

(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
28. Februar 2013 (28.02.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/026788 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
D21H 19/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/066077

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. August 2012 (17.08.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
61/525211 19. August 2011 (19.08.2011) US
11178067.2 19. August 2011 (19.08.2011) 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): **STEINMACHER,
Thomas** [DE/DE]; Danziger Strasse 6, 74182 Obersulm
(DE). **GISPERT, Norbert** [DE/DE]; Horchheimer
Bahnhofstraße 9e, 67551 Worms (DE). **UTECHT, Jens**
[DE/DE]; Alberichstrasse 86, 68199 Mannheim (DE).

(74) Anwalt: **LINDNER, Anton**; BASF Schweiz AG, - IP
Department -, P.O. Box, CH-4002 Basel (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)

(54) Title: UREA-CONTAINING AQUEOUS PAPERCOATING SLIPS, UREA-CONTAINING AQUEOUS PAPERCOATING
SLIP COMPONENTS AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung : HARNSTOFFHALTIGE WÄSSRIGE PAPIERSTREICHFARBEN, HARNSTOFFHALTIGE WÄSSRIGE
PAPIERSTREICHFARBKOMPONENTEN UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: A description is given of the use of urea for reducing the amount of energy required to dry paper coated with an
aqueous papercoating slip, and/or for reducing the viscosity of papercoating slips. A description is also given of aqueous
compositions suitable for use in accordance with claim 1, in the form of aqueous papercoating slips, aqueous, pigment-free binder
dispersions, aqueous, binder-free pigment suspensions and aqueous, pigment-free starch solutions containing urea H₂N-CO-NH₂ in
an amount in each case of preferably 1-100% of the maximum amount soluble in the composition in question.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird die Verwendung von Harnstoff zur Reduzierung der für die Trocknung von mit
wässriger Papierstreichfarbe gestrichenem Papier benötigten Energiemenge und/oder zur Reduzierung der Viskosität von
Papierstreichfarben. Beschrieben werden auch für die Verwendung gemäß Anspruch 1 geeignete wässrige Zusammensetzungen in
Form von wässrigen Papierstreichfarben, wässrigen, pigmentfreien Bindemitteldispersionen, wässrigen, bindemittelfreien
Pigmentaeschlammungen und wässrigen, pigmentfreien Stärkelösungen mit einem Gehalt an Harnstoff H₂N-CO-NH₂ in einer
Menge von jeweils vorzugsweise 1-100% der maximal in der jeweiligen Zusammensetzung löslichen Menge.



WO 2013/026788 A2

Harnstoffhaltige wässrige Papierstreichfarben, harnstoffhaltige wässrige Papierstreichfarbkomponenten und deren Verwendung

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Harnstoff zur Reduzierung der für die Trocknung von mit wässriger Papierstreichfarbe gestrichenem Papier benötigten Energiemenge und/oder zur Reduzierung der Viskosität von Papierstreichfarben, sowie für diese Verwendung geeignete wässrige Zusammensetzungen in Form von wässrigen Papierstreichfarben und harnstoffhaltigen wässrigen Papierstreichfarbkomponenten mit jeweils einem bestimmten Gehalt an Harnstoff $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$.

10

Die Herstellung von Papier ist ein sehr energieintensiver Prozess. So werden bei der Herstellung von einer Tonne Papier ca. 2300 bis 2600 kWh Energie benötigt. Bei der der Papierveredelung entfällt ein erheblicher Teil der benötigten Energiemenge auf das Trocknen des mit einer wässrigen Papierstreichfarbe gestrichenen Papiers. Die Hersteller bemühen sich, Papierstreichfarben mit einem möglichst geringen Wassergehalt, d.h. mit einem möglichst hohen Feststoffgehalt einzusetzen, um die benötigte Trocknungsenergie möglichst gering zu halten, Wenn z.B. täglich 500 Tonnen Streichfarbe mit einem Ausgangsfeststoffgehalt von 66 % verarbeitet werden, führt die Erhöhung des Feststoffgehaltes um bereits 1% dazu, dass 7,5 Tonnen Wasser weniger durch Trocknung entzogen werden müssen. Die eingesparte Trocknungsenergie (bei 100 % Wirkungsgrad) beträgt dann ca. 5 MWh / Tag.

15

20

25

30

Allerdings sind der Erhöhung des Feststoffgehalts von Streichfarben Grenzen gesetzt, da mit höherem Feststoffgehalt die Viskosität einer gegebenen Streichfarbe unter niedriger Scherung (low shear Viskosität) und hoher Scherung (high shear Viskosität) stark ansteigt und somit die Verarbeitbarkeit im Extremfall nicht mehr möglich ist. Außerdem besteht ein bedarf, die Papierqualität, insbesondere die Glätte eines beschichteten Papiers weiter zu verbessern. Weiterhin besteht ein Bedarf, bei Bindemitteldispersionen für Papierstreichfarben die Calciumionenstabilität, d.h. die Verhinderung von durch Calciumionen verursachter Koagulation weiter zu verbessern.

Der Einsatz von geringen Mengen Harnstoff in Papierstreichfarben oder in Komponenten für die Herstellung von Papierstreichfarben ist für verschiedene Zwecke bekannt, z.B. aus JP 2002-235296, JP 2001-181996, JP 2008-190070, JP 2008-190071, WO 2004/026927, DE 19936476 oder DE 2715864. Harnstoffhaltige Polymerdispersionen sind aus der US 2008/234415 und der JP 2003-49390 bekannt.

35

40

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine höhere Energieeffizienz bei der Herstellung von gestrichenem Papier zu ermöglichen bzw. wässrige Papierstreichfarben und wässrige Zusammensetzungen für die Herstellung von Papierstreichfarben zur Verfügung zu stellen, welche die Formulierung von Papierstreichfarben mit einem erhöhten Feststoffgehalt ermöglichen, ohne dass dabei die Viskosität ansteigt oder wobei die Viskosität sogar abgesenkt wird. Gleichzeitig sollte die Auftragbarkeit von Papierstreichfarben und die Qualität des gestrichenen Papiers, Rus/sm

insbesondere die Glätte möglichst verbessert werden und die Calciumionenstabilität sollte verbessert werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Harnstoff, insbesondere wenn er in größeren Mengen, vorzugsweise in einer Menge von bis zu 100% der maximal in der jeweiligen Zusammensetzung löslichen Menge eingesetzt wird, verwendet werden kann, um den Feststoffgehalt zu erhöhen zur Reduzierung der für die Trocknung von mit wässriger Papierstreichfarbe gestrichenem Papier benötigten Energiemenge und/oder zur Reduzierung der Viskosität von Papierstreichfarben. Gleichzeitig lässt sich auch die Qualität des gestrichenen Papiers, insbesondere die Glätte, erhöhen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch wässrige Zusammensetzungen mit einem Gehalt an Harnstoff $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ in einer Menge von vorzugsweise 1-100%, insbesondere 50-100% der maximal in der jeweiligen Zusammensetzung löslichen Menge. Die wässrigen Zusammensetzungen sind ausgewählt aus

- (i) wässrigen Papierstreichfarben mit einem Feststoffgehalt von mindestens 72 Gew.%, vorzugsweise von mindestens 75 Gew.%, einem Gehalt an mindestens einem, als Bindemittel für Papierstreichfarben geeigneten Polymer mit einer Glasübergangstemperatur T_g von kleiner als 50 °C, einem Gehalt an anorganischen Pigmenten von mindestens 60 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, einem Gehalt an vorzugsweise mindestens 5 Gew.-Teilen oder mindestens 10 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Pigment, des Harnstoffs und optional einem Gehalt an weiteren Additiven;
- (ii) wässrigen, pigmentfreien Bindemitteldispersionen für Papierstreichfarben mit einem Feststoffgehalt von mindestens 21, vorzugsweise mindestens 40 Gew.%, besonders bevorzugt mindestens 50%, einem Gehalt an 20 bis 70 Gew.%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.% eines in Wasser dispergierten, als Bindemittel für Papierstreichfarben geeigneten Polymers mit einer Glasübergangstemperatur T_g von kleiner als 50 °C und einem Gehalt an mindestens 1 Gew.%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.% , bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, des Harnstoffs, wobei Polymere, die aus fluorierten Acrylaten aufgebaut sind, ausgeschlossen sind;
- (iii) wässrigen, bindemittelfreien Pigmentaufschlämmungen mit einem Feststoffgehalt von mindestens 60 Gew.%, vorzugsweise mindestens 70 oder mindestens 80 Gew.%, einem Gehalt an mindestens 60 Gew.% oder mindestens 70 Gew.% an anorganischen Pigmenten und einem Gehalt an vorzugsweise mindestens 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Pigment des Harnstoffs;
- (iv) wässrigen, pigmentfreien Stärkelösungen, die über den Gelierungspunkt der Stärke erwärmt wurden, mit einem Gehalt an mindestens 8 Gew.%, vorzugsweise mindestens 20 oder mindestens 30 Gew.% Stärke und vorzugsweise mindestens 10 Gew.% des Harnstoffs.

