

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

**(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum**  
Internationales Büro



**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum**  
**7. Januar 2010 (07.01.2010)**

**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer**  
**WO 2010/000728 A1**

**PCT**

**(51) Internationale Patentklassifikation:**  
**C09C 1/02** (2006.01)      **D21H 17/67** (2006.01)  
**D21H 17/00** (2006.01)      **D21H 17/69** (2006.01)  
**D21H 17/21** (2006.01)      **D21H 17/10** (2006.01)  
**D21H 17/34** (2006.01)

**(21) Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2009/058162

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

**(25) Einreichungssprache:** Deutsch

**(26) Veröffentlichungssprache:** Deutsch

**(30) Angaben zur Priorität:**  
08159631.4      3. Juli 2008 (03.07.2008)      EP

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

**(72) Erfinder; und**

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

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

**(81) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

**(84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



**WO 2010/000728 A1**

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

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

**(57) Abstract:** Aqueous suspensions of fine-particulate fillers that are at least partially lined with anionic latices, wherein the suspensions are obtained from the treatment of aqueous suspensions of fine-particulate fillers with at least one anionic latex comprising at least one polymerized monomer containing a phosphonic or phosphoric acid group, preparation of the aqueous suspensions and use thereof as additives to paper materials in the production of paper containing fillers, carton containing fillers or corrugated cardboard containing fillers by de-watering the paper materials.

**(57) Zusammenfassung:** Wässrige Anschlämungen von feinteiligen Füllstoffen, die zumindest teilweise mit anionischen Latices überzogen sind, wobei die Anschlämungen erhältlich sind durch Behandeln von wässrigen Anschlämungen feinteiliger Füllstoffe mit mindestens einem anionischen Latex, der mindestens ein Phosphon- und/oder Phosphorsäuregruppen-enthaltendes Monomer eingepolymerisiert enthält, Herstellung der wässrigen Anschlämungen und ihre Verwendung als Zusatz zum Papierstoff bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier, füllstoffhaltigem Karton oder füllstoffhaltiger Pappe durch Entwässern des Papierstoffs.

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

Beschreibung

5

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

10

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

15

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

20

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

25

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

- den Festigkeitsverlust durch Füllstofferhöhung und damit auch die überhaupt realisierbare Füllstoffzunahme begrenzt. Darüber hinaus werden nicht alle Festigkeitseigenschaften in gleichem Maße und in manchen Fällen überhaupt nur unzureichend durch den Einsatz von Trockenverfestigern erhöht. Ein wichtiges Beispiel dafür ist die Weiterreisarbeit, die durch den Einsatz von Stärke oder synthetischen Trockenverfestigern im Vergleich zu anderen Festigkeitsparametern nur geringfügig beeinflusst wird. Die Erhöhung des Füllstoffgehaltes im Papier hat dagegen in der Regel einen sehr stark negativen Einfluss auf die Weiterreisarbeit.
- 10 Weitere wichtige Eigenschaften sind die Dicke sowie die Steifigkeit des Papiers. Die Erhöhung des Füllstoffgehaltes führt bei gleichem Flächengewicht zu einer Zunahme der Papierdichte und einer Abnahme der Dicke des Papierblattes. Letzteres führt zu einer erheblichen Abnahme der Papiersteifigkeit. Diese Abnahme der Papiersteifigkeit kann in vielen Fällen nicht allein durch den Einsatz von Trockenverfestigern ausgeglichen werden. Häufig sind zusätzliche Maßnahmen wie etwa die Reduzierung des mechanischen Druckes in der Pressenpartie in den Glättwerken, in Kalandern oder in der Trockenpartie der Papiermaschine notwendig. Letzteres kompensiert den Dickeverlust durch Füllstofferhöhung ganz oder teilweise.
- 15 20 Aus der DE-B-25 16 097 ist bekannt, dass man wässrige Suspensionen von anorganischen Teilchen, die ein positives Zetapotential aufweisen, mit einem anionischen Latex eines Harzes mischt, wobei das Gleichgewicht der negativen und positiven Ladungen der Teilchen des anorganischen Stoffes in der Suspension und des Harzes in dem Latex beim Vermischen so eingestellt wird, dass im Wesentlichen alle Harzteilchen an die Oberfläche der Teilchen des anorganischen Stoffes gebunden werden und die so erhaltenen beschichteten Teilchen ein Zetapotential von im Wesentlichen 0 aufweisen. Die Behandlung der anorganischen Teilchen mit einem Latex setzt jedoch voraus, dass die anorganischen Teilchen mit einem kationischen Mittel, wie kationischer Stärke, vorbehandelt werden, damit sie ein positives Zetapotential haben. Die wässrigen Suspensionen werden bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier dem Papierstoff zugesetzt.
- 25 30 Aus der EP-B-0 573 458 ist ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Aufschlammungen von feinteiligen Füllstoffen, die zumindest teilweise mit Polymerisaten überzogen sind, für die Herstellung füllstoffhaltiger Papiere bekannt. Bei diesem Verfahren gibt man zunächst zu einer wässrigen Aufschlammung von Füllstoffen einen kationischen Verfestiger für Papier und danach einen nichtionischen und/oder anionischen Verfestiger für Papier oder auch ein nichtionisches oder anionisches Leimungsmittel für Papier. Die kationischen Einsatzstoffe werden jedoch immer in einer solchen Menge eingesetzt, dass die feinteiligen Füllstoffe eine kationische Ladung tragen.

Aus der DE-A-198 21 089 ist ein anderes Verfahren zur Herstellung von wässrigen Anschlämmungen von feinteiligen Füllstoffen bekannt, die zumindest teilweise mit Polymerisaten überzogen sind. Bei diesem Verfahren behandelt man eine wässrige Anschlämmung von Füllstoffen in Abwesenheit von kationischen Verfestigern für Papier

- 5 mit mindestens einem Polymerleimungsmittel in Form einer wässrigen Dispersion. Solche Dispersionen enthalten jedoch immer polymere Emulgatoren, z.B. abgebaute Stärken oder synthetische Polymere.

In WO-A-03/074786 werden wässrige Anschlämmungen von feinteiligen Füllstoffen

- 10 offenbart, die zumindest teilweise mit Polymerisaten überzogen sind. Bei diesen Polymerisaten handelt es sich um Bindemittel für Papierstreichfarben, deren Glasübergangstemperatur im Bereich von -40 bis +50 °C liegt und vorzugsweise unterhalb von 6 °C liegt. Die darin offenbarten Bindemittel für Papierstreichfarben sind frei von Phosphon- und/oder Phosphorsäuregruppen-enthaltenden Monomeren.

- 15 Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, weitere wässrige Anschlämmungen von feinteiligen Füllstoffen zur Verfügung zu stellen, die bei der Papierherstellung gegenüber den bekannten Anschlämmungen Papiere mit einer verbesserten Reißlänge und Bedruckbarkeit ergeben. Darüber hinaus sollen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Papiere einen hohen Füllstoffgehalt und hohe Trockenfestigkeit aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit wässrigen Anschlämmungen von feinteiligen Füllstoffen, die zumindest teilweise mit anionischen Latices überzogen sind, wo-

- 25 bei die Anschlämmungen erhältlich sind durch Behandeln von wässrigen Anschlämmungen feinteiliger Füllstoffe mit mindestens einem anionischen Latex, der mindestens ein Phosphon- und/oder Phosphorsäuregruppen-enthaltendes Monomer einpolymerisiert enthält.

