



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : D21H 17/54, 17/55, 17/56, 17/57</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/20681</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. September 1994 (15.09.94)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/00480</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 19. Februar 1994 (19.02.94)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 43 06 608.9 3. März 1993 (03.03.93) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LINHART, Friedrich [DE/DE]; Richard-Kuhn-Strasse 37, D-69123 Heidelberg (DE). MOENCH, Dietmar [DE/DE]; Haselnussweg 9, D-69469 Weinheim (DE). SCHERR, Guenter [DE/DE]; An-der-Mittagsweid 17, D-67065 Ludwigshafen (DE). REUTHER, Wolfgang [DE/DE]; Am-Pferchelhang 16, D-69118 Heidelberg (DE). LORENCAK, Primoz [SI/DE]; Berner-Weg 32, D-67069 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, FI, JP, KR, US; europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: AQUEOUS PIGMENT SLURRIES, METHOD OF PRODUCING THEM AND THEIR USE IN THE MANUFACTURE OF PAPER CONTAINING FILLERS</p>		
<p>(54) Bezeichnung: WÄBRIGE PIGMENTANSCHLÄMMUNGEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG BEI DER HERSTELLUNG VON FÜLLSTOFFHALTIGEM PAPIER</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns aqueous pigment slurries containing, dispersed in them, up to 80 % by wt. of a finely particulate pigment and 0,1 to 5 % by wt. of dispersants. Such slurries are obtained by reacting (a) polyalkylene polyamines, polyamidoamines, ethylenimine-grafted polyamidoamines, polyether amines or mixtures of these compounds with (b) momoethylenically unsaturated carboxylic acids, salts, esters, amides or nitriles of monoethylenically unsaturated carboxylic acids, chlorocarboxylic acids and/or glycidyl compounds and optionally with (c) at least bifunctional cross-linking agents containing as the functional group a halohydrin, glycidyl, aziridin or isocyanate unit or a halogen atom to give water-soluble condensation products which have a viscosity, measured at 20 °C in 20 % by wt. aqueous solution, of at least 100 mPas. The invention also concerns a method of producing such aqueous pigment slurries by grinding or otherwise dispersing the pigments in the presence of the dispersants and water, and the use of the aqueous pigment slurries as additives to paper pulp in the manufacture of paper containing fillers.</p>		
<p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Wäßrige Pigmentanschlammungen, die bis zu 80 Gew.-% eines feinteiligen Pigments dispergiert und 0,1 bis 5 Gew.-% an Dispergiermitteln enthalten, die erhältlich sind durch Umsetzung von (a) Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen, Polyetheraminen sowie Mischungen der genannten Verbindungen und (b) momoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Salzen, Estern, Amiden oder Nitrilen von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Chlorcarbonsäuren und/oder Glycidylverbindungen und gegebenenfalls (c) mindestens bifunktionellen Vernetzern, die als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Glycidyl-, Aziridin- oder Isocyanat-Einheit oder ein Halogenatom aufweisen, zu wasserlöslichen Kondensationsprodukten, die in 20 Gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20 °C eine Viskosität von mindestens 100 mPas haben, Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Pigmentanschlammungen durch Mahlen oder Dispergieren von Pigmenten in Gegenwart der Dispergiermittel und Wasser und Verwendung der wäßrigen Pigmentschlammungen als Zusatz zum Papierstoff bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Wäßrige Pigmentanschlammungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft wäßrige Pigmentanschlammungen, die bis zu 80 Gew.-% eines feinteiligen Pigments dispergiert und 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines Dispergiermittels enthalten, Verfahren **10** zur Herstellung der wäßrigen Pigmentanschlammungen und die Verwendung der Pigmentanschlammungen als Zusatz zum Papierstoff bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier.

Konzentrierte wäßrige Pigmentanschlammungen werden in der Technik **15** beispielsweise zur Herstellung von Papierstreichmassen benötigt. Um hochkonzentrierte wäßrige Pigmentanschlammungen mit einer niedrigen Viskosität herstellen zu können, benötigt man ein Dispergiermittel. Bekannte Dispergiermittel sind beispielsweise niedrigmolekulare Polyacrylsäuren, vgl. EP-B-0 002 771, aus der **20** ein Verfahren zur Herstellung von niedrigmolekularen Polyacrylsäuren bekannt ist.

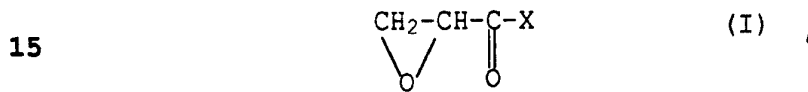
Aus der US-A-3 945 843 ist außerdem bekannt, daß Copolymerisate aus Methylacrylat und Acrylsäure als Dispergiermittel zur Her- **25** stellung von hochkonzentrierten Pigmentanschlammungen, wie Calciumcarbonat-Slurries, geeignet sind. Die Pigmentanschlammungen haben Feststoffgehalte von 50 bis 80 Gew.-% und werden zum Beschichten von Papier verwendet.

30 Aus der EP-B-0 194 621 ist bekannt, daß man zur Herstellung von füllstoffhaltigen Papieren der Stoffsuspension vor der Blattbildung wäßrige Pigmentanschlammungen zusetzt, die 40 bis 80 Gew.-% eines Pigments mit einem Teilchendurchmesser von kleiner als 2 μm für 40 bis 90 % der Teilchen und 0,1 bis **35** 2 Gew.-%, bezogen auf das Pigment, eines Copolymerisat enthalten, das Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure und mindestens einer ethylenisch ungesättigte C₃-C₅-Carbonsäure einpolymerisiert enthält. Die als Dispergiermittel wirkenden niedrigmolekularen Copolymerisate beeinflussen bei der Herstellung von Papier die **40** Wirksamkeit von Entwässerungsmitteln und Retentionsmitteln praktisch nicht, während niedrigmolekulare Homopolymerisate der Acrylsäure die Wirksamkeit von Entwässerungshilfsmitteln und Retentionsmitteln bei der Papierherstellung stark stören.