Die wässrigen Zusammensetzungen sind vorzugsweise geeignet für die Verwendung zur Reduzierung der für die Trocknung von mit wässriger Papierstreichfarbe gestrichenem Papier benötigten Energiemenge und/oder zur Reduzierung der Viskosität von Papierstreichfarben und/oder zur Erhöhung der Glätte von gestrichenem Papier. Vergleichsstandard ist dabei jeweils die entsprechende harnstofffreie Zusammensetzung.

Bevorzugte wässrige Bindemitteldispersionen enthalten Harnstoff $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ in einer Menge von 1 bis 100% oder 20 bis 100% oder 50 bis 100% oder 70 bis 100% oder 90 bis 100% der maximal in der Zusammensetzung löslichen Menge. Der Feststoffgehalt der wässrigen Bindemitteldispersionen beträgt vorzugsweise mindestens 50 Gew.% oder mindestens 60 Gew.%

Die in den Streichfarben und Bindemitteldispersionen als Bindemittel einsetzbaren Polymere sind herstellbar als Emulsionspolymerisat durch radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation aus einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren, wobei die Polymerisation der Monomeren in Gegenwart einer Molekulargewichtsreglerzusammensetzung erfolgen kann. Die polymeren Bindemittel haben eine Glasübergangstemperatur T_g von kleiner als 50°C , vorzugsweise kleiner 30°C . Die Glasübergangstemperatur lässt sich bestimmen durch Differential Scanning Calorimetrie (ASTM D 3418-08, sogenannte "midpoint temperature").

Geeignete ethylenisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Monomere können ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus vinylaromatischen Verbindungen, konjugierten aliphatischen Dienen, ethylenisch ungesättigten Säuren, ethylenisch ungesättigten Carbonsäureamiden, ethylenisch ungesättigten Carbonsäurenitrilen, Vinylestern von gesättigten C_1 - bis C_{20} -Carbonsäuren, Estern der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit einwertigen C_1 - bis C_{20} -Alkoholen, Allylestern gesättigter Carbonsäuren, Vinylethern, Vinylketonen, Dialkylestern ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyrrolidin, N-Vinylformamid, N,N-Dialkylaminoalkylacrylamiden, N,N-Dialkylaminoalkylmethacrylamiden, N,N-Dialkylaminoalkylacrylaten, N,N-Dialkylaminoalkylmethacrylaten, Vinylhalogeniden, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.

Das Emulsionspolymerisat besteht vorzugsweise zu mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren. Die Hauptmonomeren sind ausgewählt aus C_1 - C_{20} -Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren. Zu nennen sind z. B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C_1 - C_{10} -Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat. Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet. Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z. B. Vinylaurat, Vinylstearat, Vinylpropionat, Versäurevinylester und Vinylacetat. Als vinyl-

aromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, alpha- und p-Methylstyrol, alpha-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril. Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid. Als Vinyl-
5 nylether zu nennen sind z. B. Vinylmethylether oder Vinylisobutylether. Bevorzugt wird Vinyl-
nylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen. Als Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-
Atomen und ein oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Ethylen, Propylen, Butadien,
Isopren und Chloropren genannt.

- 10 Bevorzugte Hauptmonomere sind C1-C10-Alkyl(meth)acrylate und Mischungen der Alkyl(meth)-
acrylate mit Vinylaromaten, insbesondere Styrol (zusammenfassend auch als Polyacrylat-
Bindemittel bezeichnet) oder Kohlenwasserstoffe mit 2 Doppelbindungen, insbesondere Butadi-
en, oder Gemische von derartigen Kohlenwasserstoffen mit Vinylaromaten, insbesondere Styrol
15 (zusammenfassend auch als Polybutadien-Bindemittel bezeichnet). Bei Polybutadien-
Bindemitteln kann das Gewichtsverhältnis von Butadien zu Vinylaromaten (insbesondere Styrol)
z. B. 10:90 bis 90:10, vorzugsweise 20:80 bis 80:20 betragen. Besonders bevorzugt sind Po-
lybutadien-Bindemittel.

- Neben den Hauptmonomeren kann das Polymer weitere Monomere enthalten, z. B. Monomere
20 mit Carbonsäure, Sulfonsäure oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt sind Carbonsäuregrup-
pen. Genannt seien z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumar-
säure und Aconitsäure. Der Gehalt an ethylenisch ungesättigten Säuren im Emulsionspolymeri-
sat ist im Allgemeinen kleiner oder gleich 10 Gew.-%. Weitere Monomere sind z. B. auch Hyd-
roxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C1-C10-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, oder
25 Amide wie (Meth)acrylamid.

- In einer Ausführungsform der Erfindung ist das Polymerisat zu mindestens 60 Gew. % aus Bu-
tadien oder Mischungen von Butadien und Styrol oder zu mindestens 60 Gew. % aus C1 bis
C20 Alkyl(meth)acrylaten oder Mischungen von C1 bis C20 Alkyl(meth)acrylaten und Styrol
30 aufgebaut.

Bevorzugte polymere Bindemittel sind

- (a) Copolymere aus (a1) 19,9 bis 80 Gew.-Teile mindestens einer vinylaromatischen Verbin-
dung, vorzugsweise Styrol oder Methylstyrol, (a2) 19,9 bis 80 Gew.-Teile mindestens eines
35 konjugierten aliphatischen Diens, vorzugsweise Butadien, (a3) 0,1 bis 10 Gew.-Teile min-
destens einer ethylenisch ungesättigten Säure, vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methac-
rylsäure und (a4) 0 bis 20 Gew.-Teile mindestens eines anderen monoethylenisch ungesät-
tigten Monomeren, wobei die Summe der Gew.-Teile der Monomeren (a1) bis (a4) 100 be-
trägt
40 (b) Copolymere aus (b1) 19,9 bis 80 Gew.-Teilen mindestens einer vinylaromatischen Verbin-
dung, vorzugsweise Styrol oder Methylstyrol, (b2) 19,9 bis 80 Gew.-Teilen mindestens ei-
nes Acrylatmonomers ausgewählt aus C1- bis C10-Alkylacrylaten und C1- bis C10-Alkyl-
methacrylaten, vorzugsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat,

Propylheptylacrylat oder deren Gemisch, (b3) 0,1 bis 10 Gew.-Teilen mindestens einer ethylenisch ungesättigten Säure, vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und (a4) 0 bis 20 Gew.-Teile mindestens eines anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, wobei die Summe der Gew.-Teile der Monomeren (a1) bis (a4) 100 beträgt.

- 5 (c) Copolymere aus Vinylacetat und mindestens einem (Meth)acrylatmonomer, ausgewählt aus C1- bis C10-Alkylacrylaten und C1- bis C10-Alkylmethacrylaten und
(d) Ethylen/Vinylacetat Copolymere.