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

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

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

5

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

10 Erfindungsgemäß werden anionischen Latices eingesetzt, die mindestens ein Phosphon- und/oder Phosphorsäuregruppen-enthaltendes Monomer einpolymerisiert enthalten. Unter Phosphon- und/oder Phosphorsäuregruppen-enthaltenden Monomeren im Sinn der vorliegenden Erfindung werden sowohl solche, mit einer freien Säuregruppe als auch deren Salze, Ester und Anhydride verstanden.

15

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

20 Die Hauptmonomeren (a) sind ausgewählt aus C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-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.

25

Zu nennen sind z. B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

30 Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

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

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

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

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

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

10 Bevorzugte Hauptmonomere (a) sind C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl(meth)acrylate und Mischungen der Alkyl(meth)acrylate mit Vinylaromaten, insbesondere Styrol (zusammenfassend auch als Polyacrylat-Latex bezeichnet) oder Kohlenwasserstoffe mit 2 Doppelbindungen, insbesondere Butadien, oder Gemische von derartigen Kohlenwasserstoffen mit Vinylaromaten, insbesondere Styrol (zusammenfassend auch als Polybutadien-Latex bezeichnet).

15 Neben den Hauptmonomeren (a) kann der Latex weitere Monomere (b) enthalten, z. B. Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, und Monomere mit Alkoxygruppen, wie sie durch Alkoxylierung von Hydroxygruppen enthaltenden Monomeren mit Alkoxiden, insbesondere 20 Ethylenoxid oder Propylenoxid, erhältlich sind.

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

Die mindestens zwei radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen der Vernetzer (b) können dabei ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acryl-, Vinylether-, Vinylester-, Allylether- und Allylestergruppen. Beispiele für Vernetzer (b) sind 1,2-Ethandioldi(meth)acrylat, 1,3-Propandioldi(meth)acrylat, 1,2-Propandioldi(meth)acrylat, 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantrioldi(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, 1,4-Butandioldivinylether, 1,6-Hexandioldivinylether, 1,4-Cyclohexandioldivinylether, Divinylbenzol, Allylacrylat, Allylmethacrylat, Methallylacrylat, Methallylmethacrylat, (Meth)Acrylsäure but-3-en-2-ylester, (Meth)Acrylsäure but-2-en-1-ylester, (Meth)Acrylsäure 3-methyl-but-2-en-1-ylester, Ester der (Meth)Acrylsäure mit Geraniol, Citronellol, Zimtalkohol, Glycerinmono- oder -diallylether, Trimethylolpropanmono- oder -diallylether, Ethylenglykolmonoallylether, Diethylenglykolmonoallylether, Propylenglykolmonoallylether, Dipropylenglykolmonoallylether, 1,3-Propandiolmonoallylether, 40 1,4-Butandiolmonoallylether sowie ferner Itaconsäurediallylester. Bevorzugt sind Allylacrylat, Divinylbenzol, 1,4-Butandioldiacrylat und 1,6-Hexandioldiacrylat.

Darüber hinaus kann der anionische Latex weitere Monomere (c) enthalten, z. B. Monomere mit Carbonsäuregruppen, deren Salze oder Anhydride. Genannt seien z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure und Aconitsäure. Der Gehalt an ethylenisch ungesättigten Säuren im Latex ist im Allgemeinen

5 kleiner 10 Gew.-%. Der Anteil an diesen Monomeren (c) beträgt beispielsweise mindestens 1 Gew.-%, bevorzugt mindestens 2 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 3 Gew.-%. Die Säuregruppen des Latices können gegebenenfalls vor der späteren Anwendung zumindest teilweise neutralisiert sein. Vorzugsweise werden mindestens 30 mol-%, besonders bevorzugt 50 – 100 mol-% der Säuregruppen neutralisiert.

10 Als Base eignen sich flüchtige Basen wie Ammoniak oder nicht-flüchtige Basen wie Alkalihydroxide, insbesondere Natronlauge.

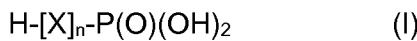
Erfnungsgemäß enthält der anionische Latex mindestens ein Phosphon- und/oder Phosphorsäuregruppen-enthaltendes Monomer einpolymerisiert, wobei es sich sowohl

15 um Monomere mit einer freien Säuregruppe als auch deren Salze, Ester und/oder Anhydride handeln kann.

Bevorzugt werden Phosphon- und/oder Phosphorsäuregruppen-enthaltende Monomere verwendet, die durch Veresterung von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-

20 Carbonsäuren mit gegebenenfalls monoalkoxylierten Phosphon- und/oder Phosphorsäuren erhältlich sind. Besonders bevorzugt sind gegebenenfalls monoalkoxylierte Phosphorsäuregruppen-enthaltende Monomere, die durch Veresterung von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäuren mit gegebenenfalls monoalkoxylierten Phosphorsäuren der allgemeinen Formel (I)

25



erhältlich sind, worin

30 X eine geradkettige oder verzweigte C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenoxideinheit und  
n eine ganze Zahl von 0 bis 20

bedeuten.

35 Bevorzugt werden monoalkoxylierte Phosphorsäuren der Formel (I) verwendet, in denen X eine geradkettige oder verzweigte C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylenoxideinheit ist, und n eine ganze Zahl zwischen 5 und 15 ist. Besonders bevorzugt handelt es sich bei X um eine Ethylen- oder Propylenoxideinheit, insbesondere bevorzugt um eine Propylenoxideinheit.

40 Selbstverständlich können auch beliebige Mischungen von verschiedenen gegebenenfalls monoalkoxylierten Phosphonsäuren und gegebenenfalls monoalkoxylierten Phosphorsäuren der Formel (I) zur Veresterung mit einer monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-

$C_8$ -Carbonsäure eingesetzt werden. Bevorzugt werden Mischungen von monoalkoxylierten Phosphorsäuren der Formel (I) eingesetzt, die dieselbe Alkylenoxideinheit, bevorzugt Propylenoxid, enthalten, jedoch eine unterschiedlichen Alkoxylierungsgrad, bevorzugt Propoxylierungsgrad, aufweisen. Besonders bevorzugte Mischungen von 5 monoalkoxylierten Phosphorsäuren enthalten 5 – 15 Einheiten Propylenoxid, d.h. n ist eine ganze Zahl zwischen 5 und 15.

Zur Herstellung der Phosphon- und/oder Phosphorsäuregruppen-enthaltenden Monomere werden monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen mit 10 den oben genannten gegebenenfalls monoalkoxylierten Phosphon- und/oder Phosphorsäuren, bevorzugt mit den gegebenenfalls monoalkoxylierten Phosphorsäuren der allgemeinen Formel (I) verestert. Derartige monoethylenisch ungesättigte  $C_3$ - $C_8$ -Carbonsäuren sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure und Itaconsäure, Maleinsäure. Bevorzugt werden Acrylsäure und Methacrylsäure verwendet.

Selbstverständlich können auch Mischungen von monoethylenisch ungesättigten  $C_3$ - $C_8$ -Carbonsäuren zur Veresterung mit gegebenenfalls monoalkoxylierten Phosphon- 20 und/oder Phosphorsäuren, bevorzugt mit gegebenenfalls monoalkoxylierten Phosphorsäuren der Formel (I), eingesetzt werden. Bevorzugt wird jedoch nur eine monoethylenisch ungesättigte Carbonsäure, beispielsweise Acrylsäure oder Methacrylsäure, verwendet.

