

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 531 685 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den
Einspruch:

04.09.2002 Patentblatt 2002/36

(51) Int Cl.7: **D21H 17/67**, D21H 19/38

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:

13.12.1995 Patentblatt 1995/50

(21) Anmeldenummer: **92112697.5**

(22) Anmeldetag: **24.07.1992**

(54) **Carbonat-haltige mineralische Füllstoffe und Pigmente**

Mineral fillers and pigments containing carbonate

Charges et pigments minéraux contenant du carbonate

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT DE ES FR GB IT SE

(30) Priorität: **28.08.1991 DE 4128570**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

17.03.1993 Patentblatt 1993/11

(73) Patentinhaber: **Plüss-Stauffer AG**

4665 Oftringen (CH)

(72) Erfinder: **Delfosse, Pierre, Dr.**

Rutland, Vermont 05701 (US)

(74) Vertreter: **Reinhard - Skuhra - Weise & Partner**

Postfach 44 01 51

80750 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 027 997

- **R.C. Zeller : "Optical properties of calcium carbonate in paper coatings, TAPPI Conference Proceedings 1980, Vol 51, N° 5**

EP 0 531 685 B2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft carbonat-haltige mineralische Füllstoffe, Pigmente oder ähnliche Materialien.

[0002] Nach dem Stande der Technik werden in der Papierindustrie verschiedene Produkte für den Papierfüllstoff, insbesondere den Füllstoff für die Papiermasse einerseits und das Beschichtungspigment, insbesondere das Streichpigment andererseits verwendet. Der Grund hierfür liegt in den unterschiedlichen Zielrichtungen der jeweiligen Verwendungsarten.

[0003] Mineralische Füllstoffe werden bei der Papierherstellung in großem Umfang benutzt. Ihre Funktion besteht im wesentlichen darin, die Opazität des Papiers und eventuell auch seinen Weißgrad zu erhöhen. Relativ billige mineralische Füllstoffe sind Kaolin-tone, gemahlenes oder präzipitiertes Calciumcarbonat, Calciumsulfate, etc. Diese sind billiger als Zellulosefasern und verringern die Rohmaterialkosten des Papiers.

[0004] Andere Füllstoffe, wie z.B. Titan-dioxid sind teurer und werden verwendet, um die Opazität des Papiers zu erhöhen.

[0005] Neben den optischen Eigenschaften beeinflussen die mineralischen Füllstoffe viele andere Aspekte des Papiers, wie z.B. Gewicht, Volumen, Porosität, mechanische Eigenschaften, insbesondere Berstfestigkeit, Glätte der Oberfläche und Druckeigenschaften.

[0006] Je nach Papiertyp und den gewünschten Eigenschaften variiert die Gesamtmenge an mineralischen Füllstoffen im allgemeinen zwischen 5 und 25 Gew.%.
[0007] In den letzten zehn Jahren ist eine starke und stetige Entwicklung hin zu alkalisch-hergestellten und neutral-hergestellten Papieren zu beobachten, im Gegensatz zu sauer-hergestellten Papieren, wobei Harz und Aluminiumsulfat bei pH-Werten von 4 - 5 verwendet werden. Einer der Vorteile der alkalischen Herstellung im pH-Bereich von 7 - 8 ist die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Papiers und demgemäß die theoretische Möglichkeit, höhere Füllgewichte zu verwenden.

[0008] Ein weiterer Vorteil der alkalischen Herstellung ist die Möglichkeit, Calciumcarbonate als Füllstoffe zu verwenden, was unter üblichen Bedingungen bei pH-Werten unter 7 unmöglich ist. Aus "Papermakers Conference (1991)", Seiten 321 - 330 sind "PCC fillers for groundwood papers" bekannt, die auch bei pH-Werten von 5,0 bis 7,0 verwendet werden können.

[0009] Kaolin-tone waren die am meisten verwendeten Füllstoffe in sauren Papieren, während Calciumcarbonate in alkalischen Papieren hauptsächlich wegen des im Vergleich zu Tonen höheren Weißgrades bevorzugt werden.

[0010] Die idealen Erfordernisse, die an einen Papierfüllstoff gestellt werden, sind die folgenden:

- Weißgrad 95+ Elrepho Tappi Filter
- Kosten: billiger als Fasern
- hohe Opazität
- geringer Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften
- Möglichkeit, hohe Füllgrade, d.h. über 25 % zu erreichen
- kein Abrieb auf dem Sieb der Papiermaschine
- gute Entwässerung
- Herstellbarkeit in großen Mengen.