In einer Ausführungsform der Erfindung werden als Monomere

- 10 (A1) 19,8 bis 80 Gew.-Teile, vorzugsweise 25 bis 70 Gew.-Teile mindestens einer vinylaromatischen Verbindung,
(B1) 19,8 bis 80 Gew.-Teile, vorzugsweise 25 bis 70 Gew.-Teile mindestens eines konjugierten aliphatischen Diens,
(C1) 0,1 bis 15 Gew.-Teile mindestens einer ethylenisch ungesättigten Säure und
15 (D1) 0 bis 20 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-Teile mindestens eines weiteren, von den Monomeren (A1) bis (C1) verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomeren
eingesetzt, wobei die Summe der Gew.-Teile der Monomeren (A1) bis (D1) 100 beträgt.

20 In einer Ausführungsform der Erfindung werden als Monomere

- (A2) 19,8 bis 80 Gew.-Teile, vorzugsweise 25 bis 70 Gew.-Teile mindestens einer vinylaromatischen Verbindung,
(B2) 19,8 bis 80 Gew.-Teile, vorzugsweise 25 bis 70 Gew.-Teile mindestens eines Monomeren ausgewählt aus C1- bis C18-Alkylestern der Acrylsäure und C1- bis C18-Alkylestern
25 der Methacrylsäure,
(C2) 0,1 bis 15 Gew.-Teile mindestens einer ethylenisch ungesättigten Säure und
(D2) 0 bis 20 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-Teile mindestens eines weiteren, von den Monomeren (A2) bis (C2) verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomeren
30 eingesetzt, wobei die Summe der Gew.-Teile der Monomeren (A2) bis (D2) jeweils 100 beträgt.

Als Monomere der Gruppe (A1) bzw. (A2) kommen vinylaromatische Verbindungen in Betracht, z.B. Styrol, α -Methylstyrol und/oder Vinyltoluol und deren Gemisch. Aus dieser Gruppe von Monomeren wird vorzugsweise Styrol verwendet. 100 Gew.-Teile der bei der Polymerisation insgesamt eingesetzten Monomermischungen enthalten beispielsweise 19,8 bis 80 Gew.-Teile und
35 vorzugsweise 25 bis 70 Gew.-Teile mindestens eines Monomers der Gruppe (A1) bzw. (A2).

- Monomere der Gruppe (B1) sind beispielsweise Butadien-1,3, Isopren, Pentadien-1,3, Dimethylbutadien-1,3 und Cyclopentadien. Aus dieser Gruppe von Monomeren setzt man vorzugsweise Butadien-1,3 und/oder Isopren ein. 100 Gew.-Teile der Monomermischungen, die bei der Emulsionspolymerisation insgesamt eingesetzt werden, enthalten beispielsweise 19,8 bis 80 Gew.-Teile, vorzugsweise 25 bis 70 Gew.-Teile und insbesondere 25 bis 60 Gew.-Teile mindestens eines Monomers der Gruppe (B1).
- 40

Monomere der Gruppe (C1) bzw. (C2) sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren und Vinylphosphonsäure und Salze dieser Säuren. Als ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren werden vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome im Molekül aufweisende α,β -monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren eingesetzt. Beispiele hierfür sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure und Vinylmilchsäure. Als ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren eignen sich beispielsweise Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Sulfopropylacrylat und Sulfopropylmethacrylat. Besonders bevorzugt sind Acrylsäure und Methacrylsäure, insbesondere Acrylsäure. Die Säuregruppen enthaltenden Monomeren der Gruppe (C1) bzw. (C2) können in Form der freien Säuren sowie in partiell oder vollständig mit geeigneten Basen neutralisierter Form bei der Polymerisation eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet man Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak als Neutralisationsmittel. 100 Gew.-Teile der Monomermischungen, die bei der Emulsionspolymerisation eingesetzt werden, enthalten beispielsweise 0,1 bis 15 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-Teile oder 1 bis 8 Gew.-Teile mindestens eines Monomers der Gruppe (C1) bzw. (C2).

Als Monomere der Gruppe (B2) kommen Ester der Acrylsäure und der Methacrylsäure mit einwertigen C_1 - bis C_{18} -Alkoholen wie Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylacrylat, n-Propylmethacrylat, Isopropylacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, sec.-Butylacrylat, sec.-Butylmethacrylat, tert.-Butylacrylat, tert.-Butylmethacrylat, Pentylacrylate, Pentylmethacrylate, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat in Betracht. 100 Gew.-Teile der bei der Polymerisation insgesamt eingesetzten Monomermischungen enthalten beispielsweise 19,8 bis 80 Gew.-Teile und vorzugsweise 25 bis 70 Gew.-Teile mindestens eines Monomers der Gruppe (B2).

Als Monomere der Gruppe (D2) kommen andere monoethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Beispiele hierfür sind ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide wie insbesondere Acrylamid und Methacrylamid, ethylenisch ungesättigte Carbonsäurenitrile wie insbesondere Acrylnitril und Methacrylnitril, Vinylester von gesättigten C_1 - bis C_{18} -Carbonsäuren, vorzugsweise Vinylacetat, Allylester gesättigter Carbonsäuren, Vinylether, Vinylketone, Dialkylester ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyrrolidin, N-Vinylformamid, N,N-Dialkylaminoalkylacrylamide, N,N-Dialkylaminoalkylmethacrylamide, N,N-Dialkylaminoalkylacrylate, N,N-Dialkylaminoalkylmethacrylate, Vinylchlorid und Vinylidenchlorid. Als Monomere der Gruppe (D1) kommen die Monomere der Gruppe (D2) und außerdem Ester der Acrylsäure und der Methacrylsäure mit einwertigen C_1 - bis C_{18} -Alkoholen wie Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylacrylat, n-Propylmethacrylat, Isopropylacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, sec.-Butylacrylat, sec.-Butylmethacrylat, tert.-Butylacrylat, tert.-Butylmethacrylat, Pentylacrylate, Pentylmethacrylate, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat in Betracht. Diese Gruppe von Monomeren wird gegebenenfalls zur Modifizierung der Polymeren eingesetzt. 100 Gew.-Teile der bei der Emulsionspolymerisation eingesetzten Monomermischungen enthalten

beispielsweise 0 bis 20 Gew.-Teile, oder 0,1 bis 15 Gew.-Teile und insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-Teile mindestens eines Monomers der Gruppe (D1) bzw. (D2).

5 In einer Ausführungsform der Erfindung werden die weiteren Monomeren (D1) und (D2) in Mengen von jeweils 0,1-15 Gew.-Teilen eingesetzt; die vinylaromatische Verbindung ist ausgewählt aus Styrol, Methylstyrol und deren Gemisch; das konjugierte aliphatische Dien ist ausgewählt aus 1,3-Butadien, Isopren und deren Gemisch; und die ethylenisch ungesättigte Säure ist ausgewählt aus einer oder mehrerer Verbindungen der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Vinylmilchsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, Vinylphosphonsäure und Salzen dieser Säuren.

Bei der Emulsionspolymerisation verwendet man üblicherweise Initiatoren, die unter den Reaktionsbedingungen Radikale bilden. Die Initiatoren werden beispielsweise in Mengen bis zu 15 2 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 0,9 Gew.-%, z.B. von 1,0 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren, eingesetzt. Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind z.B. Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Natrium- oder Kaliumpersulfat, Redoxkatalysatoren und Azoverbindungen wie 2,2-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 2,2-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) und 2,2-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid. Beispiele für weitere geeignete Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Di-tert.-butylperoxid, Diamylperoxid, Dioctanoylperoxid, Didecanoylperoxid, Dilaurylperoxid, Bis(o-toluy)lperoxid, Succinylperoxid, tert.-Butalperacetat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylhydroperoxid, Azo-bis-isobutyronitril, 2,2'-Azo-bis-(2-methylbutyronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) und 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyroamidin)dihydrochlorid. Bevorzugt sind Initiatoren ausgewählt aus der Gruppe der Peroxodisulfate, Peroxosulfate, Azoinitiatoren, organischen Peroxide, organischen Hydroperoxide und Wasserstoffperoxid. Besonders bevorzugt werden wasserlösliche Initiatoren eingesetzt, z. B. Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat, Natriumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat und/oder Ammoniumperoxodisulfat. Man kann die Polymerisation auch mit Hilfe energiereicher Strahlen wie Elektronenstrahlen oder durch Bestrahlen mit UV-Licht initiieren.