25 Bevorzugt eingesetzte anionische Latices sind beispielsweise wässrige Dispersionen aus

- a) Styrol und/oder Acrylnitril oder Methacrylnitril,
- b) Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern von  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkoholen, und 30 gegebenenfalls
- c) Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und/oder Itaconsäure, und
- d) (Meth)acrylsäureestern von gegebenenfalls monoalkoxylierten Phosphorsäuren der Formel (I), worin X und n die zuvor genannte Bedeutung haben.

35 Besonders bevorzugt sind wässrige Dispersionen von anionischen Latices aus

- (1) Styrol und/oder Acrylnitril,
- (2) Acrylsäureestern von  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoholen, und gegebenenfalls
- (3) Acrylsäure, und
- 40 (4) (Meth)acrylsäureestern von monoalkoxylierten Phosphorsäuren der Formel (I), worin X eine Propylenoxideinheit ist, und n eine ganze Zahl zwischen 5 und 15 ist.

Beispielsweise enthalten derartige besonders bevorzugte Polyacrylat-Latices 2 – 25 Gew.-% Styrol, 2 – 25 Gew.-% Acrylnitril, 50 – 95 Gew.-% C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylacrylate, bevorzugt C<sub>4</sub>-Acrylate wie n-Butylacrylat, Isobutylacrylat und/oder tert. Butylacrylat, 0 – 5 Gew.-% Acrylsäure und 0,1 – 5 Gew.-% (Meth)acrylsäureester von monoalkoxylierten Phosphorsäuren der Formel (I), worin X eine Propylenoxideinheit ist, und n eine ganze Zahl zwischen 5 und 15 ist.

Üblicherweise liegt die Glasübergangstemperatur (gemessen mittels DSC) der anionischen Latices im Bereich von -40 bis +50 °C. Bevorzugt werden anionische Latices mit einer Glasübergangstemperatur von -20 bis +20 °C und besonders bevorzugt von -10 bis +10 °C in den erfindungsgemäßen wässrigen Anschlammungen feinteiliger Füllstoffe eingesetzt. Dem Fachmann ist mit Hilfe der unten genannten Literatur bekannt, wie durch die Auswahl der Monomere anionische Latices mit der entsprechenden Glasübergangstemperatur erhalten werden.

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

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

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

wobei x<sup>1</sup>, x<sup>2</sup>, ..., x<sup>n</sup> die Massenbrüche der Monomeren 1, 2, ..., n und T<sub>g</sub><sup>1</sup>, T<sub>g</sub><sup>2</sup>, ..., T<sub>g</sub><sup>n</sup> die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1, 2, ..., n aufgebauten Polymerisaten in Grad Kelvin bedeuten. Die T<sub>g</sub>-Werte für die Homopolymerisate der meisten Monomeren sind bekannt und z. B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. 5, Vol. A21, Seite 169, VCH Weinheim, 1992, aufgeführt. Weitere Quellen für Glasübergangstemperaturen von Homopolymerisaten bilden z. B. J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 1st Ed., J. Wiley, New York, 1966, 2nd Ed., J. Wiley, New York, 1975, und 3rd Ed., J. Wiley, New York, 1989.

Die Herstellung der Latices erfolgt in der Regel durch Emulsionspolymerisation, es handelt sich daher um ein Emulsionspolymerisat. Die Herstellung wässriger Polymeratdispersionen nach dem Verfahren der radikalischen Emulsionspolymerisation ist an

sich bekannt (vgl. Houben–Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV, Makromolekulare Stoffe, loc. cit., Seiten 133ff).

- Bei der Emulsionspolymerisation zur Herstellung der Latices werden ionische und/oder
- 5 nicht-ionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Verbindungen verwendet. Die grenzflächenaktive Substanz wird üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,2 bis 3 Gew.-% bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren verwendet.
- 10 Gebräuchliche Emulgatoren sind z. B. Ammonium- oder Alkalimetallsalze höherer Fettalkoholsulfate, wie Na-n-Laurylsulfat, Fettalkoholphosphate, ethoxylierte C<sub>8</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylphenole mit einem Ethoxylierungsgrad von 3 bis 30 sowie ethoxylierte C<sub>8</sub>- bis C<sub>25</sub>-Fettalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad von 5 bis 50. Denkbar sind auch Gemische aus nichtionischen und ionischen Emulgatoren. Ferner geeignet sind phosphat- oder sulfatgruppenhaltige, ethoxylierte und/oder propoxylerte Alkylphenole und/oder Fettalkohole. Weitere geeignete Emulgatoren sind in Houben–Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 209 aufgeführt.
- 15
- 20 Wasserlösliche Initiatoren für die Emulsionspolymerisation zur Herstellung der Latices sind z. B. Ammonium- und Alkalimetallsalze der Peroxidischwefelsäure, z. B. Natriumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide, z. B. tert-Butylhydroperoxid. Geeignet sind auch sogenannte Reduktions-Oxidations(Red-Ox)-Initiator Systeme.
- 25 Die Menge der Initiatoren beträgt im Allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation Verwendung finden.
- 30 Bei der Emulsionspolymerisation können Regler eingesetzt werden, z. B. in Mengen von 0 bis 3 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren, durch die die Molmasse verringert wird. Geeignet sind z. B. Verbindungen mit einer Thiolgruppe wie tert.-Butylmercaptan, Thioglycolsäureethylacrylester, Mercaptoethynol, Mercaptopropyltrimethoxysilan oder tert.-Dodecylmercaptan oder Regler ohne Thiolgruppe, insbesondere z. B. Terpinolen.
- 35

Die Emulsionspolymerisation zur Herstellung der Latices erfolgt in der Regel bei 30 bis 130 °C, vorzugsweise bei 50 bis 100 °C. Das Polymerisationsmedium kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Die Emulsionspolymerisation kann sowohl als Batchprozess als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließlich Stufen- oder Gradientenfahrweise, durchgeführt werden. Bevorzugt ist