[0011] Derzeit gibt es keinen mineralischen Füllstoff, der gleichzeitig die vorstehenden Erfordernisse erfüllt.

- Kaolin-tone oder sogenannte Füllstoff-tone sind billig, doch ihr Weißgrad ist niedrig und bewegt sich im Bereich von 82 - 85. Dieser Wert ist nicht geeignet für feine, holzfreie, unbeschichtete Papiere, wie Repropapiere.
- Calciumsulfat wird in geringen Mengen als Papierfüllstoff verwendet, weil es eine zu hohe Wasserlöslichkeit besitzt und zu schlechter Opazität führt.
- Calciumcarbonate sind die besten Papierfüllstoffe, weil ihr Weißgrad im Bereich von 93 - 96 TAPPI-Weißgrad liegt. Zwei wesentliche Calciumcarbonate können unterschieden werden:

1. Natürliche, gemahlene Calciumcarbonate, wie gemahlene Calcit-Kalksteine, gemahlene weiße Marmore oder eventuell sedimentäre Kreiden, welche letztere niedrigen Weißgrad aufweisen.

2. Präzipitierte Calciumcarbonate, im allgemeinen erhalten aus der Carbonisierung von Calciumhydroxid. Der Hauptvorteil der präzipitierten Calciumcarbonate (im folgenden als PCC bezeichnet) ist ihr relativ hoher Streukoeffizient und eine gute Opazität. Dies beruht auf der Partikelform der Kristallkonglomerate, die normalerweise eine Mischung von Aragonit und Calcit-Scalenoeder ist. Diese Konglomerate haben die Gestalt sogenannter Rosetten und sind verantwortlich für die gute Lichtstreuung.

[0012] Allerdings hat diese an sich vorteilhafte Partikelform einen negativen Einfluß auf einige andere Faktoren, wie:

- Wasserretention, die die Entwässerung des nassen Papiers auf dem Sieb herabdrückt
- hoher Energiebedarf für das Trocknen des Papiers
- lose Bindung zwischen Fasern, was die mechanischen Eigenschaften verschlechtert
- zu hohes Volumen, wodurch Delamination des Papiers während des Druckens droht
- Rückstände an Kalk, die mit den Herstellungsagentien reagieren
- zu hohe Porosität.

[0013] Der Hauptnachteil der präzipitierten Calciumcarbonate als Papierfüllstoffe liegt ohne Zweifel in der Begrenzung des Füllgrades, welcher kaum über einen Bereich von 15 - 20 % hinausreicht.

[0014] In Anbetracht der Tatsache, daß der Preis der Papiermasse (Zellulose-Fasern) normalerweise das Dreibis Vierfache der Kosten von Calciumcarbonaten (natürlichen gemahlene Calciumcarbonaten oder PCC) beträgt, ist es klar, daß der Füllstoffgrad von überragender Bedeutung für die Gesamtkosten des Papiers ist. Jede auch noch so kleine Erhöhung der Füllstoffmenge im Papier bedeutet eine enorme Einsparung bei der Papierherstellung.

[0015] Es ist deshalb von außerordentlichem Interesse, einen Füllstoff zur Verfügung zu haben, der die Vorteile von hohem Weißgrad, hoher Opazität und hohem Füllgrad verbindet.

[0016] Auf der anderen Seite ist aber zu berücksichtigen, daß die für einen Papierfüllstoff wünschenswerten Eigenschaften wie hoher Streuungskoeffizient (Opazität) nachteilig sind, wenn ein solcher Füller als Beschichtungspigment, insbesondere Streichpigment, verwendet wird.

[0017] Das Beschichten (Streichen) von Papieren erfordert Pigmente mit optischen und rheologischen Eigenschaften, die in sehr genau definierten Grenzen liegen. Naßhergestellte Kaolin-töne und naßvermahlene natürliche Calciumcarbonate sind die am meisten verwendeten Pigmente, wegen ihren hierfür geeigneten Eigenschaften, ihrem relativ niedrigem Preis und ihrer Verfügbarkeit in großen Mengen.

[0018] Andere Pigmente können beim Papierbeschichten für spezielle gewünschte Eigenschaften verwendet werden, werden jedoch in geringeren Mengen eingesetzt, insbesondere wegen ihres hohen Preises und/oder ihren limitierten technischen Eigenschaften. Derartige Pigmente, wie Titandioxid, kalzinierte Tone, Plastikkügelchen, etc. werden wegen ihres Weißgrads und ihrer Opazität verwendet, sind aber sehr teuer.