Die Menge an Molekulargewichtsreglern beträgt beispielsweise 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren. Die Regler werden vorzugsweise zusammen mit den Monomeren zudosiert. Sie können jedoch auch teilweise oder vollständig in der Vorlage anwesend sein. Sie können auch stufenweise gegenüber den Monomeren versetzt zudosiert werden.

Um die Dispergierung der Monomeren in dem wässrigen Medium zu unterstützen, kann man 40 die üblicherweise als Dispergiermittel eingesetzten Schutzkolloide und/oder Emulgatoren verwenden. Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet man in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 411 bis 420. Als Emulgatoren kommen grenzflächenaktive Stoffe

- in Betracht, deren zahlenmittleres Molekulargewicht üblicherweise unterhalb von 2000 g/mol oder vorzugsweise unterhalb von 1500 g/mol liegt, während das zahlenmittlere Molekulargewicht der Schutzkolloide oberhalb von 2000 g/mol liegt, beispielsweise von 2000 bis 100000 g/mol, insbesondere von 5000 bis 50000 g/mol. Geeignete Emulgatoren sind beispielsweise
- 5 ethoxylierte C₈- bis C₃₆-Fettalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad von 3 bis 50, ethoxylierte Mono-, Di- und Tri- C₄- bis C₁₂-Alkylphenole mit einem Ethoxylierungsgrad von 3 bis 50, Alkalimetallsalze von Dialkylestern der Sulfobernsteinsäure, Alkalimetall- und Ammoniumsalze von C₈- bis C₁₂-Alkylsulfaten, Alkalimetall- und Ammoniumsalze von C₁₂- bis C₁₈-Alkylsulfonsäuren und Alkalimetall- und Ammoniumsalze von C₉- bis C₁₈-Alkylarylsulfonsäuren. Kation
- 10 onaktive Emulgatoren sind z.B. Verbindungen mit mindestens einer Amino- oder Ammoniumgruppe und mindestens einer C₈-C₂₂-Alkylgruppe. Falls Emulgatoren und/oder Schutzkolloide als Hilfsmittel zum Dispergieren der Monomeren mit verwendet werden, betragen die davon verwendeten Mengen beispielsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren.
- 15 Geeignete Schutzkolloide sind beispielsweise abgebaute Stärke, insbesondere Maltodextrin. Als Ausgangstärken zur Herstellung der abgebauten Stärken eignen sich alle nativen Stärken wie Stärken aus Mais, Weizen, Hafer, Gerste, Reis, Hirse, Kartoffeln, Erbsen, Tapioka, Sorghum oder Sago. Von Interesse sind außerdem solche natürlichen Stärken, die einen hohen Amylopektingehalt aufweisen wie Wachsmaisstärke und Wachskartoffelstärke. Der Amylopektingehalt dieser Stärken liegt oberhalb von 90 %, meistens bei 95 bis 100 %. Auch chemisch
- 20 durch Veretherung oder Veresterung modifizierte Stärken können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerdispersionen eingesetzt werden. Solche Produkte sind bekannt und im Handel erhältlich. Sie werden beispielsweise durch Veresterung von nativer Stärke oder abgebauter nativer Stärke mit anorganischen oder organischen Säuren, deren Anhydriden oder
- 25 Chloriden hergestellt. Von besonderem Interesse sind phosphatierte und acetylierte abgebaute Stärken. Die gängigste Methode zur Veretherung von Stärken besteht in der Behandlung von Stärke mit organischen Halogenverbindungen, Epoxiden oder Sulfaten in wässriger alkalischer Lösung. Bekannte Stärkeether sind Alkylether, Hydroxyalkylether, Carboxyalkylether und Allylether. Außerdem eignen sich die Umsetzungsprodukte von Stärken mit 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid. Besonders bevorzugt sind abgebaute native Stärken, insbesondere zu Maltodextrin abgebaute native Stärken. Weitere geeignete Stärken sind kationisch modifizierte Stärken, d.h. Stärkeverbindungen, welche Aminogruppen oder Ammoniumgruppen aufweisen. Die abgebauten Stärken haben beispielsweise eine intrinsische Viskosität η_i von weniger als 0,07 dl/g oder weniger als 0,05 dl/g. Die intrinsische Viskosität η_i der abgebauten Stärken liegt vorzugsweise in dem Bereich von 0,02 bis 0,06 dl/g. Die intrinsische Viskosität η_i wird
- 30 bestimmt gemäß DIN EN1628 bei einer Temperatur von 23 °C.
- 35

In einer Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Emulsionspolymerisation in Gegenwart von Saatpartikeln. Die Vorlage enthält dann Polymersaat, insbesondere eine Polystyrolsaat, d.h.

40 eine wässrige Dispersion von feinteiligem Polymer, vorzugsweise Polystyrol, mit einem Teilchendurchmesser von 20 bis 40 nm.

Die Emulsionspolymerisation erfolgt in einem wässrigen Medium. Hierbei kann es sich z.B. um vollständig entsalztes Wasser handeln oder auch um Mischungen aus Wasser und einem damit mischbaren Lösemittel wie Methanol, Ethanol oder Tetrahydrofuran. Sobald die jeweils gewünschte Polymerisationstemperatur erreicht ist oder innerhalb einer Zeitspanne von 1 bis 15 Minuten, vorzugsweise 5 bis 15 Minuten nach dem Erreichen der Polymerisationstemperatur beginnt man mit dem Dosieren der Monomeren. Sie können beispielsweise kontinuierlich innerhalb von beispielsweise 60 Minuten bis zu 10 Stunden, meistens innerhalb von 2 bis 4 Stunden in den Reaktor gepumpt werden. Vorzugsweise wird das Reaktionsgemisch in der Vorlage auf die erforderliche Temperatur erhitzt, bei der die Polymerisation abläuft. Diese Temperaturen betragen beispielsweise 80 bis 130°C, vorzugsweise 85 bis 120°C. Die Polymerisation kann auch unter Druck durchgeführt, z.B. bei Drücken bis zu 15 bar, z.B. bei 2 bis 10 bar. Die Monomerzufuhr kann als Batchprozess, kontinuierlich oder stufenweise erfolgen.

Nach Abschluss der Polymerisation kann man optional weiteren Initiator zum Reaktionsgemisch zugeben und eine Nachpolymerisation bei gleicher, niedrigerer oder auch höherer Temperatur wie bei der Hauptpolymerisation durchführen. Um die Polymerisationsreaktion zu vervollständigen reicht es in den meisten Fällen, das Reaktionsgemisch nach Zugabe sämtlicher Monomeren noch beispielsweise 1 bis 3 Stunden bei der Polymerisationstemperatur zu rühren. Der pH-Wert kann bei der Polymerisation beispielsweise 1 bis 5 betragen. Nach der Polymerisation wird der pH-Wert beispielsweise auf einen Wert zwischen 6 und 7 eingestellt. Man erhält eine wässrige Polymerdispersion, deren dispergierte Teilchen einen mittleren Teilchendurchmesser von vorzugsweise 80 bis 200 nm aufweisen. Der mittlere Teilchendurchmesser der Polymerteilchen kann durch dynamische Lichtstreuung an einer 0,005 bis 0,01 Gew.-%ige wässrigen Polymerdispersion bei 23°C mit Hilfe eines Autosizers IIC der Fa. Malvern Instruments, England, ermittelt werden. Die Angaben beziehen sich jeweils auf den mittleren Durchmesser der Kumulantenwertung (cumulant z-average) der gemessenen Autokorrelationsfunktion gemäß IOS-Norm 13321.