2

Aus der nichtvorveröffentlichten älteren DE-Anmeldung P 42 44 194.3 sind wasserlösliche Kondensationsprodukte bekannt, die erhältlich sind durch Umsetzung von

- 5 (a) Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen, Polyetheraminen sowie Mischungen der genannten Verbindungen mit
- (b) monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Salzen, Estern, Amiden oder Nitrilen von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Chlorcarbonsäuren und/oder Glycidylverbindungen der Formel



in der

X = -NH₂, -OMe, -OR

20 Me = H, Na, K, Ammonium und

R = C₁- bis C₄-Alkyl oder C₂- bis C₄-Hydroxyalkyl bedeuten, und

- (c) mindestens bifunktionellen Vernetzern, die als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Glycidyl-, Aziridin- oder Iso-cyanat-Einheit oder ein Halogenatom aufweisen,

zu wasserlöslichen Kondensationsprodukten, die in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von mindestens 100 mPas haben.

Die Kondensationsprodukte werden als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel bei der Herstellung von Papier verwendet.

35 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Pigmentanschlammungen zur Verfügung zu stellen, die Dispergiermittel enthalten, die die Wirksamkeit von Retentions- und Entwässerungsmitteln bei der Herstellung von füllstoffhaltigen Papieren nicht negativ beeinträchtigen oder sie gegebenenfalls sogar verstärken.

40

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit wäßrigen Pigmentanschlammungen, die bis zu 80 Gew.-% eines feinteiligen Pigments dispergiert und 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines Dispergiermittels enthalten, wenn als Dispergiermittel Reaktionsprodukte

45 eingesetzt werden, die erhältlich sind durch Umsetzung von

3

(a) Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen, Polyetheraminen sowie Mischungen der genannten Verbindungen mit

5 (b) monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Salzen, Estern, Amiden oder Nitrilen von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Chlorcarbonsäuren und/oder Glycidylverbindungen der Formel

10



in der

15 X = -NH₂, -OMe, -OR
 Me = H, Na, K, Ammonium und
 R = C₁- bis C₄-Alkyl oder C₂- bis C₄-Hydroxyalkyl bedeuten,
 und gegebenenfalls

20 (c) mindestens bifunktionellen Vernetzern, die als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Glycidyl-, Aziridin- oder Iso-
 cyanat-Einheit oder ein Halogenatom aufweisen,

zu wasserlöslichen Kondensationsprodukten, die in 20 gew.-%iger
 25 wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von mindestens 100 mPas
 haben.

Die Pigmentanschlammungen werden hergestellt, indem man Pigmente
 in Gegenwart der Dispergiermittel und Wasser mahlt oder fein-

30 teilige Pigmente in Gegenwart der Dispergiermittel in Wasser
 dispergiert. Die so erhältlichen wäßrigen Pigmentanschlammungen
 werden als Zusatz zum Papierstoff bei der Herstellung von füll-
 stoffhaltigem Papier verwendet.

35 Als Pigmente kommen alle üblicherweise in der Papierindustrie
 einsetzbaren Pigmente in Betracht, z.B. Calciumcarbonat (in Form
 von Kalk, Kreide oder gefällter Kreide), Talkum, Kaolin,
 Bentonit, Satinweiß, Calciumsulfat und Titandioxid. Bei den Pig-
 menten kann es sich sowohl um Füllstoffpigmente als auch um

40 Streichpigmente handeln. Der Teilchendurchmesser der Pigmente-
 liegt vorzugsweise unterhalb von 2 µm für 40 bis 90 % der Pigment-
 teilchen.

Die Herstellung der wäßrigen Pigmentanschlammungen erfolgt in der

45 Regel bei Raumtemperatur in üblichen Vorrichtungen, z.B. in einem
 Dissolver oder einer Caddy-Mill. Da während des Dispergiervor-
 gangs hohe Scherkräfte auf die Mischung aus Pigment, Wasser und

Dispergiermittel einwirken, kann die Temperatur der Pigmentanschlammungen bei der Herstellung ansteigen.