- das Zulaufverfahren, bei dem man einen Teil des Polymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt, anpolymerisiert und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über mehrere räumlich getrennte Zuläufe, von denen einer oder mehrere die Monomeren in reiner oder in emulgierter Form enthalten,
- 5 kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone zuführt. Bei der Polymerisation kann auch z. B. zur besseren Einstellung der Teilchengröße eine Polymer-  
saat vorgelegt werden.
- 10 Die Art und Weise, in der der Initiator im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsi-  
onspolymerisation dem Polymerisationsgefäß zugegeben wird, ist dem Durchschnitts-  
fachmann bekannt. Es kann sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt,  
als auch nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der radikalischen wässrigen  
Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise eingesetzt werden. Im Einzel-  
15 nen hängt dies von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Poly-  
merisationstemperatur ab. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest nach  
Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt.
- Zur Entfernung der Restmonomeren wird üblicherweise auch nach dem Ende der  
20 eigentlichen Emulsionspolymerisation, d. h. nach einem Umsatz der Monomeren von  
mindestens 95 %, Initiator zugesetzt.
- Die einzelnen Komponenten können dem Reaktor beim Zulaufverfahren von oben, in  
der Seite oder von unten durch den Reaktorboden zugegeben werden.
- 25 Im Anschluss an die CoPolymerisation können die im Latex enthaltenen Säuregruppen  
noch zumindest teilweise neutralisiert werden. Dies kann beispielsweise erfolgen mit  
Oxiden, Hydroxiden, Carbonaten oder Hydrogencarbonaten von Alkalimetallen oder  
Erdalkalimetallen, bevorzugt mit Hydroxiden, denen ein beliebiges Gegenion oder  
30 mehrere assoziiert sein kann, z.B.  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  oder  $\text{Ba}^{2+}$ . Weiterhin zur  
Neutralisierung geeignet sind Ammoniak oder Amine. Bevorzugt sind wässrige Ammo-  
niumhydroxid-, Natriumhydroxid- oder Kaliumhydroxidlösungen.
- Bei der Emulsionspolymerisation werden wässrige Dispersionen des Latices in der  
35 Regel mit Feststoffgehalten von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 75 Gew.-%  
erhalten.
- Die Partikelgröße der Latices liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 1000 nm, be-  
sonders bevorzugt im Bereich von 50 bis 300 nm (gemessen mit einem Malvern® Au-  
40 tosizer 2 C).

Die wässrigen Dispersionen mindestens eines Latices werden erfindungsgemäß zur Behandlung von feinteiligen Füllstoffen eingesetzt. Als Füllstoffe kommen alle üblicherweise in der Papierindustrie einsetzbaren Pigmente aus anorganischem Material in Betracht, z.B. Calciumcarbonat, das in Form von gemahlenem Kalk (GCC), Kreide,

5 Marmor oder präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) eingesetzt werden kann, Talkum, Kaolin, Bentonit, Satinweiß, Calciumsulfat, Bariumsulfat oder Titandioxid. Man kann auch Mischungen aus zwei oder mehr Pigmenten einsetzen, bevorzugt wird jedoch ein Pigment eingesetzt. Der mittlere Teilchendurchmesser liegt beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 30 µm, vorzugsweise zwischen 1 und 10 µm.

10

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

Die Füllstoffe werden beispielsweise durch Einbringen in Wasser zu einer wässrigen 15 Anschlämmung verarbeitet. Präzipitiertes Calciumcarbonat wird üblicherweise in Abwesenheit von Dispergiermitteln in Wasser aufgeschlämmt. Um wässrige Anschlämmungen der übrigen Füllstoffe herzustellen, verwendet man in der Regel ein anionisches Dispergiermittel, z.B. Polyacrylsäuren mit einer Molmasse  $M_w$  von beispielsweise 1 000 bis 40 000. Falls man ein anionisches Dispergiermittel verwendet, so setzt man 20 davon beispielsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 0,3 Gew.-% zur Herstellung der wässrigen Füllstoffanschlämmungen ein. Die in Gegenwart von anionischen Dispergiermitteln in Wasser dispergierten feinteiligen Füllstoffe sind anionisch. Die wässrigen Anschlämmungen enthalten besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines Füllstoffs.

25

Um die erfindungsgemäßen wässrigen Anschlämmungen von feinteiligen Füllstoffen herzustellen, behandelt man wässrige Anschlämmungen von gegebenenfalls anionisch dispergierten feinteiligen Füllstoffen mit mindestens einem anionischen Latex. Beispielsweise kann man zu einer 1 bis 70 Gew.-% mindestens eines feinteiligen Füllstoffs 30 enthaltenden wässrigen Anschlämmung 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Füllstoff, eines anionischen Latices zusetzen oder eine wässrige Anschlämmung eines feinteiligen Füllstoffs in eine wässrige Dispersion eines anionischen Latices eintragen und die Komponenten jeweils mischen. Ebenso ist es möglich, dass der feinteilige Füllstoff fest in eine wässrige Dispersion eines anionischen Latices eingebracht wird. Das 35 Behandeln der wässrigen Anschlämmungen von feinteiligen Füllstoffen mit den anionischen Latices kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Beim Zusammenbringen der feinteiligen Füllstoffe mit anionischen Latices werden die Füllstoffe zumindest teilweise mit anionischen Latices überzogen bzw. imprägniert. Das Mischen der Komponenten erfolgt beispielsweise in einem Scherfeld. Meistens ist es 40 ausreichend, wenn man die Komponenten nach dem Zusammenbringen röhrt oder sie in einem Scherfeld eines Ultraturraxgerätes behandelt. Das Zusammenbringen und Mischen der Bestandteile der wässrigen Anschlämmungen kann beispielsweise in dem

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

- 5 wobei der pH-Wert von Calciumcarbonat enthaltenden Anschlämmungen vorzugsweise mehr als 6,5 beträgt.

Besonders bevorzugt werden wässrige Anschlämmungen von präzipitiertem Calciumcarbonat, das frei von Dispergiermitteln ist, und von gemahlenem Calciumcarbonat

- 10 hergestellt, das durch Mahlen von stückigem Calciumcarbonat oder Marmor in Gegenwart von anionischen polymeren Dispergiermitteln wie Polyacrylsäuren mit Molmassen von 1 000 bis 15 000 erhältlich ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der wässrigen Anschläm-

- 15 mungen als Zusatz zum Papierstoff bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier, füllstoffhaltigem Karton oder füllstoffhaltiger Pappe durch Entwässern des Papierstoffs.

Die erfindungsgemäß mit einem anionischen Latex behandelten wässrigen Pigmentan-

schlämmungen können zur Herstellung sämtlicher füllstoffhaltiger Papierqualitäten ein-

- 20 gesetzt werden, z.B. Zeitungsdruck, SC-Papier (supercalandriertes Papier), holzfreie oder holzhaltige Schreib- und Druckpapiere. Zur Herstellung solcher Papiere verwendet man beispielsweise als Hauptrohstoffkomponenten Holzschliff, thermomechanischen Stoff (TMP), chemo-thermomechanischem Stoff (CTMP), Druckschliff (PGW) sowie Sulfit- und Sulfatzellstoff. Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen wäss-
- 25 rigen Anschlämmungen kann der Füllstoffgehalt des Papiers bei nahezu unveränderten Festigkeitseigenschaften deutlich erhöht werden. Solche Papiere weisen Festigkeitsei-
- genschaften auf, die mit denen herkömmlicher Papiere mit niedrigem Feststoffgehalt vergleichbar sind.

- 30 Die erfindungsgemäßen wässrigen Anschlämmungen feinteiliger Füllstoffe werden bei der Papierherstellung dem Faserstoff beigemischt, um so den Gesamtpapierstoff zu bilden. Neben den behandelten Füllstoffen und Faserstoffen kann der Gesamtstoff noch andere konventionelle Papieradditive enthalten. Dazu gehören beispielsweise Leimungsmittel wie Alkylketendimere (AKD), Alkenylbernsteinsäureanhydride (ASA),
- 35 Harzleim, Nassfestmittel, kationische oder anionische Retentionsmittel auf Basis synthetischer Polymere. Als Retentionsmittel kommen beispielsweise anionische Mikropartikel (kolloidale Kieselsäure, Bentonit), anionische Polyacrylamide, kationische Polyacrylamide, kationische Stärke, kationisches Polyethylenimin oder kationisches Polyvinylamin in Frage. Darüber hinaus sind beliebige Kombinationen davon denkbar, beispielsweise duale Systeme, die aus einem kationischen Polymer mit einem anionischen Mikropartikel oder einem anionischen Polymer mit einem kationischen Mikropartikel bestehen. Um eine hohe Füllstoffretention zu erreichen, empfiehlt sich die Zugabe

von derartigen Retentionsmitteln, die beispielsweise zum Dickstoff aber auch zu dem Dünnstoff zugegeben werden können.