Die Herstellung der harnstoffhaltigen Bindemitteldispersion kann dadurch erfolgen, dass die gewünschte Menge Harnstoff (vorzugsweise 50-100% der maximal löslichen Menge) in eine harnstofffreie Bindemitteldispersion gelöst wird. Der Harnstoff kann aber auch ganz oder teilweise bereits vor der Polymerisation der Monomere zugegeben werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird zumindest ein Teil des Harnstoffs während der Polymerisation zugegeben. Dieses Verfahren hat den Vorteil dass aufgrund der Lösungsenthalpie von Harnstoff in Wasser dem Reaktionsmedium Reaktionswärme entzogen wird und dementsprechend der Aufwand für eine externe Kühlung reduziert werden kann.

Bevorzugte wässrige, bindemittelfreie Pigmentaushlämungen enthalten Harnstoff H₂N-CO-NH₂ in einer Menge von 1 bis 100% oder 50 bis 100% oder 70 bis 100% oder 90 bis 100% der maximal in der Zusammensetzung löslichen Menge. Der Feststoffgehalt der wässrigen Pigmentaushlämungen beträgt vorzugsweise mindestens 80 Gew.-%.

- Die Pigmente und beliebige Mischungen derselben sind in den Pigmentaufschlämmungen in Wasser dispergiert. 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. Vorzugsweise sind die Pigmente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Calciumsulfat, Calciumaluminatsulfat, Bariumsulfat, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Kieselsäuren, Aluminiumoxide, Aluminiumhydrat, Silikaten, Titandioxid, Zinkoxid, Kaolin, Tonerde, Talkum und Siliziumdioxid.
- Die Herstellung der wässrigen Pigmentaufschlämmung kann dadurch erfolgen, dass die Pigmente zusammen mit zumindest einem Teil des Harnstoffs vermahlen werden oder dass der Harnstoff in eine harnstofffreie wässrige Pigmentaufschlämmung eingebracht wird.
- Bevorzugte wässrige Stärkelösungen enthalten Harnstoff $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ in einer Menge von 1 bis 100% oder 20 bis 100% oder 50 bis 100% oder 70 bis 100% oder 90 bis 100% der maximal in der Zusammensetzung löslichen Menge. Der Feststoffgehalt der wässrigen Stärkezusammensetzungen beträgt vorzugsweise mindestens 45 oder mindestens 50 oder mindestens 55 Gew. %.
- Unter Stärke soll in diesem Zusammenhang jegliche native, modifizierte oder abgebaute Stärke verstanden werden. Native Stärken können aus Amylose, Amylopektin oder deren Gemischen bestehen. Bei modifizierten Stärken kann es sich um oxidierte Stärken, 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.
- Die wässrige Stärkezusammensetzung kann dadurch hergestellt werden, dass die Stärke in Wasser in Gegenwart von mindestens einem Teil des Harnstoffs über den Gelierungspunkt der Stärke erwärmt wird oder dass Harnstoff in eine harnstofffreie, wässrige Stärkezusammensetzung, die über ihren Gelierungspunkt erwärmt wurde, eingebracht wird.
- Bevorzugte wässrige Papierstreichfarben enthalten Harnstoff $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ in einer Menge von 50 bis 100% oder 70 bis 100% oder 90 bis 100% der maximal in der Zusammensetzung löslichen Menge. Bezogen auf 100 Gew.-Teile Pigment enthalten die Papierstreichfarben vorzugsweise mindestens 5 Gew.-Teile oder mindestens 10 Gew.-Teile des Harnstoffs.

- Papierstreichmassen enthalten neben Wasser im allgemeinen Pigmente, ein oder mehrere Bindemittel und optional Hilfsmittel wie z.B. einen oder mehrere Verdicker zur Einstellung der erforderlichen rheologischen Eigenschaften, einen oder mehrere Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzfarbstoffe, insbesondere als optischen Aufheller und weitere Hilfsstoffe, z. B. Füllstoffe, Verlaufshilfsmittel oder sonstige Farbstoffe. Die erfindungsgemäßen Papierstreichfarben enthalten mindestens eines der oben näher beschriebenen, als Bindemittel für Papierstreichfarben geeigneten Polymere mit einer Glasübergangstemperatur T_g von kleiner als 50 °C oder von kleiner als 30 °C.
- 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 verwendet man beispielsweise 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).
- Als Bindemittel kann insbesondere ein Gemisch der oben genannten, synthetischen Bindemittel mit der oben genannten Stärke verwendet werden. Hierfür können vorteilhafterweise die erfindungsgemäßen harnstoffhaltigen Bindemitteldispersionen bzw. die oben beschriebenen, harnstoffhaltigen wässrigen Stärkezusammensetzungen eingesetzt werden. Der Anteil der Stärke kann dabei 1 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 90 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt 30 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtssumme von synthetischem Bindemittel und Stärke betragen. In einer Ausführungsform enthält die Papierstreichfarbe mindestens 3 Gew.-Teile Stärke, z.B. 3 bis 18 oder 3 bis 12 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile Pigmente.
- Die Papierstreichmasse enthält die oben genannten anorganischen Pigmente in einer Menge von mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 80 Gew.%, z.B. 80 bis 95 Gew.% oder 80 bis 90 Gew.%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt.
- Als Verdicker kommen neben synthetischen Polymerisaten, vorzugsweise vernetztes Polyacrylat, auch Verdicker auf natürlicher Basis in Betracht, insbesondere Cellulosen, vorzugsweise Carboxymethylcellulose.
- Bevorzugte Papierstreichfarben sind dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmente ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Calciumsulfat, Calciumaluminatsulfat, Bariumsulfat, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Kieselsäuren, Aluminiumoxide, Aluminiumhydrat, Silikaten, Titandioxid, Zinkoxid, Kaolin, Tonerde, Talkum und Siliziumdioxid und dass die Papierstreichfarben zusätzlich mindestens ein Additiv enthalten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verdickern, weiteren polymeren Bindemitteln, Co-Bindemitteln, optischen Aufhellern, Füllstoffen, Verlaufshilfsmitteln, Dispergatoren, Tensiden, Gleitmitteln (z.B. Calciumstearat und Wachse), Neutralisationsmitteln (z.B. NaOH oder Ammoniumhydroxid) zur pH-Werteinstellung, Entschäumen, Entlüftungsmitteln, Konservierungsmitteln (z.B. Biocide), und Farbstoffen (insbe-

sondere lösliche Farbstoffe). Optische Aufheller sind z.B. Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzfarbstoffe, insbesondere Stilbene.

5 Der pH Wert der Papierstreichmasse wird vorzugsweise auf Werte von 6 bis 10, insbesondere 7 bis 9,5 eingestellt.

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

- 10 - eine oben beschriebene, erfindungsgemäßen Papierstreichfarbe zur Verfügung gestellt wird;
und
- die Papierstreichfarbe auf mindestens eine Oberfläche von Papier oder Karton aufgebracht und anschließend getrocknet wird.

15 Die Papierstreichfarbe wird vorzugsweise auf unbeschichtete Rohpapiere oder unbeschichteten Karton 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, Film-
20 presse, Bladecoater, Luftbürste, Rakel, Vorhangstreichverfahren (curtain coating) oder Spray-Coater. Je nach Pigmentsystem können die Papierstreichfarben für den Grundstrich und/oder für den Deckstrich verwendet werden.

Durch Verwendung von vergleichsweise hohen Mengen an Harnstoff in Papierstreichfarben und in zur Herstellung von Papierstreichfarben benötigten wässrigen Papierstreichfarbkomponenten können Papierstreichfarben mit besonders hohem Feststoffgehalt hergestellt werden, welche
25 sich aufgrund von geringen Viskositäten bei hoher Scherung gut auf industriellen Papierbeschichtungsanlagen verarbeiten lassen. Beschichtete Papiere zeichnen sich durch eine besonders hohe Glätte aus. Sie sind in den üblichen Druckverfahren, wie Hochdruck, Tiefdruck, Offsetdruck, Digitaldruck, Inkjet-Druck, Flexodruck, Zeitungsdruck, Buchdruck, Sublimationsdruck, Laserdruck, elektrophotographischer Druck oder einer Kombination dieser Druckverfahren gut
30 bedruckbar. Der Einsatz von Harnstoff in Bindemitteldispersionen führt außerdem zu einer verbesserten Calciumionenstabilität. Außerdem ergeben sich für Papierstreichfarben mit hohem Harnstoffgehalt die zusätzlichen Vorteile der Möglichkeit zur Chemikalienreduktion (Bindemittel und Stärke), ohne Qualitätseinbußen.