- Wäßrige Pigmentanschlammungen sind auch dadurch erhältlich, daß man grobteilige Pigmente in Gegenwart von Dispergiermittel und Wasser mahlt. Diese Herstellungsvariante von wäßrigen Pigmentanschlammungen hat vor allem Bedeutung für die Herstellung hochkonzentrierter Kreide-Slurries.
- 10** Als Dispergiermittel werden erfindungsgemäß wasserlösliche Kondensationsprodukte aus den oben angegebenen Komponenten (a) und (b) sowie gegebenenfalls (c) eingesetzt. Zur Herstellung der Dispergiermittel verwendet man z.B. als Komponente (a) Polyalkylenpolyamine. Unter Polyalkylenpolyaminen sollen im vorliegenden Zusammenhang Verbindungen verstanden werden, die mindestens 3 Stickstoffatome enthalten, z.B. Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Diaminopropylethylendiamin, Trisaminopropylamin und Polyethylenimine. Die Polyethylenimine haben vorzugsweise eine mittlere Molmasse
- 15** (M_w) von mindestens 300. Die mittlere Molmasse der Polyethylenimine kann bis zu 1000000 betragen. Technisch von besonderem Interesse ist der Einsatz von Polyethyleniminen mit mittleren Molmassen von 1200 bis 30000.
- 25** Weitere geeignete Verbindungen der Gruppe (a) sind Polyamidoamine. Man erhält sie beispielsweise bei der Umsetzung von Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen mit Polyalkylenpolyaminen, die vorzugsweise 3 bis 10 basische Stickstoffatome im Molekül enthalten. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise
- 30** Bernsteinsäure, Maleinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Korksäure, Sebacinsäure oder Terephthalsäure. Man kann auch Mischungen aus Carbonsäuren einsetzen, z.B. Mischungen aus Adipinsäure und Glutarsäure oder Maleinsäure und Adipinsäure. Bevorzugt verwendet man Adipinsäure zur Herstellung der Polyamidoamine. Geeignete
- 35** Polyalkylenpolyamine, die mit den Dicarbonsäuren kondensiert werden, wurden oben bereits genannt, z.B. Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Di-hexamethylentriamin, Aminopropylethylendiamin und Bis-Aminopropylethylendiamin. Die Polyalkylenpolyamine können auch in Form
- 40** von Mischungen bei der Herstellung der Polyamidoamine eingesetzt werden. Die Herstellung der Polyamidoamine erfolgt vorzugsweise in Substanz, kann jedoch auch gegebenenfalls in inerten Lösemitteln vorgenommen werden. Die Kondensation der Dicarbonsäuren mit den Polyalkylenpolyaminen wird bei höheren Temperaturen, z.B.
- 45** in dem Bereich von 120 bis 220°C durchgeführt. Das bei der Reaktion gebildete Wasser wird aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Die Kondensation kann gegebenenfalls auch in Gegenwart von

5

Lactonen oder Lactamen von Carbonsäuren mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen vorgenommen werden. Pro Mol Dicarbonsäure verwendet man üblicherweise 0,8 bis 1,4 Mol eines Polyalkylenpolyamins. Die so erhältlichen Polyamidoamine weisen primäre und sekundäre

5 NH-Gruppen auf und sind in Wasser löslich.

Als Komponente (a) kommen außerdem mit Ethylenimin gefropfte Polyamidoamine in Betracht. Produkte dieser Art sind dadurch herstellbar, daß man Ethylenimin in Gegenwart von Säuren oder Lewis-

10 Säuren, z.B. Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Bortrifluorid-etherat, auf die oben beschriebenen Polyamidoamine einwirken läßt. Unter den geschilderten Bedingungen wird Ethylenimin auf das Polyamidoamin aufgepfropft. Beispielsweise kann man pro basischer Stickstoffgruppierung im Polyamidoamin 1 bis 10 Ethylen-

15 imineinheiten aufpfropfen, d.h. auf 100 Gewichtsteile eines Polyamidoamins setzt man etwa 10 bis 500 Gewichtsteile Ethylenimin ein.

Weitere geeignete Verbindungen der Gruppe (a) sind Polyether-

20 amine. Verbindungen dieser Art sind beispielsweise aus der DE-C-2 916 356 bekannt. Wie dort angegeben ist, erhält man Polyetheramine durch Kondensieren von Di- und Polyaminen mit Chlorhydrinethern bei höheren Temperaturen. Die Polyamine können bis zu 10 Stickstoffatome enthalten. Die Chlorhydrinether werden

25 beispielsweise durch Umsetzung von zweiwertigen Alkoholen mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, den Alkoxilierungsprodukten dieser Alkohole mit bis zu 60 Alkylenoxideinheiten, Glycerin oder Polyglycerin, das bis zu 15 Glycerineinheiten enthält, Erythrit oder Pentaerythrit mit Epichlorhydrin hergestellt. Pro Mol eines der

30 genannten Alkohole setzt man mindestens 2 bis 8 Mol Epichlorhydrin ein. Die Umsetzung der Di- und Polyamine mit den Chlorhydrinethern wird üblicherweise bei Temperaturen von 10 bis 200°C durchgeführt.

35 Polyetherpolyamine werden außerdem durch Kondensieren von Diethanolamin oder Triethanolamin nach bekannten Verfahren erhalten, vgl. US-A-4 404 362, US-A-4 459 220 und US-A-2 407 895.

Die oben beschriebenen Polyalkylenpolyamine können partiell

40 amidiert sein. Produkte dieser Art werden beispielsweise durch Reaktion von Polyalkylenpolyaminen mit Carbonsäuren, Carbonsäureestern, Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäurehalogeniden hergestellt. Die Polyalkylenpolyamine werden für die nachfolgenden Reaktionen vorzugsweise zu 1 bis 30, meistens nur bis zu 20 %

45 amidiert. Die amidierten Polyalkylenpolyamine müssen nämlich noch freie NH-Gruppen aufweisen, damit sie mit den Verbindungen (b) und gegebenenfalls (c) umgesetzt werden können. Für die

6

Amidierung der Polyalkylenpolyamine kann man beispielsweise Carbonsäuren mit 1 bis 28 Kohlenstoffatomen einsetzen. Geeignete Carbonsäuren sind beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Benzoesäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, 5 Ölsäure, Linolsäure und Behensäure. Eine Amidierung kann beispielsweise auch durch Umsetzung der Polyalkylenpolyamine mit Alkyldiketen vorgenommen werden.

Die Polyalkylenpolyamine können auch in teilweise quaternierter 10 Form als Verbindung der Gruppe (a) zum Einsatz gelangen. Geeignete Quaternierungsmittel sind beispielsweise Alkylhalogenide, wie Methylchlorid, Ethylchlorid, Butylchlorid, Epichlorhydrin, Hexylchlorid, Dimethylsulfat, Diethylsulfat und Benzylchlorid. Falls quaternierte Polyalkylenpolyamine als Verbindung der Gruppe 15 (a) eingesetzt werden, beträgt der Grad der Quaternierung vorzugsweise 1 bis 30, üblicherweise nur bis zu 20 %, damit noch genügend freie NH-Gruppen für die Folgereaktionen zur Verfügung stehen.