[0019] Die wesentlichen Grundeigenschaften, die ein Pigment zur Papierbeschichtung erfüllen muß, sind die folgenden:

- hoher Weißgrad, vorzugsweise über 90 Tappi
- feine Korngrößenverteilung, mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 0,5 bis 2 µm
- Abwesenheit grober Partikel von über 7 bis 8 µm oder auch geringerer Größe
- niedriger Bindemittelbedarf
- Möglichkeit, Beschichtungsmassen mit hohem Feststoffgehalt und niedriger Viskosität herzustellen
- relativ niedriger Preis.

[0020] Naßvermahlene natürliche Calciumcarbonate werden viel verwendet und werden im allgemeinen den Kaolinen vorgezogen, weil sie einen besseren Weißgrad (93 - 95) im Vergleich zu dem Weißgrad der Kaoline (85 - 90) aufweisen.

[0021] Der Papierfachmann wird ein Pigment wählen, welches - bei gegebenem Preis - zu einer Beschichtung führen wird, die folgende Eigenschaften aufweist:

- besserer Weißgrad
- besserer Glanz
- bessere Opazität
- gutes Funktionieren und hohe Geschwindigkeit der Papiermaschine.

[0022] Präzipitierte Calciumcarbonate weisen viele Eigenschaften auf, die sie als Beschichtungspigment brauchbar machen. Sie haben einen hohen Weißgrad, können in den unterschiedlichsten Partikelgrößen hergestellt werden und sind in großer Menge zu günstigen Preisen verfügbar.

[0023] Allerdings haben präzipitierte Calciumcarbonate durchaus auch ernstzunehmende Nachteile, welche ihre Anwendung in Papierbeschichtungen, insbesondere als Streichpigmente, limitieren. Die wichtigsten Nachteile sind:

- schlechte Rheologie der Streichfarben, was zu schlechtem Funktionieren der Streichanlage führt
- hoher Bindemittelbedarf, was die optischen Eigenschaften des beschichteten Papiers negativ beeinflusst.

[0024] Von größter Wichtigkeit ist die Herstellung von Streichfarben bei hohem Feststoffgehalt und relativ niedriger Viskosität, speziell ohne Dilatanz oder exzessive Thixotropie.

[0025] Die Glätte, der Glanz und die Druckeigenschaften des beschichteten Papiers werden alle von der Fähigkeit beeinflusst, das Papier bei hohen Feststoffgehalten, vorzugsweise über 70 %, zu beschichten. Dies kann allein mit Beschichtungspigmenten erreicht werden, die exzeptionelle rheologische Eigenschaften haben, die so newtonsch wie möglich sind.

[0026] Typischerweise werden Beschichtungspigment-Slurries mit einem Feststoffgehalt von 72, vorzugsweise 76 % hergestellt. Durch die Zugabe von Stärke und Latex kann der endgültigen Streichfarbe zusätzliches Wasser beigefügt werden.

[0027] Derart hohe Feststoffkonzentrationen können mit konventionellen präzipitierten Calciumcarbonaten (PCC) unmöglich erreicht werden. Die Feststoffkonzentration von PCC-Slurries liegen normalerweise zwischen 50 und 60 %, was ihre Verwendung in High-solids-coating-Prozessen ausschließt.

[0028] Wegen ihrer anderen Vorteile wie hohem Weißgrad (95 % +), hohen opazifizierenden Eigenschaften werden PCC-Slurries bisweilen in Beschichtungszusammensetzungen verwendet und werden als trockene Pigmente anstelle von Slurries zugegeben.

[0029] Jedoch auch auf diese Weise ist ihre Anwendung sehr eingeschränkt. Die auftretenden Hauptprobleme sind wieder:

- Dilatanz der Streichfarbe, was ein Zurückfahren der Geschwindigkeit der Streichanlage erfordert
- hoher Bindemittelbedarf (Stärke, Latices), was die Kosten erhöht und den Glanz und die Druckeigenschaften des beschichteten Papiers negativ beeinflusst.

[0030] Aus diesen Gründen übersteigt die verwendete Menge an PCC in Beschichtungszusammensetzungen kaum 50 Gew.% des Beschichtungspigments.

[0031] Die Verwendung von Calciumcarbonaten, und zwar von natürlichen oder präzipitierten Calciumcarbonaten als Papierfüllstoffe und als Beschichtungspigmente ist bereits aus den folgenden Druckschriften bekannt:

U.S.-Patent 3,940,550

U.S.-Patent 4,279,661

U.S.-Patent 4,284,546

U.S.-Patent 4,767,464.