35 Beispiele

Sofern sich aus dem Zusammenhang nichts anderes ergibt, bedeuten die Angaben in Prozent immer Gewichtsprozent. Die Angabe eines Gehalts bezieht sich auf den Gehalt in wässriger Lösung oder Dispersion.

40 Die Feststoffgehalte werden bestimmt, indem eine definierte Menge der jeweiligen wässrigen Polymerdispersion (ca. 5 g) bei 140 °C in einem Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz ge-

trocknet wird. Es werden jeweils zwei separate Messungen durchgeführt und der Mittelwert gebildet.

Beispiel 1: Viskosität wässriger Bindemitteldispersionen

5

Es wurden wässrige Bindemitteldispersionen mit den in Tabelle 1 angegebenen Bestandteilen hergestellt und die Viskosität gemessen (Messmethode Brookfield, 100 rpm, 23 °C ,Spindel Nr.2).

10 Tabelle 1: Wässrige Bindemitteldispersionen

Nr.	Dispersion	Harnstoffzusatz [Gew.-Teile]	Feststoffgehalt [%]	Viskosität [mPa s]
1	D1	-	54,2	387
2	D1	30	65,4	108
3	D1	45	69,1	83
4	D2	-	48,9	106
5	D2	30	61,5	63
6	D2	50	66,3	73
7	D3	-	50,5	116
8	D3	30	62,2	74
9	D3	50	67,2	63
10	D4	-	48,8	122
11	D4	30	60,6	71
12	D4	50	64,4	56
13	D5	-	49	74
14	D5	30	61,3	52
15	D5	50	66,3	47
16	D6	-	49,6	230
17	D6	30	62	91
18	D6	50	64,8	71
19	D7	-	50,8	266
20	D7	30	61,6	109
21	D7	50	67,3	86

D1: 55%ige Dispersion aus 60% Styrol / 40% Butadien

D2: 50%ige Dispersion aus 45% Styrol / 45% Butadien / 10% Acrylnitril

D3: 50%ige Dispersion aus 60% Styrol / 30% Butadien / 10% abgebauter Stärke

D4: 50%ige Dispersion aus 50% Styrol / 50% n-Butylacrylat

15 D5: 50%ige Dispersion aus 50% Vinylacetat / 50% n-Butylacrylat

D6: 50%ige Dispersion aus 10% Styrol / 80% n-Butylacrylat / 10% Acrylnitril

D7: 50%ige Dispersion aus 45% Styrol / 45% n-Butylacrylat / 10% abgebauter Stärke

20 Für alle Dispersionstypen konnte bei Harnstoffzusatz trotz deutlicher Erhöhung des Feststoffgehalts eine deutliche Reduzierung der Viskosität erreicht werden.

Beispiel 2: Viskosität wässriger Pigmentaufschlämmungen

Es wurden wässrige Pigmentaufschlämmungen mit den in Tabelle 2 angegebenen Bestandteilen hergestellt und die Viskosität gemessen (Messmethode Brookfield, 100 rpm, 23 °C ,Spindel Nr.2).

Tabelle 2: Wässrige Pigmentaufschlämmungen

Nr.	Pigment	Harnstoffzusatz [Gew.-Teile]	Feststoffgehalt [%]	Viskosität [mPa s]
1	Hydrocarb 60 GU	-	77,3	195
2	Hydrocarb 60 GU	1	77,5	170
3	Hydrocarb 60 GU	2	77,6	159
4	Hydrocarb 60 GU	5	78,1	135
5	Hydrocarb 60 GU	10	79,1	109
6	Hydrocarb 60 GU	20	80,3	89
7	Hydrocarb 90 GU	-	78	417
8	Hydrocarb 90 GU	1	78,1	323
9	Hydrocarb 90 GU	2	78,2	273
10	Hydrocarb 90 GU	5	78,6	201
11	Hydrocarb 90 GU	10	79,8	143
12	Hydrocarb 90 GU	20	80,2	110
13	Hydrocarb 95 ME	-	77,2	872
14	Hydrocarb 95 ME	1	77,3	612
15	Hydrocarb 95 ME	2	77,4	497
16	Hydrocarb 95 ME	5	78,1	311
17	Hydrocarb 95 ME	10	79,0	222
18	Hydrocarb 95 ME	20	80,1	212
19	Covercarb 60 ME	-	71,9	374
20	Covercarb 60 ME	1	72,2	285
21	Covercarb 60 ME	2	72,5	268
22	Covercarb 60 ME	5	72,8	218
23	Covercarb 60 ME	10	73,3	178
24	Covercarb 60 ME	20	75,8	153
25	Covercarb 60 ME	30	77,3	134
26	Covercarb 75 ME	-	71,7	593
27	Covercarb 75 ME	1	71,7	466
28	Covercarb 75 ME	2	71,8	414
29	Covercarb 75 ME	5	72,2	283
30	Covercarb 75 ME	10	72,3	198
31	Covercarb 75 ME	20	74,3	122
32	Covercarb 75 ME	30	76,4	93

Nr.	Pigment	Harnstoffzusatz [Gew.-Teile]	Feststoffgehalt [%]	Viskosität [mPa s]
33	Hydragloss 90	-	72,6	410
34	Hydragloss 90	1	72,6	314
35	Hydragloss 90	2	72,9	263
36	Hydragloss 90	5	73,5	183
37	Hydragloss 90	10	74	129
38	Hydragloss 90	20	75,7	108
39	Hydragloss 90	30	77,6	86
40	Capim SP	-	66,7	160
41	Capim SP	1	67,2	161
42	Capim SP	2	67,5	138
43	Capim SP	5	68,2	118
44	Capim SP	10	68,7	94
45	Capim SP	20	71,9	74
46	Capim SP	30	72,4	64

Hydrocarb 60 GU: natürliches CaCO₃; 60% < 2µm

Hydrocarb 90 GU: natürliches CaCO₃; 90% < 2µm

Hydrocarb 95 ME: natürliches CaCO₃; 95% < 2µm

5 Covercarb 60 ME: natürliches CaCO₃; 60% < 1µm; enge Korngrößenverteilung

Covercarb 75 ME: natürliches CaCO₃; 75% < 1µm; enge Korngrößenverteilung

Hydragloss 90: Kaolin fein; 96-100% < 2µm

Capim SP: Kaolin; 90% < 2µm

10 Für alle Pigmenttypen konnte bei Harnstoffzusatz trotz deutlicher Erhöhung des Feststoffgehalts eine deutliche Reduzierung der Viskosität erreicht werden.

Beispiel 3: Viskosität wässriger Stärkezusammensetzungen

15 Es wurden wässrige Stärkezusammensetzungen mit den in Tabelle 3 angegebenen Bestandteilen hergestellt und die Viskosität gemessen (Messmethode Brookfield, 100 rpm, 23 °C, Spindel Nr. 4 bzw. 5, abhängig von der Viskosität).

Als Stärke wurde Cargill C-Film 7311 verwendet. Die Stärke wurde im Wasserbad bei 95 °C 30
20 Minuten lang gekocht. Die Harnstoffzugabe erfolgte nach dem Kochen.

Tabelle 3: Wässrige Stärkezusammensetzungen

Nr.	Stärke	Harnstoffzusatz [Gew.-Teile]	Feststoffgehalt [%]	Viskosität [mPa s]	Temperatur [°C]
1	C-Film 7311	0	31,8	456	81,2
2	C-Film 7311	0	41,2	3480	75,2
3	C-Film 7311	5	40,8	2230	74,8
4	C-Film 7311	10	40,4	1980	70,3
5	C-Film 7311	20	39,7	1060	71,3

C-Film 7311: Maisstärke

- 5 Bei Verwendung von Harnstoff können Stärkezubereitungen erhalten, welche gegenüber Zusammensetzungen mit vergleichbarem Feststoffgehalt eine verringerte Viskosität aufweisen.