20 Von den Verbindungen der Gruppe (a) verwendet man vorzugsweise Polyethylenimine eines mittleren Molekulargewichts von 1200 bis 30000, Polyamidoamine, die mit Ethylenimin gefropft sind und bis maximal 20 % amidierete Polyethylenimine.

25 Geeignete monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, die als Komponente (b) in Betracht kommen, haben beispielsweise 3 bis 18 Kohlenstoffatome im Molekül. Geeignete Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, Ethylacrylsäure, Allylessigsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure, 30 Fumarsäure, Itaconsäure, Methylenmalonsäure, Zitronensäure, Ölsäure und Linolensäure. Vorzugsweise werden aus dieser Gruppe von Säuren Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure eingesetzt. Die Salze der monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, die ebenfalls als Verbindungen der Gruppe (b) in Betracht kommen, leiten 35 sich von den Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalzen der genannten Säuren ab. Praktische Bedeutung haben vor allem die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze. Die Ammoniumsalze können sich sowohl von Ammoniak als auch von Aminen oder Aminderivaten wie Ethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin ableiten. Von 40 den Erdalkalisalzen kommen vor allem Magnesium- und Calciumsalze der monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren in Betracht.

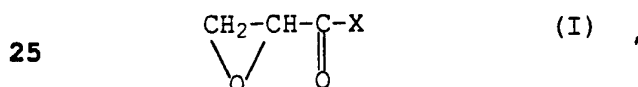
Die Ester der monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren leiten sich beispielsweise von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 45 20 C-Atomen oder zweiwertigen Alkoholen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ab, z.B. Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-propylester, Acrylsäureisopropylester, Acrylsäure-

n-butylester, Acrylsäureisobutylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäureisopropylester, Methacrylsäure-n-butylester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Palmitylacrylat, Laurylacrylat, Diarylacrylat, Lauryl-
5 methacrylat, Palmitylmethacrylat und Stearylmethacrylat, Dimethylmaleinat, Diethylmaleinat, Isopropylmaleinat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxybutylmethacrylat
10 und Hydroxyhexylacrylat und -methacrylat.

Geeignete Amide monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid und Ölsäureamid. Von den Nitrilen monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren kommen ins-
15 besondere Acrylnitril und Methacrylnitril in Betracht.

Geeignete Chlorcarbonsäuren der Gruppe (b) sind beispielsweise Chloressigsäure, 2-Chlorpropionsäure, 2-Chlorbuttersäure, Dichloressigsäure und 2,2'-Dichlorpropionsäure.
20

Als Verbindungen der Gruppe (b) kommen außerdem Glycidylverbindungen in Betracht, die mit Hilfe der Formel



in der

X = -NH₂, -OMe, -OR

30 Me= H, Na, K, Ammonium und

R = C₁- bis C₄-Alkyl oder C₂- bis C₄-Hydroxyalkyl bedeuten,

charakterisiert werden können. Einzelne Verbindungen der Formel I sind beispielsweise Glycidylsäure, ihre Natrium-, Kalium-,
35 Ammonium-, Magnesium- oder Calciumsalze, Glycidylsäureamid und Glycidylsäureester wie Glycidylsäuremethylester, Glycidylsäureethylester, Glycidylsäure-n-propylester, Glycidylsäure-n-butylester, Glycidylsäureisobutylester, Glycidylsäure-2-ethylhexylester, Glycidylsäure-2-hydroxypropylester und Glycidylsäure-4-
40 -hydroxybutylester. Von den Verbindungen der Formel I kommen vorzugsweise Glycidylsäure, ihre Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze oder Glycidylsäureamid in Betracht.

8

Bevorzugt eingesetzte Verbindungen der Gruppe (b) sind Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure oder auch Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure oder Methacrylsäure und Maleinsäure in jeweils beliebigen Verhältnissen.

5

Als Verbindungen der Gruppe (c) kommen mindestens bifunktionelle Vernetzer in Betracht, die als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Glycidyl-, Aziridin- oder Isocyanat-Einheit oder ein Halogenatom aufweisen. Geeignete Vernetzer sind beispielsweise

- 10 Epihalogenhydrine, insbesondere Epichlorhydrin, sowie α,ω -Bis(chlorhydrin)polyalkylenglykoether und die daraus durch Behandlung mit Basen erhältlichen α,ω -Bis(epoxyde) von Polyalkylenglykoethern. Die Chlorhydrinether werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man Polyalkylenglykole im Molverhältnis 1 zu
- 15 mindestens 2 bis 5 mit Epichlorhydrin umsetzt. Geeignete Polyalkylenglykole sind beispielsweise Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und Polybutylenglykole sowie Blockcopolymerisate von C_2 - bis C_4 -Alkylenoxyden. Die mittleren Molmassen (M_w) der Polyalkylenglykole betragen z.B. 200 bis 6000 und liegen vorzugs-
- 20 weise in dem Bereich von 300 bis 2000 g/mol. α,ω -Bis(chlorhydrin)polyalkylenglykoether dieser Art werden beispielsweise in der US-A-4 144 123 beschrieben. Wie darin ebenfalls angegeben ist, entstehen aus den Dichlorhydrinethern durch Behandlung mit Basen die entsprechenden Bisglycidylether.