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

### Beispiele

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

#### Polymer 1

In einem mit Ankerrührer ausgestatteten 4l-Planschliffgefäß wurden 424,2 g vollent-  
15 salztes Wasser, 14,5 g einer Polystyrolsaat (Feststoffgehalt 33 %, mittlere Teilchen-  
größe 29 nm) und 1,4 g einer 45 Gew.-% igen Lösung von Dodecylphenoxybenzoldi-  
sulfonsäure-Natriumsalz (Dowfax® 2A1, Dow Chemicals ) sowie 15,4 g einer 7 Gew.-  
%igen Lösung von Natriumperoxidisulfat vorgelegt. Über ein geregeltes, außenliegen-  
des Ölbad wurde das Reaktionsgefäß unter Rühren auf 93 °C aufgeheizt. Nach Errei-  
20 chen der Temperatur wurde eine zuvor hergestellte Monomeremulsion bestehend aus  
534,2 g vollentsalztem Wasser, 22,4 g einer 15 Gew.-%igen Lösung von Natriumlau-  
rylsulfat (Disponil® SDS 15, Cognis), 8 g einer 45 Gew.-% igen Lösung von Dode-  
cylphenoxybenzoldisulfonsäure-Natriumsalz (Dowfax® 2A1, Dow Chemicals ), 12 g  
einer 10 Gew.-% igen Lösung von Natriumhydroxyd, 6 g eines Methacrylsäureesters  
25 mit einem endständig mit Phosphorsäure veresterten Oligopropylenoxid (Sipo-  
mer® PAM 200:  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{8-10}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ , Rhodia), 30 g Acryl-  
säure, 168 g Styrol, 828 g n-Butylacrylat und 168 g Acrylnitril gleichmäßig innerhalb  
von 2 Stunden zudosiert. Parallel dazu wurden 49,7 g einer 7 Gew.-%igen Lösung von  
Natriumperoxidisulfat zudosiert. Der Ansatz wurde unter Konstanthaltung der Tempe-  
30 ratur für weitere 45 Minuten gerührt. Anschließend wurden 78 g einer 10 Gew.-%igen  
Lösung von Natriumhydroxyd zugegeben, und der Reaktionsinhalt auf 60 °C abgekühlt.  
Anschließend wurden parallel zwei Zuläufe bestehend aus a) 24 g einer 10 Gew.-  
%igen Lösung von tert-Butylhydroperoxid und b) 33 g einer 13 Gew.-%igen Lösung  
enthaltend das Additionsprodukt aus 2,67 g Natriumdisulfit und 1,62 g Aceton innerhalb  
35 von 30 Minuten zudosiert. Der Reaktorinhalt wurde auf Raumtemperatur abgekühlt.

Erhalten wurde eine praktisch koagulatfreie Polymerdispersion mit einem Feststoffge-  
halt von 50,1 Gew.-%, einem pH-Wert von 7,1 und einer durch dynamische Lichtstreu-  
ung (Malvern HPPS) gemessenen Teilchengröße von 183 nm. Das Polymer wies eine  
40 über DSC (Mettler DSC 820) gemessene Glasübergangstemperatur von +3 °C auf.

#### Polymer 2

Polymer 2 wurde analog Polymer 1 hergestellt, jedoch wurde bei der Herstellung der Monomeremulsion eine Monomermischung aus 12 g Sipomer® PAM 200, 24 g Acrylsäure, 168 g Styrol, 828 g n-Butylacrylat und 168 g Acrylnitril eingesetzt.

5

Erhalten wurde eine praktisch koagulatfreie Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 50,0 Gew.-%, einem pH-Wert von 6,7 und einer durch dynamische Lichtstreuung (Malvern HPPS) gemessenen Teilchengröße von 181 nm. Das Polymer wies eine über DSC gemessene Glasübergangstemperatur von +4 °C auf.

10

Polymer 3

Polymer 3 wurde analog Polymer 1 hergestellt, jedoch wurde bei der Herstellung der Monomeremulsion eine Monomermischung aus 12 g eines Acrylsäureesters mit einem 15 endständig mit Phosphorsäure veresterten Oligopropylenoxid (Sipomer® PAM 300:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{8-10}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ , Rhodia), 24 g Acrylsäure, 168 g Styrol, 828 g n-Butylacrylat und 168 g Acrylnitril eingesetzt.

Erhalten wurde eine praktisch koagulatfreie Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 50,0 Gew.-%, einem pH-Wert von 6,8 und einer durch dynamische Lichtstreuung (Malvern HPPS) gemessenen Teilchengröße von 193 nm. Das Polymer wies eine über DSC gemessene Glasübergangstemperatur von +6 °C auf.

Beispiel 1

25

Zu 150 g einer 20 Gew.-%igen wässrigen Anschlämmung von präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) wurden unter leichtem Rühren bei Raumtemperatur 1,8 g einer 50 Gew.-%igen Dispersion eines anionischen Latex (Polymer 1) gemischt. Während der Zugabe und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiltor-Rührers bei 30 1000 Umdrehungen pro Minute (UpM) gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt.

Beispiel 2

35 Zu 150 g einer 20 Gew.-%igen wässrigen Anschlämmung von präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) wurden unter leichtem Rühren bei Raumtemperatur 1,8 g einer 50 Gew.-%igen Dispersion eines anionischen Latex (Polymer 2) gemischt. Während der Zugabe und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiltor-Rührers bei 40 1000 Umdrehungen pro Minute (UpM) gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt.

## Beispiel 3

Zu 150 g einer 20 Gew.-%igen wässrigen Anschlämmung von präzipitiertem Calcium-carbonat (PCC) wurden unter leichtem Rühren bei Raumtemperatur 1,8 g einer

- 5 50 Gew.-%igen Dispersion eines anionischen Latex (Polymer 3) gemischt. Während der Zugabe und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiltor-Rührers bei 1000 Umdrehungen pro Minute (UpM) gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt.

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

Zu 150 g einer 20 Gew.-%igen wässrigen Anschlämmung von präzipitiertem Calcium-carbonat (PCC) wurden unter leichtem Rühren bei Raumtemperatur 1,8 g einer

50 Gew.-%igen Dispersion eines Bindemittels für Papierstreichmassen (Acro-

- 15 nal® S 504, BASF SE) gemischt. Während der Zugabe und danach wurde die Mi-  
schung mit Hilfe eines Heiltor-Rührers bei 1000 Umdrehungen pro Minute (UpM) ge-  
rührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt.

## Beispiel 4

20

Zu 150 g einer 30 Gew.-%igen wässrigen Anschlämmung eines handelsüblichen Kao-  
lin-Clays wurden unter leichtem Rühren bei Raumtemperatur 2,7 g einer 50 Gew.-

%igen Dispersion eines anionischen Latex (Polymer 1) gemischt. Während der Zugabe und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiltor-Rührers bei

- 25 1000 Umdrehungen pro Minute (UpM) gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt.

