemessenen Teilchengröße von 172 nm. Das Polymer wies eine über DSC gemessene Glasübergangstemperatur von -25 °C auf.

Beispiel 1

Zu 150 g einer 20 Gew.-%ige Anschlämmung von präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) wurden zunächst unter leichtem Rühren bei Raumtemperatur 3 g einer 30 Gew.-%igen Dispersion des Polymeren 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.

Beispiel 2

Zu 150 g einer 20 Gew.-%ige Anschlämmung von präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) wurden zunächst unter leichtem Rühren bei Raumtemperatur 3 g einer 30 Gew.-%igen Dispersion des Polymeren 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.

Beispiel 3

5

Zu 150 g einer 20 Gew.-%ige Anschlämmung von präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) wurden zunächst unter leichtem Rühren bei Raumtemperatur 3 g einer 30 Gew.-%igen Dispersion des Polymeren 3 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 4

Zu 150 g einer 20 Gew.-%ige Anschlämmung von präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) wurden zunächst unter leichtem Rühren bei Raumtemperatur 3 g einer 30 Gew.-%igen Dispersion des Polymeren 4 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.

15

Beispiel 5

Zu 150 g einer 20 Gew.-%ige Anschlämmung von präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) wurden zunächst unter leichtem Rühren bei Raumtemperatur 3 g einer 30 Gew.-%igen Dispersion des Polymeren 5 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.

20

25

Vergleichsbeispiel (VB) 1

Zu 150 g einer 20 Gew.-%ige Anschlämmung von präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) wurden zunächst unter leichtem Rühren bei Raumtemperatur 3 g einer 30 Gew.-%igen Dispersion des Vergleichspolymeren 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.

30

35

Herstellung von füllstoffhaltigem Papier

Beispiele 6 – 20

40 Vergleichsbeispiele 2 – 7

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

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 (Polymimin® KE 540, BASF Aktiengesellschaft). Die Dosiermenge des Retentionsmittels betrug in allen Fällen jeweils 0,01 Gew.-% Polymer, bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension.

Anschließend wurden Blätter mit den oben beschriebenen vorbehandelten Füllstoffen gebildet (Beispiele 6 – 20 und Vergleichsbeispiele 2 – 4). 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.

Zu jedem der vorbehandelten Füllstofftypen wurden außerdem Vergleichsbeispiele mit unbehandeltem Füllstoff durchgeführt (Vergleichsbeispiele 5 – 7). 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 den unbehandelten Füllstoffen gebildet.

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.

Prüfung der Papierblätter

40

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 Fes-

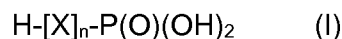
tigkeit nach DIN 54516 und die Biegesteifigkeit nach DIN 53121 ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben. Die Slurries entsprechend den Vergleichsbeispielen bzw. die Vergleichsbeispiele mit den daraus hergestellten Papierblättern sind mit dem Zusatz (VB) gekennzeichnet. Bei den anderen Beispielen handelt es sich um erfindungsgemäße Beispiele.

Tabelle 1
Prüfung der Papierblätter

Beispiel bzw. Vergleichsbeispiel (VB)	Slurry nach Beispiel bzw. Vergleichsbeispiel (VB)	Füllstoffgehalt [%]	Trockenreislänge [m]	Innere Festigkeit [N]	Biegesteifigkeit [mN]
6	1	20,1	5781	354	70,1
7	1	29,5	4921	301	53,3
8	1	39,3	4045	254	39,2
9	2	20,9	5845	348	69,4
10	2	29,1	4911	299	53,9
11	2	40,7	3934	251	38,3
12	3	19,8	5912	358	70,5
13	3	30,2	5055	291	54,5
14	3	40,9	4123	247	40,1
15	4	20,1	5801	339	71,8
16	4	29,2	5012	285	53,5
17	4	40,2	3945	239	39,7
18	5	20,6	5734	363	71,3
19	5	30,1	4819	312	55,1
20	5	39,1	3945	265	40,4
VB 2	VB 1	20,8	5212	287	69,1
VB 3	VB 1	30,4	4378	239	52,1
VB 4	VB 1	39,2	3619	188	37,7
VB 5	PCC ohne Vorbehandlung	20,2	4276	157	67,2
VB 6	PCC ohne Vorbehandlung	30,7	3321	109	51,3
VB 7	PCC ohne Vorbehandlung	39,8	2467	71	35,9