25

Außerdem eignen sich als Vernetzer α,ω -Dichlorpolyalkylenglykole, die beispielsweise als Vernetzer aus der EP-B-0 025 515 bekannt sind. Sie sind dadurch erhältlich, daß man zwei- bis vierwertige Alkohole, vorzugsweise alkoxylierte zwei- bis vierwertige

30 Alkohole entweder

1. mit Thionylchlorid unter HCl-Abspaltung und nachfolgender katalytischer Zersetzung der chloresulfonierten Verbindungen unter Schwefeldioxidabspaltung umgesetzt oder
- 35
2. mit Phosgen unter HCl-Abspaltung in die entsprechenden Bis-Chlorkohlensäureester überführt und daraus anschließend durch katalytische Zersetzung unter Kohlendioxidabspaltung α,ω -Dichlorether erhält.

40

Als Alkoholkomponente werden vorzugsweise ethoxylierte und/oder propoxylierte Glykole eingesetzt, die mit 1 bis 100, insbesondere 4 bis 40 Mol Ethylenoxid pro Mol Glykol zur Reaktion gebracht werden.

45

- Andere geeignete Vernetzer sind α, ω - oder vicinale Dichloralkane, beispielsweise 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorpropan, 1,3-Dichlorpropan, 1,4-Dichlorbutan und 1,6-Dichlorhexan. Beispiele für weitere Vernetzer sind die Umsetzungsprodukte von mindestens
- 5** dreiwertigen Alkoholen mit Epichlorhydrin zu Reaktionsprodukten, die mindestens zwei Chlorhydrin-Einheiten aufweisen, z.B. verwendet man als mehrwertige Alkohole Glycerin, ethoxilierte oder propoxilierte Glycerine, Polyglycerine mit 2 bis 15 Glycerin-Einheiten im Molekül sowie gegebenenfalls ethoxilierte und/oder
- 10** propoxilierte Polyglycerine. Vernetzer dieser Art sind beispielsweise aus der DE-C-2 916 356 bekannt. Außerdem eignen sich Vernetzer, die blockierte Isocyanat-Gruppen enthalten, z.B. Trimethylhexamethylen-diisocyanat blockiert mit 2,2,3,6-Tetramethylpiperidinon-4. Solche Vernetzer sind bekannt, vgl. beispielsweise
- 15** DE-A-4 028 285, sowie Aziridin-Einheiten enthaltende Vernetzer auf Basis von Polyethern oder substituierten Kohlenwasserstoffen, z.B. 1,6-Bis-N-aziridinohexan, vgl. US-A-3 977 923. Es ist selbstverständlich auch möglich, Mischungen aus zwei oder mehreren Vernetzern zur Molekulargewichtserhöhung zu verwenden.
- 20**
- Die wasserlöslichen Kondensationsprodukte, die erfindungsgemäß als Dispergiermittel in wäßrigen Pigmentanschlammungen enthalten sind, sind dadurch herstellbar, daß man die Verbindungen der Gruppe (a) mit den Verbindungen der Gruppen (b) und gegebenen-
- 25** falls (c) umsetzt. Diese Umsetzung kann in der Weise durchgeführt werden, daß man zunächst die Verbindungen der Gruppen (a) und (b) zur Reaktion bringt und erst danach die Verbindungen der Gruppe (c) zusetzt. Man kann jedoch auch die Verbindungen (b) und (c) gleichzeitig mit den Verbindungen (a) umsetzen. Wirksame
- 30** Dispergiermittel werden bereits bei der Umsetzung der Verbindungen (a) mit (b) erhalten. Diese Reaktionsprodukte können - wie oben ausgeführt - gegebenenfalls durch Umsetzung mit den Vernetzern (c) modifiziert werden. Bei der zweistufigen und bei der einstufigen Reaktionsführung d.h. die Umsetzung von (a) mit
- 35** (b) sowie im Fall der wahlweisen Mitverwendung von (c) die Umsetzung von (a), (b) und (c), arbeitet man in der Regel - damit die Reaktionen ausreichend schnell ablaufen - bei höheren Temperaturen, z.B. in dem Temperaturbereich von 10 bis 200°C, vorzugsweise 30 bis 100°C. Bei der Umsetzung entstehen wasserlösliche
- 40** Kondensationsprodukte, die in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von mindestens 100 mPas haben. Die Viskosität der erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte kann bis zu 100 Pas betragen und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 200 bis 2000 mPas (gemessen in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C).

10

Die Komponenten (a), (b) und gegebenenfalls (c) können in beliebigen Verhältnissen eingesetzt werden. Um jedoch direkt anwendbare wasserlösliche Kondensationsprodukte zu erhalten, setzt man die Verbindungen (a) und (b) in einem solchen Verhältnis ein, daß in dem Umsetzungsprodukt aus (a) und (b) noch 20 bis 99, vorzugsweise 30 bis 85 % der primären und sekundären Aminogruppen von (a) unverändert bleiben. Falls die Verbindungen (c) eingesetzt werden, beträgt das Verhältnis (a) : (c) von 1:0,001 bis 1:10, vorzugsweise 1:0,05 bis 1:2.

10

Bei dem Verfahren zur Herstellung der wasserlöslichen Kondensationsprodukte setzt man gemäß einer Ausführungsform die Verbindungen der Gruppe (a) mit den Verbindungen der Gruppe (b) um und läßt die Umsetzungsprodukte anschließend mit den Verbindungen (c) zu wasserlöslichen Kondensationsprodukten abreagieren, die in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von mindestens 100 mPas haben. Die Verbindungen (b) und (c) können jedoch auch gleichzeitig mit den Verbindungen der Gruppe (a) umgesetzt werden. Diejenigen Verbindungen der Gruppe (b), die eine monoethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, reagieren bei beiden Verfahrensvarianten mit den Verbindungen der Gruppe (a) nach Art einer Michael-Addition, während Chlorcarbonsäuren und die obengenannten Glycidylverbindungen der Formel I über die Chlorgruppe oder die Epoxidgruppe mit den primären oder sekundären Aminogruppen der Verbindungen der Gruppe (a) reagieren.