## Beispiel 5

- 30 Zu 150 g einer 30 Gew.-%igen wässrigen Anschlämmung eines handelsüblichen Kao-  
lin-Clays wurden unter leichtem Rühren bei Raumtemperatur 2,7 g einer 50 Gew.-

%igen Dispersion eines anionischen Latex (Polymer 2) gemischt. Während der Zugabe und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiltor-Rührers bei 1000 Umdrehun-  
gen pro Minute (UpM) gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5

35 eingestellt.

## Beispiel 6

Zu 150 g einer 30 Gew.-%igen wässrigen Anschlämmung eines handelsüblichen Kao-

- 40 lin-Clays wurden unter leichtem Rühren bei Raumtemperatur 2,7 g einer 50 Gew.-

%igen Dispersion eines anionischen Latex (Polymer 3) gemischt. Während der Zugabe und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiltor-Rührers bei 1000 Umdrehun-

gen pro Minute (UpM) gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt.

#### Beispiel 7

5

2,7 g einer 50 Gew.-%igen Dispersion eines anionischen Latex (Polymer 2) wurden mit 150 ml Wasser verdünnt. Der stark verdünnten Dispersion wurde anschließend bei Raumtemperatur ein handelsüblicher Kaolin-Clay in Pulverform zugesetzt. Die Feststoffkonzentration der Anschlämung betrug nach der Zugabe des Kaolin-Clays 30 %.

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

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

15

Zu 150 g einer 30 Gew.-%igen wässrigen Anschlämung eines handelsüblichen Kaolin-Clays wurden unter leichtem Rühren bei Raumtemperatur 2,7 g einer 50 Gew.-%igen Dispersion eines Bindemittels für Papierstreichmassen (Acronal® S 504, BASF SE) gemischt. Während der Zugabe und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines 20 Heiltof-Rührers bei 1000 Umdrehungen pro Minute (UpM) gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt.

#### Herstellung von füllstoffhaltigem Papier

25 Papiere vom Typ A

#### Beispiele 8 – 16

#### Vergleichsbeispiele 3 – 8

30 Eine Mischung aus gebleichtem Birkensulfat und gebleichtem Kiefernulfat wurde im Verhältnis von 70/30 bei einer Feststoffkonzentration von 4 % im Laborpulper stippfrei aufgeschlagen, bis ein Mahlgrad von 30 - 35 erreicht wurde. Dem aufgeschlagenen Stoff wurde anschließend ein optischer Aufheller (Blankophor® PSG, Bayer AG) sowie eine kationische Stärke (HiCat® 5163 A) zugegeben. Der Aufschluss der kationischen 35 Stärke erfolgte als 10 Gew.-%ige Stärkeslurry in einem Jet-Kocher bei 130 °C und 1 Minute Verweilzeit. Die Dosiermenge des optischen Aufhellers betrug 0,5 Gew.-% Handelsware, bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffssuspension. Die Dosiermenge der kationischen Stärke betrug 0,5 Gew.-% Stärke, bezogen auf den Trocken-gehalt der Papierstoffssuspension. Der pH-Wert des Stoffs lag dabei im Bereich zwi-40 schen 7 und 8. Der gemahlene Stoff wurde anschließend durch Zugabe von Wasser auf eine Feststoffkonzentration von 0,35 Gew.-% verdünnt.

Um das Verhalten der oben beschriebenen wässrigen Füllstoff-Slurries bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier zu ermitteln, legte man jeweils 500 ml der Papierstoff-suspension vor und dosiert jeweils in diese Pulpe die gemäß den Beispielen behandel-ten Slurries sowie ein kationisches Polyacrylamid als Retentionsmittel (Poly-

5 min<sup>®</sup> KE 440, BASF SE). Die Dosiermenge des Retentionsmittels betrug in allen Fällen jeweils 0,01 Gew.-% Polymer, bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspen-sion.

Anschließend wurden Blätter mit den oben beschriebenen vorbehandelten Füllstoffen

10 gebildet (Beispiele 8 – 16 und Vergleichsbeispiele 3 – 5). Die dazu eingesetzte Füll-stoffmenge wurde so angepasst, dass die Füllstoffgehalte ca. 20 %, 30 % bzw. 40 % betrugen. Im Falle der vorbehandelten Füllstoffe ist die eingesetzte Slurrymenge, die eingesetzt werden muss, um einen bestimmten Zielwert zu erreichen, stets geringer als im Falle der unbehandelten Füllstoffe.

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

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

25 25 Papiere vom Typ B

Beispiele 17 – 28

Vergleichsbeispiele 9 – 14

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

Um das Verhalten der oben beschriebenen wässrigen Füllstoff-Slurries bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier zu ermitteln, legte man jeweils 500 ml der Papierstoff-suspension vor und dosiert jeweils in diese Pulpe die gemäß den Beispielen behandel-ten Slurries sowie ein kationisches Polyacrylamid als Retentionsmittel (Poly-

40 min<sup>®</sup> KE 440, BASF SE). Die Dosiermenge des Retentionsmittels betrug in allen Fällen

jeweils 0,01 Gew.-% Polymer, bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension.

Anschließend wurden Blätter mit den oben beschriebenen vorbehandelten Füllstoffen

5 gebildet (Beispiele 17 – 28 sowie Vergleichsbeispiele 9 – 11). Die dazu eingesetzte Füllstoffmenge wurde so angepasst, dass die Füllstoffgehalte ca. 20 %, 30 % bzw. 40 % betragen. Im Falle der vorbehandelten Füllstoffe ist die eingesetzte Slurrymenge, die eingesetzt werden muss, um einen bestimmten Zielwert zu erreichen, stets gerin-  
ger als im Falle der unbehandelten Füllstoffe.

10

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

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

20

Prüfung der Papierblätter vom Typ A

Nach einer Lagerzeit im Klimaraum bei konstant 23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit für  
12 Stunden wurden die Trockenreißlänge der Blätter nach DIN 54540, die innere Fes-

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

30

Prüfung der Papierblätter vom Typ B

Nach einer Lagerzeit im Klimaraum bei konstant 23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit für  
12 Stunden wurden die Trockenreißlänge der Blätter nach DIN 54540 und die innere

35 Festigkeit nach DIN 54516 ermittelt. Die Trockenrumpfestigkeit der Papiere wurde mit dem IGT-Bedruckbarkeitsprüfer (ISO 3783) ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben. Die Slurries entsprechend den Vergleichsbeispielen bzw. die Vergleichs-  
beispiele mit den daraus hergestellten Papierblättern sind mit dem Zusatz (VB) ge-  
kennzeichnet. Bei den anderen Beispielen handelt es sich um erfindungsgemäße Bei-  
40 spiele.