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 einer wässrigen Dispersion enthaltend mindestens einen anionischen Latex und mindestens eine abgebaute Stärke.
2. Wässrige Anschlämmung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasübergangstemperatur des anionischen Latices im Bereich von -50 bis +10 °C liegt.
3. Wässrige Anschlämmung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die anionischen Latices aus
- Styrol und/oder Acrylnitril oder Methacrylnitril,
 - Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern von C₁- bis C₁₀-Alkoholen, und gegebenenfalls
 - Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und/oder Itaconsäure
- bestehen.
4. Wässrige Anschlämmung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die anionischen Latices aus 2 – 20 Gew.-% Styrol, 2 – 20 Gew.-% Acrylnitril, 60 – 95 Gew.-% C₁-C₄-Alkylacrylaten und 0 – 5 Gew.-% Acrylsäure bestehen.
5. Wässrige Anschlämmungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der anionische Latex mindestens ein Phosphon- und/oder Phosphorsäuregruppen-enthaltendes Monomer einpolymerisiert enthält.
6. Wässrige Anschlämmung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass Phosphorsäuregruppen-enthaltende Monomere verwendet werden, die durch Veresterung von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren mit gegebenenfalls monoalkoxylierten Phosphorsäuren der allgemeinen Formel (I)



erhältlich sind, worin

- X eine geradkettige oder verzweigte C₂-C₆-Alkylendioxyeinheit und
n eine ganze Zahl von 0 bis 20

bedeuten.

- 5 7. Wässrige Anschlämmung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man monoalkoxylierte Phosphorsäuren der Formel (I) verwendet, in denen X eine geradkettige oder verzweigte C₂-C₃-Alkylenoxeinheit ist, und n eine ganze Zahl zwischen 5 und 15 ist.
- 10 8. Wässrige Anschlämmung nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass man Mischungen von monoalkoxylierten Phosphorsäuren der Formel (I) mit 5 bis 15 Einheiten Propylenoxid einsetzt.
- 15 9. Wässrige Anschlämmung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure um Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure und/oder Itaconsäure handelt.
- 20 10. Wässrige Anschlämmung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure um Acrylsäure und Methacrylsäure handelt.
- 25 11. Wässrige Anschlämmung nach einem der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die anionischen Latices 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, und
30 (4) (Meth)acrylsäureester von gegebenenfalls monoalkoxylierten Phosphorsäuren der Formel (I), worin X und n die zuvor genannte Bedeutung haben,
- bestehen.
- 35 12. Wässrige Anschlämmung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die anionischen Latices aus 2 – 25 Gew.-% Styrol, 2 – 25 Gew.-% Acrylnitril, 50 – 95 Gew.-% C₁-C₄-Alkylacrylaten, 0 – 5 Gew.-% Acrylsäure und 0,1 – 5 Gew.-% (Meth)acrylsäureester von monoalkoxylierten Phosphorsäuren der Formel (I) bestehen, worin X eine Propylenoxeinheit ist, und n eine ganze Zahl zwischen 5
40 und 15 ist.

13. Wässrige Anschlämmung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die abgebaute Stärke ein mittleres Molekulargewicht M_w von 1 000 bis 65 000 aufweist.
- 5 14. Wässrige Anschlämmung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der abgebauten Stärke um ein Maltodextrin handelt.
- 10 15. 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.-% einer wässrigen Dispersion enthaltend mindestens einen anionischen Latex und mindestens eine abgebaute Stärke, Feststoffanteil der Dispersion bezogen auf den Füllstoff, enthalten.
- 15 16. 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.-% einer wässrigen Dispersion enthaltend mindestens einen anionischen Latex und mindestens eine abgebaute Stärke, Feststoffanteil der Dispersion bezogen auf den Füllstoff, zusetzt, oder die wässrige Anschlämmung eines feinteiligen Füllstoffs in
- 20 eine wässrige Dispersion enthaltend mindestens einen anionischen Latex und mindestens eine abgebaute Stärke einträgt und die Komponenten jeweils mischt, oder den feinteiligen Füllstoff fest in eine wässrige Dispersion enthaltend mindestens einen anionischen Latex und mindestens eine abgebaute Stärke einbringt.
- 25 17. Verwendung der wässrigen Anschlämmungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 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/EP2009/066010

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C09C1/02 C09C1/40 C09C1/42 C09C3/10 D21H17/69

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)
 C09C D21H

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/087472 A1 (PULP PAPER RES INST [CA]; LALEG MAKHLOUF [CA]) 23 October 2003 (2003-10-23)	1-3, 15-17
A	page 18, line 9 - page 20, line 28 page 10, line 22 - line 31	4-14
X	DE 198 21 089 A1 (BASF AG [DE]) 18 November 1999 (1999-11-18)	1-4, 15-17
A	column 2, line 4 - column 8, line 5; claims 1-6	5-14
A	WO 2005/012637 A1 (BASF AG [DE]; HAEHNLE HANS-JOACHIM [DE]; ESSER ANTON [DE]; BRAIG VOLKE) 10 February 2005 (2005-02-10) page 3, line 40 - page 4, line 10; claims 1-4	5-14
	----- -/--	