Bevorzugt sind wäßrige Pigmentanschlammungen, die als Dispergiermittel Reaktionsprodukte enthalten, die durch Umsetzung von

(a) Polyethyleniminen mit mittleren Molmassen von 1200 bis 30 000 mit

(b) Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und/oder Itaconsäure

in einem solchen Verhältnis herstellbar sind, daß in den Umsetzungsprodukten aus (a) und (b) noch 20 bis 99 % der primären und sekundären Aminogruppen der Polyethylenimine unverändert bleiben und wobei die Umsetzungsprodukte aus (a) und (b) gegebenenfalls durch Reaktion mit

40

(c) Epichlorhydrin, Bis-Epoxiden oder Bis-chlorhydrinethern von Polyethylenoxiden und/oder Polypropylenoxiden mit jeweils mittleren Molmassen von etwa 200 bis 2000 im Gewichtsverhältnis (a) : (c) von 1 : 0,01 bis 1 : 10 modifiziert

45

sind.

11

Die wäßrigen Pigmentschlammungen enthalten die oben beschriebenen Kondensationsprodukte aus den Komponenten (a) und (b) und gegebenenfalls (c) in Mengen von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,2 bis 2 Gew.-%. Die wäßrigen Pigmentanschlammungen werden dem Papierstoff vor der Blattbildung in einer solchen Menge zugesetzt, daß füllstoffhaltige Papiere entstehen, die 2 bis 50, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% mindestens eines Pigments enthalten. Die Herstellung von füllstoffhaltigen Papieren erfolgt vorzugsweise noch zusätzlich in Gegenwart von Retentionsmitteln, die in üblichen Mengen angewendet werden. Als Retentionsmittel werden vorzugsweise hochmolekulare anionische Polyacrylamide eingesetzt. Der Einsatz der wäßrigen Pigmentanschlammungen als Zusatz zum Papierstoff bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier bewirkt eine Erhöhung der Entwässerungsgeschwindigkeit und eine Erhöhung der Retention gegenüber der Zugabe von dispergiermittelfreien Pigmentanschlammungen und von Pigmentanschlammungen, die eine niedrigmolekulare Polyacrylsäure als Dispergiermittel enthalten.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Pigmentanschlammungen können zur Herstellung sämtlicher füllstoffhaltiger Papier-, Pappe- und Kartonqualitäten eingesetzt werden, z.B. Papiere für den Zeitungsdruck, sogenannten mittelfeine Schreib- und Druckpapiere, Naturtiefdruckpapiere und leichtgewichtige Streichroh-papiere. Zur Herstellung solcher Papiere verwendet man als Hauptrohstoffkomponente Holzschliff, thermomechanischen Stoff (TMP), chemo-thermo-mechanischen Stoff (CTMP), Druckschliff (PGW) sowie Sulfit- und Sulfatzellstoff.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Angaben in % Gewichtsprozent.

Beispiele

Herstellung von Dispergiermitteln

35

Dispergiermittel 1

387 g Polyethylenimin einer mittleren Molmasse von 25 000 und 387 g Wasser werden in einem 2 l fassenden Kolben, der mit Rührer und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre ausgestattet ist vorgelegt, auf eine Temperatur von 80°C erwärmt, innerhalb von 2 Stunden bei dieser Temperatur mit 92,65 g Acrylsäure versetzt. Nach Zugabe der Acrylsäure wird das Reaktionsgemisch 3 Stunden bei 80°C gerührt. Man erhält eine wäßrige Lösung mit einem Feststoffgehalt von 53 %. Bei den hier ein-

12

gesetzten Verhältnissen wurde an 14,3 % der reaktiven Stickstoffatome im Polyethylenimin Acrylsäure addiert.

Dispergiermittel 2

5

In der oben beschriebenen Apparatur wurden 395 g Polyethylenimin mit einer mittleren Molmasse von 25 000 und 920 g Wasser vorgelegt, auf eine Temperatur von 99°C erwärmt und bei dieser Temperatur innerhalb von 75 Minuten mit 189 g Acrylsäure versetzt. Das

10 Reaktionsgemisch wird nach der Acrylsäurezugabe noch 3 Stunden bei 99°C unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt. Bei den eingesetzten Verhältnissen wurde Acrylsäure an 28,6 % der reaktiven Stickstoffatome im Polyethylenimin addiert. Man erhielt 1501 g einer wäßrigen Lösung mit einem Feststoffgehalt von 39,3 %.

15

73 g der wäßrigen Lösung des oben beschriebenen Additionsproduktes von Acrylsäure an Polyethylenimin werden mit 185 g Wasser verdünnt, auf eine Temperatur von 70°C erwärmt und bei dieser Temperatur innerhalb von 2 Stunden portionsweise mit

20 288,3 ml einer 20,5 %igen wäßrigen Lösung des Bis-Chlorhydrinethers eines Polyethylenglykols der mittleren Molmasse von 1500 versetzt. Danach wird durch Zugabe von 6 g 85 %iger Ameisensäure ein pH-Wert von 8 eingestellt. Man erhält 948 g einer 28,5 %igen wäßrigen Lösung des Dispergiermittels. Eine 20 %ige wäßrige

25 Lösung hat bei 20°C eine Viskosität von 660 mPas (gemessen im Brookfield-Viskosimeter, Spindel 2).

Dispergiermittel 3

30 In einem mit einem Rührer versehenen Kolben, der mit einer Vorrichtung für das Arbeiten unter einer Stickstoffatmosphäre ausgerüstet ist, legt man 831 g Polyethylenimin der mittleren Molmasse von 25 000 und 848 g Wasser vor, erhitzt das Gemisch auf eine Temperatur von 100°C und fügt bei dieser Temperatur innerhalb von

35 2 Stunden 278 g Acrylsäure zu. Nach der Zugabe der Acrylsäure wird das Reaktionsgemisch noch 3 Stunden bei 100°C gerührt. An 20 % der im Polyethylenimin enthaltenen primären und sekundären NH-Gruppen wurde Acrylsäure addiert. Man erhielt 1950 g einer wäßrigen Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 54,8 %.