Beispiel 4: Calcium-Ionenstabilität wässriger Bindemitteldispersionen

- 10 Es wurden wässrige Bindemitteldispersionen mit den in Tabelle 4 angegebenen Bestandteilen hergestellt und die Calcium-Ionenstabilität gemessen.

- 15 Zur Messung der Calcium-Ionenstabilität werden 90 g (bezogen auf Feststoff) der zu untersuchenden Dispersion auf 200 g mit destilliertem Wasser verdünnt. 200 g dieser verdünnten Dispersion werden dann in einem Becherglas auf einen Magnetrührer gestellt, ein Rührstäbchen wird eingelegt und die Rührgeschwindigkeit so eingestellt, dass der entstandene ausgeprägte Rührkegel nicht den Boden des Becherglases erreicht. Nun wird aus einer Bürette langsam eine CaCl_2 -Lösung (10 %ige Lösung von CaCl_2 in Wasser) zugesetzt. Wenn man am Glas die ersten Flocken beobachtet, wird der Verbrauch der Titrationslösung abgelesen. Die Titration
- 20 wird dann fortgesetzt. Wenn der Rührkegel sich schließt, wird wieder der Verbrauch der Titrationslösung abgelesen. Messergebnisse sind der Titrationsverbrauch der CaCl_2 -Lösung bis zur ersten Flockenbildung sowie der Titrationsverbrauch bis zum Schließen des Rührkegels (Instabilität der Dispersion). Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

- 25 Tabelle 4 Ca-Ionenstabilität von wässrigen Bindemitteldispersionen

	1	2	3	4	5	6
Dispersion D8	100	90				
Dispersion D9			100	90		
Dispersion D10					100	90
Harnstoff		10		10		10
Feststoffgehalt	49,3	53,7	50,4	55,0	49,3	53,8
Ca-Stabilität (erste Flockenbildung)	0,2	0,6	0,2	>50	0,2	0,6
Ca-Stabilität (Instabilität)	19,4	30,2	24,6	> 50	14,8	24,9

D8: 50%ige Dispersion aus 45% Styrol / 45% Butadien / 10% Acrylnitril

D9: 50%ige Dispersion aus 60% Styrol / 40% Butadien

D10: 50%ige Dispersion aus 45% Styrol / 45% Butadien / 7% Acrylnitril / 3% abgebaute Stärke

5 Durch Harnstoffzusatz kann die Ca-Ionenstabilität der jeweiligen Bindemitteldispersion deutlich verbessert werden.

Beispiel 5: Glätte von gestrichenem Papier

10 Es wurden wässrige Papierstreichfarben mit den in Tabelle 5 angegebenen Bestandteilen hergestellt.

15 Die Zubereitung der Streichfarbe erfolgt in einem Rühraggregat, in das die einzelnen Komponenten nacheinander zugeführt werden. Die Pigmente werden in vordispersierter Form (slurry) zugegeben. Die anderen Komponenten werden nach den Pigmenten zugegeben, wobei die Reihenfolge der Reihenfolge im angegebenen Streichfarbenrezept entspricht. Die Einstellung des Endfeststoffgehalts erfolgt durch die Zugabe von Wasser.

Tabelle 5: Zusammensetzungen der getesteten Streichfarben

Streichfarbe	1	2	3
Pigment	100	100	100
Binder	10	10	10
Verdicker	1	1	1
Harnstoff	0	4	10
Ca-Stearat	0,1	0,1	0,1

20 Pigment: natürliches Ca-Carbonat, Teilchengröße 60% < 2µm

25 Die Streichfarben werden bei einer Geschwindigkeit von 1000 m/min mit einem Strichgewicht von 12 g/m² mit Stiffblademodus (Auftragswalze mit Bladeegalisierung) auf holzfreiem Papier aufgetragen.

Die Glätte des gestrichenen Papiers wird mit einem PPS (Parker Print Surf) Rauigkeitsmessgerät L&W PPS-Tester SE165 gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6 Messergebnisse Glätte von gestrichenem Papier

30

Streichfarbe	Feststoffgehalt	Harnstoffgehalt	Glätte [µm]
1	68%	0	3,86
2	75%	4	3,53
3	81%	10	3,31

Die Messungen zeigen, dass bei Erhöhung des Harnstoffgehaltes die Glätte des gestrichenen Papiers deutlich ansteigt (bzw. die Rauigkeit deutlich abnimmt).

Patentansprüche

1. Wässrige Zusammensetzung mit einem Gehalt an Harnstoff $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ in einer Menge von vorzugsweise 1-100% der maximal in der jeweiligen Zusammensetzung löslichen Menge, ausgewählt aus
- (i) wässrigen Papierstreichfarben mit einem Feststoffgehalt von mindestens 72 Gew.%, vorzugsweise von mindestens 75 Gew.%, einem Gehalt an mindestens einem, als Bindemittel für Papierstreichfarben geeigneten Polymers mit einer Glasübergangstemperatur T_g von kleiner als 50°C , einem Gehalt an anorganischen Pigmenten von mindestens 60 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, und optional einem Gehalt an weiteren Additiven;
- (ii) wässrigen, pigmentfreien Bindemitteldispersionen für Papierstreichfarben mit einem Feststoffgehalt von mindestens 21 Gew.%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.%, einem Gehalt an 20 bis 70 Gew.%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.% eines in Wasser dispergierten, als Bindemittel für Papierstreichfarben geeigneten Polymers mit einer Glasübergangstemperatur T_g von kleiner als 50°C und einem Gehalt an mindestens 1 Gew.%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.% , bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, des Harnstoffs, wobei Polymere, die aus fluorierten Acrylaten aufgebaut sind, ausgeschlossen sind;
- (iii) wässrigen, bindemittelfreien Pigmentaufschlämmungen mit einem Feststoffgehalt von mindestens 60 Gew.%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.% und einem Gehalt an mindestens 60 Gew.% an anorganischen Pigmenten und einem Gehalt an vorzugsweise mindestens 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Pigment des Harnstoffs;
- (iv) wässrigen, pigmentfreien Stärkelösungen, die über den Gelierungspunkt der Stärke erwärmt wurden, mit einem Gehalt an mindestens 8 Gew.% vorzugsweise mindestens 30 Gew.% Stärke.
2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 in der Form einer Bindemitteldispersion oder einer Papierstreichfarbe, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel ein Polymerisat ist, welches herstellbar ist durch radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation aus einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren, wobei die ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus vinylaromatischen Verbindungen, konjugierten aliphatischen Dienen, ethylenisch ungesättigten Säuren, ethylenisch ungesättigten Carbonsäureamiden, ethylenisch ungesättigten Carbonsäurenitrilen, Vinylestern von gesättigten C_1 - bis C_{20} -Carbonsäuren, Estern der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit einwertigen C_1 - bis C_{20} -Alkoholen, Allylestern gesättigter Carbonsäuren, Vinylethern, Vinylketonen, Dialkylestern ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyrrolidin, N-Vinylformamid, N,N-Dialkylaminoalkylacrylamiden, N,N-Dialkylaminoalkylmethacrylamiden, N,N-Dialkylaminoalkylacrylaten, N,N-Dialkylaminoalkylmethacrylaten, Vinylhalogeniden, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.

3. Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche in der Form einer Bindemitteldispersion oder einer Papierstreichfarbe, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel ausgewählt ist aus
- 5 (a) Copolymeren aus (a1) 19,9 bis 80 Gew.-Teile mindestens einer vinylaromatischen Verbindung, vorzugsweise Styrol oder Methylstyrol, (a2) 19,9 bis 80 Gew.-Teile mindestens eines konjugierten aliphatischen Diens, vorzugsweise Butadien, (a3) 0,1 bis 10 Gew.-Teile mindestens einer ethylenisch ungesättigten Säure, vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und (a4) 0 bis 20 Gew.-Teile mindestens eines anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, wobei die Summe der Gew.-Teile der
- 10 Monomeren (a1) bis (a4) 100 beträgt
- (b) Copolymeren aus (b1) 19,9 bis 80 Gew.-Teilen mindestens einer vinylaromatischen Verbindung, vorzugsweise Styrol oder Methylstyrol, (b2) 19,9 bis 80 Gew.-Teilen mindestens eines Acrylatmonomers ausgewählt aus C1- bis C10-Alkylacrylaten und C1- bis C10-Alkylmethacrylaten, vorzugsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butyl-
- 15 acrylat, Ethylhexylacrylat, Propylheptylacrylat oder deren Gemisch, (b3) 0,1 bis 10 Gew.-Teilen mindestens einer ethylenisch ungesättigten Säure, vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und (b4) 0 bis 20 Gew.-Teile mindestens eines anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, wobei die Summe der Gew.-Teile der Monomeren (b1) bis (b4) 100 beträgt.
- 20 (c) Copolymeren aus Vinylacetat und mindestens einem (Meth)acrylatmonomer, ausgewählt aus C1- bis C10-Alkylacrylaten und C1- bis C10-Alkylmethacrylaten und
- (d) Ethylen/Vinylacetat Copolymeren.
4. Zusammensetzung in der Form einer Bindemitteldispersion oder einer Papierstreichfarbe
- 25 gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel ein Polymerisat ist, welches zu mindestens 60 Gew. % aus Butadien oder Mischungen von Butadien und Styrol oder zu mindestens 60 Gew. % aus C1 bis C20 Alkyl(meth)acrylaten oder Mischungen von C1 bis C20 Alkyl(meth)acrylaten und Styrol aufgebaut ist.
- 30 5. Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche in der Form einer Bindemitteldispersion oder einer Papierstreichfarbe, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung des Bindemittels als Monomere
- (A1) 19,8 bis 80 Gew.-Teile mindestens einer vinylaromatischen Verbindung,
- (B1) 19,8 bis 80 Gew.-Teile mindestens eines konjugierten aliphatischen Diens,
- 35 (C1) 0,1 bis 15 Gew.-Teile mindestens einer ethylenisch ungesättigten Säure und
- (D1) 0 bis 20 Gew.-Teile mindestens eines weiteren, von den Monomeren (A1) bis (C1) verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomeren;
- oder
- (A2) 19,8 bis 80 Gew.-Teile mindestens einer vinylaromatischen Verbindung,
- 40 (B2) 19,8 bis 80 Gew.-Teile mindestens eines Monomeren ausgewählt aus C1- bis C18-Alkylestern der Acrylsäure und C1- bis C18-Alkylestern der Methacrylsäure,
- (C2) 0,1 bis 15 Gew.-Teile mindestens einer ethylenisch ungesättigten Säure und

(D2) 0 bis 20 Gew.-Teile mindestens eines weiteren, von den Monomeren (A2) bis (C2) verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt werden, wobei die Summe der Gew.-Teile der Monomeren (A1) bis (D1) bzw. (A2) bis (D2) jeweils 100 beträgt.

6. Zusammensetzung gemäß dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Monomeren (D1) und (D2) in Mengen von jeweils 0,1-15 Gew.-Teilen eingesetzt werden; die vinylaromatische Verbindung ausgewählt ist aus Styrol, Methylstyrol und deren Gemisch; das konjugierte aliphatische Dien ausgewählt ist aus 1,3-Butadien, Isopren und deren Gemisch; und die ethylenisch ungesättigte Säure ausgewählt ist aus einer oder mehrerer Verbindungen der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Vinylelessigsäure, Vinylmilchsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, Vinylphosphonsäure und Salzen dieser Säuren.
7. Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche in der Form einer Papierstreichfarbe, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmente ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Calciumsulfat, Calciumaluminatsulfat, Bariumsulfat, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Kieselsäuren, Aluminiumoxide, Aluminiumhydrat, Silikaten, Titandioxid, Zinkoxid, Kaolin, Tonerde, Talkum und Siliziumdioxid und dass die Papierstreichfarbe zusätzlich mindestens ein Additiv enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verdickern, weiteren polymeren Bindemitteln, Co-Bindemitteln, optischen Aufhellern, Füllstoffen, Verlaufshilfsmitteln, Dispergatoren, Tensiden, Gleitmitteln, Neutralisationsmitteln, Entschäumen, Entlüftungsmitteln, Konservierungsmitteln und Farbstoffen.
8. Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche in der Form einer Papierstreichfarbe dadurch gekennzeichnet, dass Harnstoff $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ in einer Menge von 50-100% der maximal in der Zusammensetzung löslichen Menge enthalten ist und der Feststoffgehalt mindestens 75 Gew.% beträgt.
9. Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche in der Form einer Papierstreichfarbe, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt des Harnstoffs mindestens 5 Gew.-Teilen, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Pigment, beträgt.
10. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 in der Form einer pigmentfreien Bindemitteldispersion, dadurch gekennzeichnet, dass Harnstoff $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ in einer Menge von 50-100% der maximal in der Zusammensetzung löslichen Menge enthalten ist und der Feststoffgehalt mindestens 40 Gew.% beträgt.
11. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 in der Form einer Pigmentaufschlämmung, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmente ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Calciumsulfat, Calciumaluminatsulfat, Bariumsulfat, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Kie-

selsäuren, Aluminiumoxide, Aluminiumhydrat, Silikaten, Titandioxid, Zinkoxid, Kaolin, Tonerde, Talkum, Siliziumdioxid und Mischungen aus diesen Pigmenten.

- 5 12. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 11 in der Form einer Pigmentaufschlammung, dadurch gekennzeichnet, dass Harnstoff $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ in einer Menge von mindestens 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Pigment enthalten ist.
- 10 13. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 2 oder 11 bis 12 in der Form einer Pigmentaufschlammung, dadurch gekennzeichnet, dass Harnstoff $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ in einer Menge von 50-100% der maximal in der Zusammensetzung löslichen Menge enthalten ist und der Feststoffgehalt mindestens 70 Gew.% beträgt.
- 15 14. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 in der Form einer Stärkelösung, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke ausgewählt ist aus Getreide-, Mais-, Gemüse und Kartoffelstärke.
- 20 15. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 14 in der Form einer Stärkelösung, dadurch gekennzeichnet, dass Harnstoff $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ in einer Menge von mindestens 10 Gew.% eingesetzt wird und der Feststoffgehalt mindestens 30 Gew.% beträgt.
- 25 16. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 14 bis 15 in der Form einer Stärkelösung, dadurch gekennzeichnet, dass Harnstoff $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ in einer Menge von 50-100% der maximal in der Zusammensetzung löslichen Menge enthalten ist..
- 30 17. Verfahren zur Herstellung der Bindemitteldispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Harnstoff während der Polymerisation zugegeben wird.
- 35 18. Verfahren zur Herstellung der Pigmentaufschlammung, nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmente zusammen mit zumindest einem Teil des Harnstoffs vermahlen werden oder dass der Harnstoff in eine harnstofffreie Pigmentaufschlammung eingebracht wird.
- 40 19. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Stärkelösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke in Wasser in Gegenwart von mindestens einem Teil des Harnstoffs über den Gelierungspunkt der Stärke erwärmt wird oder dass Harnstoff in eine harnstofffreie, wässrige Stärkezusammensetzung, die über ihren Gelierungspunkt erwärmt wurde, eingebracht wird.
20. Verfahren zum Streichen von Papier oder Karton, wobei
 - eine Papierstreichfarbe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Verfügung gestellt wird;
 - und
 - die Papierstreichfarbe auf mindestens eine Oberfläche von Papier oder Karton aufgebracht und anschließend getrocknet wird.

21. Mit einer Papierstreichfarbe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 beschichtetes Papier oder Karton.