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	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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.
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 18 March 2010	Date of mailing of the international search report 03/05/2010
---	---

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 Siebel, Eric
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/066010

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 2008/044118 A1 (COATEX SAS [FR]; MONGOIN JACQUES [FR]; DUPONT FRANCOIS [FR]; PARANT HU) 17 April 2008 (2008-04-17) claims 1-4 -----	5-14
X,P	WO 2009/004079 A1 (BASF SE [DE]; ESSER ANTON [DE]; HAEHNLE HANS-JOACHIM [DE]; SCHROEDER M) 8 January 2009 (2009-01-08) page 12, line 25 - page 14, line 19 page 10, line 18 - line 31 page 11, line 11 - line 17 -----	1-4, 15-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/066010

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03087472	A1	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	
		CA 2671973 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	
DE 19821089	A1	18-11-1999	NONE
WO 2005012637	A1	10-02-2005	AT 344848 T 15-11-2006
		BR PI0412788 A 26-09-2006	
		CA 2532919 A1 10-02-2005	
		CN 1829841 A 06-09-2006	
		DE 10334133 A1 24-02-2005	
		EP 1654419 A1 10-05-2006	
		ES 2277281 T3 01-07-2007	
		PT 1654419 E 28-02-2007	
		US 2006037725 A1 23-02-2006	
		US 2006024262 A1 02-02-2006	
WO 2008044118	A1	17-04-2008	CA 2666984 A1 17-04-2008
		CN 101522989 A 02-09-2009	
		EP 2078109 A1 15-07-2009	
		FR 2907127 A1 18-04-2008	
		KR 20090077900 A 16-07-2009	
		US 2010038046 A1 18-02-2010	
WO 2009004079	A1	08-01-2009	CN 101358437 A 04-02-2009

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/066010

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C09C1/02	C09C1/40
	C09C1/42	C09C3/10
		D21H17/69
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C09C D21H		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/087472 A1 (PULP PAPER RES INST [CA]; LALEG MAKHLOUF [CA]) 23. Oktober 2003 (2003-10-23)	1-3, 15-17
A	Seite 18, Zeile 9 - Seite 20, Zeile 28 Seite 10, Zeile 22 - Zeile 31	4-14
X	DE 198 21 089 A1 (BASF AG [DE]) 18. November 1999 (1999-11-18)	1-4, 15-17
A	Spalte 2, Zeile 4 - Spalte 8, Zeile 5; Ansprüche 1-6	5-14
A	WO 2005/012637 A1 (BASF AG [DE]; HAEHNLE HANS-JOACHIM [DE]; ESSER ANTON [DE]; BRAIG VOLKE) 10. Februar 2005 (2005-02-10) Seite 3, Zeile 40 - Seite 4, Zeile 10; Ansprüche 1-4	5-14
	----- -/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
18. März 2010		03/05/2010
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 Siebel, Eric

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2008/044118 A1 (COATEX SAS [FR]; MONGOIN JACQUES [FR]; DUPONT FRANCOIS [FR]; PARANT HU) 17. April 2008 (2008-04-17) Ansprüche 1-4 -----	5-14
X,P	WO 2009/004079 A1 (BASF SE [DE]; ESSER ANTON [DE]; HAEHNLE HANS-JOACHIM [DE]; SCHROEDER M) 8. Januar 2009 (2009-01-08) Seite 12, Zeile 25 - Seite 14, Zeile 19 Seite 10, Zeile 18 - Zeile 31 Seite 11, Zeile 11 - Zeile 17 -----	1-4, 15-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/066010

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung			
WO 03087472	A1	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			
			CA 2671973 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			

DE 19821089	A1	18-11-1999	KEINE			
WO 2005012637	A1	10-02-2005	AT 344848 T 15-11-2006			
			BR PI0412788 A 26-09-2006			
			CA 2532919 A1 10-02-2005			
			CN 1829841 A 06-09-2006			
			DE 10334133 A1 24-02-2005			
			EP 1654419 A1 10-05-2006			
			ES 2277281 T3 01-07-2007			
			PT 1654419 E 28-02-2007			
			US 2006037725 A1 23-02-2006			
			US 2006024262 A1 02-02-2006			

			WO 2008044118	A1	17-04-2008	CA 2666984 A1 17-04-2008
CN 101522989 A 02-09-2009						
EP 2078109 A1 15-07-2009						
FR 2907127 A1 18-04-2008						
KR 20090077900 A 16-07-2009						
US 2010038046 A1 18-02-2010						

WO 2009004079	A1	08-01-2009	CN 101358437 A 04-02-2009			