40

355 g der wäßrigen Lösung des oben beschriebenen Adduktes von Acrylsäure an Polyethylenimin werden in einem Kolben, der mit einem Rührer und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgestattet ist, mit 583 g Wasser verdünnt, auf eine

45 Temperatur von 70°C erwärmt und innerhalb von 2 Stunden portionsweise bei dieser Temperatur mit 52 ml einer 21 %igen wäßrigen Lösung des Bis-Chlorhydrinethers von Polyethylenglykol der

13

mittleren Molmasse 400 versetzt. Danach fügt man 23 g Ameisensäure zu und erhält 1009 g einer wäßrigen Lösung mit einem Feststoffgehalt von 20,7 %. Eine 20 %ige wäßrige Lösung hat bei 20°C eine Viskosität von 320 mPas (Brookfield-Viskosimeter,

5 Spindel 2).

Dispergiermittel 4

Zum Vergleich mit dem Stand der Technik wurde eine handelsübliche Lösung des Natriumsalzes einer niedrigmolekularen Polyacrylsäure (K-Wert (nach Fikentscher) = ca. 30) verwendet.

10

Bei der Papierherstellung wurden folgende Retentionsmittel eingesetzt.

15

Retentionsmittel 1

Modifiziertes Polyamidoamin gemäß Beispiel 3 der DE-B-2 434 816, hergestellt durch Pfropfen eines Polyamidoamins aus Adipinsäure und Diethylentriamin mit Ethylenimin und Vernetzen des gepfropften Polyamidoamins mit α,ω -Dichlorhydrinether eines Polyethylenglykols.

20

Retentionsmittel 2

25

Handelsübliche Wasser-in-Öl-Emulsion eines hochmolekularen Copolymerisats aus Acrylamid und Dimethylaminoethylacrylatmethochlorid.

30 Retentionsmittel 3

Handelsübliche Wasser-in-Öl-Emulsion eines hochmolekularen Copolymerisats aus Acrylamid und Acrylsäure.

35 Beispiele 1 bis 4

Herstellung von Kreide-Slurries

Allgemeine Vorschrift

40

In einem 800 ml fassenden Becherglas wurden 210 g Wasser und jeweils soviel einer wäßrigen Lösung der Dispergiermittel 1 bis 4 vorgelegt, daß die Menge an Dispergiermittel jeweils 0,3 bzw. 0,5 %, bezogen auf Kreide, betrug. Danach wurden unter Rühren mit einem Laborschnellrührer innerhalb von 10 Minuten 490 g einer feinteiligen Kreide (Kreide DX1 der Firma Omya) eingerührt. Nach Zugabe der gesamten Kreidemenge rührte man die Anschlämmungen je-

45

weils 15 Minuten bei einer Drehzahl von 2500 Um/min und bestimmte dann die Viskosität der Anschlämmung (Brookfieldviskosimeter, Spindel 1, 20°C). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

5 Tabelle 1

	Beispiel	Vergl.-Beisp.	Dispergier- mittel Nr.	Viskosität (mPa.s)	
				0,3	0,5
10	1		1	300	170
	2		2	160	220
	3		3	280	225
		1	4	180	162
15		2	-	5600	

Die oben angegebenen Kreide-Slurries wurden zur Herstellung von füllstoffhaltigem Papier eingesetzt und ihr Einfluß auf Retention und Entwässerung bestimmt. Hierzu verwendete man jeweils einen Papierstoff, bestehend aus 90 Teilen TMP, 10 Teilen gebleichtem Sulfatzellstoff und 40 Teilen Kreide aus den in den Tabellen 2 bis 4 angegebenen Kreideaufschlämmungen gemäß den Beispielen 1 bis 4. Man verwendete jeweils die in den Tabellen 2 bis 4 angegebenen Mengen an Retentionsmittel und führte die Blattbildung auf einem Schopper-Riegler-Gerät durch. Die in den Tabellen angegebenen Zeiten wurden nach dem Durchlauf von jeweils 700 ml Filtrat ermittelt. Außerdem ist in den Tabellen die optische Durchlässigkeit der erhaltenen Filtrate angegeben.