Tabelle 1 (Prüfung der Papierblätter vom Typ A)

| Beispiel bzw.<br>Vergleichsbei-<br>spiel (VB) | Slurry nach<br>Beispiel bzw.<br>Vergleichsbei-<br>spiel (VB) | Füllstoffge-<br>halt [%] | Trocken-<br>reißlänge<br>[m] | Innere<br>Festigkeit<br>[N] | Biege-<br>Steifigkeit<br>[mN] |
|---|--|--------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| 8   | 1  | 20,5                     | 5477                         | 321                         | 77,9                          |
| 9   | 1  | 29,6                     | 4478                         | 245                         | 59,2                          |
| 10  | 1  | 40,3                     | 3947                         | 229                         | 45,3                          |
| 11  | 2  | 20,2                     | 5534                         | 342                         | 75,2                          |
| 12  | 2  | 28,9                     | 4475                         | 261                         | 62,1                          |
| 13  | 2  | 39,8                     | 3944                         | 241                         | 47,5                          |
| 14  | 3  | 20,2                     | 5589                         | 345                         | 74,7                          |
| 15  | 3  | 29,7                     | 4645                         | 274                         | 59,3                          |
| 16  | 3  | 40,1                     | 3998                         | 233                         | 47,1                          |
| 3 (VB)  | 1 (VB)   | 20,8                     | 4945                         | 199                         | 69,1                          |
| 4 (VB)  | 1 (VB)   | 30,4                     | 4217                         | 154                         | 52,1                          |
| 5 (VB)  | 1 (VB)   | 39,2                     | 3518                         | 117                         | 37,7                          |
| 6 (VB)  | PCC ohne Vor-<br>behandlung                                  | 20,2                     | 4318                         | 168                         | 67,2                          |
| 7 (VB)  | PCC ohne Vor-<br>behandlung                                  | 30,1                     | 3678                         | 119                         | 48,9                          |
| 8 (VB)  | PCC ohne Vor-<br>behandlung                                  | 40,6                     | 2938                         | 84                          | 35,6                          |

5

10

15

20

Tabelle 2 (Prüfung der Papierblätter vom Typ B)

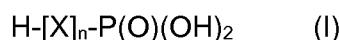
| Beispiel bzw. Vergleichsbeispiel (VB) | Slurry nach Beispiel bzw. Vergleichsbeispiel (VB) | Füllstoffgehalt [%] | Trocken-reißlänge [m] | Innere Festigkeit [N] | IGT      |
|---------------------------------------|---|---------------------|-----------------------|-----------------------|----------|
| 17                                    | 4   | 20,2                | 4923                  | 371                   | Sehr gut |
| 18                                    | 4   | 30,3                | 3688                  | 287                   | Sehr gut |
| 19                                    | 4   | 40,8                | 2934                  | 249                   | Gut      |
| 20                                    | 5   | 20,7                | 4532                  | 365                   | Sehr gut |
| 21                                    | 5   | 29,3                | 3701                  | 291                   | Sehr gut |
| 22                                    | 5   | 39,5                | 2812                  | 248                   | Gut      |
| 23                                    | 6   | 20,9                | 4656                  | 355                   | Sehr gut |
| 24                                    | 6   | 30,8                | 3764                  | 298                   | Sehr gut |
| 25                                    | 6   | 40,7                | 2956                  | 245                   | Gut      |
| 26                                    | 7   | 19,5                | 4791                  | 389                   | Sehr gut |
| 27                                    | 7   | 29,1                | 3812                  | 303                   | Sehr gut |
| 28                                    | 7   | 39,3                | 3034                  | 261                   | Gut      |
| 9 (VB)                                | 2 (VB)  | 20,2                | 4432                  | 312                   | Sehr gut |
| 10 (VB)                               | 2 (V)B  | 30,3                | 3389                  | 234                   | Gut      |
| 11 (VB)                               | 2 (VB)  | 40,3                | 2534                  | 198                   | Gut      |
| 12 (VB)                               | Kaolin-Clay ohne Vorbehandlung                    | 21,1                | 3117                  | 212                   | Gut      |
| 13 (VB)                               | Kaolin-Clay ohne Vorbehandlung                    | 29,8                | 2391                  | 151                   | Mäßig    |
| 14 (VB)                               | Kaolin-Clay ohne Vorbehandlung                    | 40,3                | 1814                  | 92                    | Schlecht |

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

Patentansprüche

5

1. Wässrige Anschlämmungen von feinteiligen Füllstoffen, die zumindest teilweise mit anionischen Latices überzogen sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Anschlämmungen erhältlich sind durch Behandeln von wässrigen Anschlämmungen feinteiliger Füllstoffe mit mindestens einem anionischen Latex, der mindestens ein Phosphon- und/oder Phosphorsäuregruppen-enthaltendes Monomer einpolymerisiert enthält.
2. Wässrige Anschlämmung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Phosphorsäuregruppen-enthaltende Monomere verwendet werden, die durch Verestierung von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäuren mit gegebenenfalls monoalkoxylierten Phosphorsäuren der allgemeinen Formel (I)



20 erhältlich sind, worin

X eine geradkettige oder verzweigte C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenoxideinheit und  
n eine ganze Zahl von 0 bis 20

25 bedeuten.

3. Wässrige Anschlämmung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man monoalkoxylierte Phosphorsäuren der Formel (I) verwendet, in denen X eine geradkettige oder verzweigte C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylenoxideinheit ist, und n eine ganze Zahl zwischen 5 und 15 ist.
4. Wässrige Anschlämmung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Mischungen von monoalkoxylierten Phosphorsäuren der Formel (I) mit 5 bis 15 Einheiten Propylenoxid einsetzt.
- 35 5. Wässrige Anschlämmung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäure um Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure, Itaconsäure und/oder Maleinsäure handelt.

6. Wässrige Anschlämmung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäure um Acrylsäure und Methacrylsäure handelt.
- 5 7. Wässrige Anschlämmung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die anionischen Latices aus
  - a) Styrol und/oder Acrylnitril oder Methacrylnitril,
  - b) Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern von C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkoholen, und gegebenenfalls
  - c) Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und/oder Itaconsäure, und
  - d) (Meth)acrylsäureester von gegebenenfalls monoalkoxylierten Phosphorsäuren der Formel (I), worin X und n die zuvor genannte Bedeutung haben,
- 10 15 bestehen.
8. Wässrige Anschlämmung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die anionischen Latices aus 2 – 25 Gew.-% Styrol, 2 – 25 Gew.-% Acrylnitril, 50 – 95 Gew.-% C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylacrylaten, 0 – 5 Gew.-% Acrylsäure und 0,1 – 5 Gew.-% (Meth)acrylsäureester von monoalkoxylierten Phosphorsäuren der Formel (I), worin X eine Propylenoxideinheit ist, und n eine ganze Zahl zwischen 5 und 15 ist.
- 20 25 9. Wässrige Anschlämmung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie 1 bis 70 Gew.-% mindestens eines feinteiligen Füllstoffs und 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Füllstoff, mindestens eines anionischen Latices enthalten.
- 30 35 10. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Anschlämmung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man zu einer wässrigen Anschlämmung mindestens eines feinteiligen Füllstoffs 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Füllstoff, mindestens eines anionischen Latices zusetzt, oder die wässrige Anschlämmung eines feinteiligen Füllstoffs in eine wässrige Dispersion eines anionischen Latices einträgt und die Komponenten jeweils mischt, oder den feinteiligen Füllstoff fest in eine wässrige Dispersion eines anionischen Latices einbringt.
- 40 11. Verwendung der wässrigen Anschlämmungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als Zusatz zum Papierstoff bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier, füllstoffhaltigem Karton oder füllstoffhaltiger Pappe durch Entwässern des Papierstoffs.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/058162

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

|      |           |           |           |           |           |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| INV. | C09C1/02  | D21H17/00 | D21H17/21 | D21H17/34 | D21H17/67 |
|      | D21H17/69 | D21H17/10 |           |           |           |

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09C D21H

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X         | US 4 609 434 A (GREENE BETTYE W [US] ET AL) 2 September 1986 (1986-09-02)<br>column 2, line 58 – column 4, line 22;<br>claims 1-10<br>column 4, line 36 – line 49<br>column 6, line 54 – line 58<br>example 1<br>table III | 1-3,5,6,<br>11        |
| Y         | column 2, line 58 – column 4, line 22;<br>claims 1-10<br>column 4, line 36 – line 49<br>column 6, line 54 – line 58<br>example 1<br>table III  | 7,10                  |
| X         | US 4 506 057 A (GREENE BETTYE W [US] ET AL) 19 March 1985 (1985-03-19)<br>claims 1-20  | 1,11                  |
| Y         | claims 1-20  | 10                    |
|           | -----<br>-/-   |                       |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex..