30

35

40

45

Tabelle 2

5	Bei- spiel	Vergl. bsp.	Retentions- mittel 1 (%)	Entwässerungs- zeit (sek. für 700ml)			Optische Durch- lässigkeit (%)		
				0	0,1	0,2	0	0,1	0,2
10			Kreide disper- giert mit						
	4	-	0,3% Dispergier- mittel 1	82	48	44	19	41	48
15	5	-	0,5% Dispergier- mittel 2	71	45	39	25	42	49
	6	-	0,5% Dispergier- mittel 3	74	45	38	35	51	56
20		3	0,3% Dispergier- mittel 4	88	83	72	6	11	21
		4	ohne Dispergier- mittel	89	71	53	9	26	41

Tabelle 3

25	Bei- spiel	Vergl. bsp.	Retentions- mittel 2 (%)	Entwässerungs- zeit (sek. für 700ml)			Optische Durch- lässigkeit (%)		
				0	0,05	0,1	0	0,05	0,1
30			Kreide disper- giert mit						
	7	-	0,3% Dispergier- mittel 1	82	61	52	19	45	56
35	8	-	0,5% Dispergier- mittel 2	71	57	49	25	37	49
	9	-	0,5% Dispergier- mittel 3	74	61	51	35	45	55
40		5	0,3% Dispergier- mittel 4	88	72	66	6	17	28
		6	ohne Dispergier- mittel	89	68	55	9	32	51

Tabelle 4

5	Bei- spiel	Vergl. bsp.	Retentions- mittel 3 (%)	Entwässerungs- zeit (sek. für 700ml)			Optische Durch- lässigkeit (%)		
				0	0,05	0,1	0	0,05	0,1
10			Kreide disper- giert mit						
	10	-	0,3% Dispergier- mittel 1	82	96	94	19	21	30
15	11	-	0,5% Dispergier- mittel 2	71	71	71	25	31	33
	12	-	0,5% Dispergier- mittel 3	74	74	77	35	37	41
20		7	0,3% Dispergier- mittel 4	88	88	87	6	17	24
		8	ohne Dispergier- mittel	89	105	103	9	21	24

Wie aus den in den Tabellen 2 bis 4 angegebenen Werten für die Entwässerungszeit und optische Durchlässigkeit hervorgeht, wirken die erfindungsgemäß zu verwendenden Dispergiermittel zusätzlich als Retentions- und Entwässerungshilfsmittel.

30

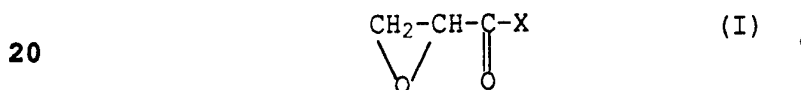
35

40

45

Patentansprüche

1. Wäßrige Pigmentanschlammungen, die bis zu 80 Gew.-% eines
 5 feinteiligen Pigments dispergiert und 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines Dispergiermittels enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß als Dispergiermittel Reaktionsprodukte eingesetzt werden, die erhältlich sind durch Umsetzung von
- 10 (a) Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen, Polyetheraminen sowie Mischungen der genannten Verbindungen mit
- 15 (b) monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Salzen, Estern, Amiden oder Nitrilen von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Chlorcarbonsäuren und/oder Glycidylverbindungen der Formel



- in der
 X = -NH₂, -OMe, -OR
 25 Me = H, Na, K, Ammonium und
 R = C₁- bis C₄-Alkyl oder C₂- bis C₄-Hydroxyalkyl
 bedeuten,
 und gegebenenfalls
- 30 (c) mindestens bifunktionellen Vernetzern, die als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Glycidyl-, Aziridin- oder Isocyanat-Einheit oder ein Halogenatom aufweisen,
- 35 zu wasserlöslichen Kondensationsprodukten, die in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von mindestens 100 mPas haben.
2. Wäßrige Pigmentanschlammungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispergiermittel erhältlich sind durch
 40 Umsetzung von
- (a) Polyethyleniminen mit mittleren Molmassen von 1200 bis 30 000 mit
- 45 (b) Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und/oder Itaconsäure

18

in einem solchen Verhältnis, daß in den Umsetzungsprodukten aus (a) und (b) noch 20 bis 99 % der primären und sekundären Aminogruppen der Polyethylenimine unverändert bleiben und wobei die Umsetzungsprodukte aus (a) und (b) gegebenenfalls durch Reaktion mit

5

(c) Epichlorhydrin, Bis-Epoxiden oder Bis-chlorhydrinethern von Polyethylenoxiden und/oder Polypropylenoxiden mit jeweils mittleren Molmassen von etwa 200 bis 2000 im Gewichtsverhältnis (a) : (c) von 1 : 0,01 bis 1 : 10 modifiziert sind.

10

3. Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Pigmentanschlammungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Pigmente in Gegenwart der Dispergiermittel und Wasser mahlt oder feinteilige Pigmente in Gegenwart der Dispergiermittel in Wasser dispergiert.

15

4. Verwendung der wäßrigen Pigmentanschlammungen nach Anspruch 1 oder 2 als Zusatz zum Papierstoff bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 94/00480

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 D21H17/54 D21H17/55 D21H17/56 D21H17/57</p>		
<p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<p>B. FIELDS SEARCHED</p>		
<p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 D21H</p>		
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p>		
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)</p>		
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO,A,92 14881 (BASF) 3 September 1992 see claims 1-5 -----</p>	1
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</p>		
<p>* Special categories of cited documents :</p>		
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p>		
<p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p>		
<p>"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)</p>		
<p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p>		
<p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		
<p>"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</p>		
<p>"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</p>		
<p>"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.</p>		
<p>"&" document member of the same patent family</p>		
<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p>8 June 1994</p>		<p>Date of mailing of the international search report</p> <p>20.06.94</p>
<p>Name and mailing address of the ISA</p> <p>European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Fouquier, J-P</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/00480

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9214881	03-09-92	DE-A- 4105919	27-08-92
		EP-A- 0573458	15-12-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/00480

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 5 D21H17/54 D21H17/55 D21H17/56 D21H17/57

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikations symbole)
 IPK 5 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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,92 14881 (BASF) 3. September 1992 siehe Ansprüche 1-5 -----	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist | <ul style="list-style-type: none"> 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

8. Juni 1994

20.06.94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fouquier, J-P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/00480

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9214881	03-09-92	DE-A- 4105919 EP-A- 0573458	27-08-92 15-12-93