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

24 September 2009

02/10/2009

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office, P.B. 5818 Patenlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ponsaud, Philippe

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No

PCT/EP2009/058162

**C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X         | WO 2006/128814 A (BASF AG [DE]; MAHR NORBERT [DE]; MECK DIETER [DE]; BLUM RAINER [DE]; H)<br>7 December 2006 (2006-12-07)<br>page 6, line 21 – page 8, line 7<br>page 9, line 38 – page 10, line 24<br>claims 1,2,5-7,13,14<br>----- | 1,11                  |
| Y         | WO 03/074786 A (BASF AG [DE]; ESSER ANTON [DE]; LORZ RUDOLF [DE]; BLUM RAINER [DE]; BE) 12 September 2003 (2003-09-12)<br>claim 6<br>-----   | 7,10                  |
| Y         | -----  | 10                    |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/058162

| Patent document cited in search report |   | Publication date |    | Patent family member(s) |  | Publication date |
|--|---|------------------|----|-------------------------|--|------------------|
| US 4609434                             | A | 02-09-1986       | AU | 572618 B2               |  | 12-05-1988       |
|  |   |                  | AU | 3747885 A               |  | 12-07-1985       |
|  |   |                  | BR | 8407227 A               |  | 26-11-1985       |
|  |   |                  | CA | 1268888 A1              |  | 08-05-1990       |
|  |   |                  | DE | 3484017 D1              |  | 28-02-1991       |
|  |   |                  | EP | 0165976 A1              |  | 02-01-1986       |
|  |   |                  | FI | 853054 A                |  | 08-08-1985       |
|  |   |                  | NZ | 210590 A                |  | 29-09-1988       |
|  |   |                  | WO | 8502857 A1              |  | 04-07-1985       |
| US 4506057                             | A | 19-03-1985       | JP | 61500734 T              |  | 17-04-1986       |
| WO 2006128814                          | A | 07-12-2006       | CA | 2609411 A1              |  | 07-12-2006       |
|  |   |                  | CN | 101184894 A             |  | 21-05-2008       |
|  |   |                  | DE | 102005025374 A1         |  | 07-12-2006       |
|  |   |                  | EP | 1891269 A1              |  | 27-02-2008       |
|  |   |                  | JP | 2008542563 T            |  | 27-11-2008       |
|  |   |                  | KR | 20080024160 A           |  | 17-03-2008       |
|  |   |                  | US | 2008210394 A1           |  | 04-09-2008       |
| WO 03074786                            | A | 12-09-2003       | AU | 2003215608 A1           |  | 16-09-2003       |
|  |   |                  | DE | 10209448 A1             |  | 18-09-2003       |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/058162

|  |               |           |           |           |           |
|--|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES | INV. C09C1/02 | D21H17/00 | D21H17/21 | D21H17/34 | D21H17/67 |
|  | D21H17/69     | D21H17/10 |           |           |           |

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C09C D21H

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X          | US 4 609 434 A (GREENE BETTYE W [US] ET<br>AL) 2. September 1986 (1986-09-02)   | 1-3, 5, 6,         |
| Y          | Spalte 2, Zeile 58 - Spalte 4, Zeile 22;<br>Ansprüche 1-10<br>Spalte 4, Zeile 36 - Zeile 49<br>Spalte 6, Zeile 54 - Zeile 58<br>Beispiel 1<br>Tabelle III | 11<br>7, 10        |
| X          | US 4 506 057 A (GREENE BETTYE W [US] ET<br>AL) 19. März 1985 (1985-03-19)   | 1, 11              |
| Y          | Ansprüche 1-20  | 10                 |
|            | -----<br>-/-  |                    |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

|  |   |
|--|---|
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen  | *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                                    |
| *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist  | *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden   |
| *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  | *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher 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 |
| *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) | *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist  |
| *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  |   |

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. September 2009

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/10/2009

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Ponsaud, Philippe

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/058162

**C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | WO 2006/128814 A (BASF AG [DE]; MAHR NORBERT [DE]; MECK DIETER [DE]; BLUM RAINER [DE]; H)<br>7. Dezember 2006 (2006-12-07)<br>Seite 6, Zeile 21 - Seite 8, Zeile 7<br>Seite 9, Zeile 38 - Seite 10, Zeile 24<br>Ansprüche 1,2,5-7,13,14<br>----- | 1,11               |
| Y          | WO 03/074786 A (BASF AG [DE]; ESSER ANTON [DE]; LORZ RUDOLF [DE]; BLUM RAINER [DE]; BE) 12. September 2003 (2003-09-12)<br>Anspruch 6<br>-----   | 7,10               |
| Y          |  | 10                 |

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/058162

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |   | Datum der<br>Veröffentlichung |    | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie |  | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|----|-----------------------------------|--|-------------------------------|
| US 4609434   | A | 02-09-1986                    | AU | 572618 B2                         |  | 12-05-1988                    |
|  |   |                               | AU | 3747885 A                         |  | 12-07-1985                    |
|  |   |                               | BR | 8407227 A                         |  | 26-11-1985                    |
|  |   |                               | CA | 1268888 A1                        |  | 08-05-1990                    |
|  |   |                               | DE | 3484017 D1                        |  | 28-02-1991                    |
|  |   |                               | EP | 0165976 A1                        |  | 02-01-1986                    |
|  |   |                               | FI | 853054 A                          |  | 08-08-1985                    |
|  |   |                               | NZ | 210590 A                          |  | 29-09-1988                    |
|  |   |                               | WO | 8502857 A1                        |  | 04-07-1985                    |
| US 4506057   | A | 19-03-1985                    | JP | 61500734 T                        |  | 17-04-1986                    |
| WO 2006128814                                      | A | 07-12-2006                    | CA | 2609411 A1                        |  | 07-12-2006                    |
|  |   |                               | CN | 101184894 A                       |  | 21-05-2008                    |
|  |   |                               | DE | 102005025374 A1                   |  | 07-12-2006                    |
|  |   |                               | EP | 1891269 A1                        |  | 27-02-2008                    |
|  |   |                               | JP | 2008542563 T                      |  | 27-11-2008                    |
|  |   |                               | KR | 20080024160 A                     |  | 17-03-2008                    |
|  |   |                               | US | 2008210394 A1                     |  | 04-09-2008                    |
| WO 03074786  | A | 12-09-2003                    | AU | 2003215608 A1                     |  | 16-09-2003                    |
|  |   |                               | DE | 10209448 A1                       |  | 18-09-2003                    |