[0032] Die in diesen Patenten beschriebenen Produkte haben zwar Merkmale, die entweder für Papierfüllstoffe einerseits oder für Papierbeschichtungen andererseits geeignet sind, jedoch nicht solche Merkmale, die sie für beide Verwendungsarten geeignet machen.

[0033] M. D. Strutz, P.A. Duncan und J. C. Pflieger haben in "The Advantages of Blending Ultrafine Ground Limestone and Scalenohedral Precipitated Calcium Carbonate as Filler for Alkaline Papers" (Papermakers Conference-Atlanta, August 1988) einen Versuch beschrieben, die Vorteile beider Produkte zu kombinieren.

[0034] Robert A. Gill hat "the behavior of on-site synthesized precipitated calcium carbonates and other calcium carbonate fillers on paper properties" in Nordic Pulp and Paper Research Journal Nr. 2, 1989 beschrieben.

[0035] Kürzlich haben Joseph Ishley and Edward J. Osterhuber ein neues präzipitiertes Calciumcarbonatpigment für beschichtete Hochglanzpapiere beschrieben (Coating Conference-Boston, Mai 1990).

[0036] Aus "Papermakers Conference (1991)", Seiten 293 bis 298 sind bereits präzipitierte Calciumcarbonate bekannt, die in ihrer Morphologie dem Titandioxid ähneln, d.h. nicht skalenoedrisch, sondern rhomboedrisch sind.

[0037] All diese Patente und Publikationen beschreiben entweder Papierfüllstoffe oder Beschichtungspigmente, die je nur für einen Teil der Papierindustrie verwendbar sind. Nicht bekannt ist ein universell anwendbares Calciumcarbonat (sei es natürlich oder präzipitiert), das sowohl die Erfordernisse für unbeschichtete als auch für beschichtete Papiere erfüllt und das in der modernen Papierindustrie, d.h. bei Papiermaschinen und Papierbeschichtungsmaschinen mit hoher Geschwindigkeit, eingesetzt werden könnte.

[0038] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, carbonat-haltige mineralische Füllstoffe, Pigmente oder ähnliche Materialien bereitzustellen, die sowohl als Papierfüllstoff, insbesondere Füllstoff für die Papiermasse als auch als Beschichtungspigment, insbesondere Streichpigment, vorteilhaft eingesetzt werden können.

[0039] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die carbonat-haltigen mineralischen Füllstoffe, Pigmente oder ähnlichen Materialien

- a.) eine rhomboedrische oder im wesentlichen runde Partikelform
- b.) einen Steilheitsfaktor von 1,1 bis 1,4
- c.) ein Verhältnis

$$R = \frac{\% \text{ der Partikel} < 1 \mu\text{m}}{\% \text{ der Partikel} < 0,2 \mu\text{m}} \text{ von } 8 - 14$$

und

- d.) einen mittleren statistischen Teilchendurchmesser von 0,4 - 1,5 μm ,
- e) einen oberen Schnitt von unter 7 μm ,
- f) eine spezifische Oberfläche von 6 - 15 m^2/g aufweisen.

[0040] Vorzugsweise hat der Steilheitsfaktor einen Wert von 1,2 bis 1,4.

[0041] Vorzugsweise liegt der R-Wert bei 13.

[0042] Vorzugsweise hat die spezifische Oberfläche nach BET einen Wert von 6 m^2/g bis 13 m^2/g , vorzugsweise von 12 m^2/g .

[0043] Vorzugsweise hat der obere Schnitt einen Wert von 4 bis 7 μm , insbesondere von 4 μm .

[0044] Vorzugsweise beträgt der mittlere statistische Teilchendurchmesser 0,5 bis 0,9 μm , noch besser 0,6 bis 0,8 μm und optimal 0,7 μm .

[0045] Vorzugsweise ist der Weißgrad nach Tappi > 95.

[0046] Vorzugsweise liegt der obere Schnitt zwischen 4 und 7 μm , bevorzugt bei 4 μm .

[0047] Vorzugsweise sind 70 oder 95 % der Partikel unter 1 μm .

[0048] Vorzugsweise sind 1 bis 7 % der Partikel unter 0,2 μm .

[0049] Als besonders günstig hat sich eine Kombination folgender Merkmale erwiesen:

- a.) eine rhomboedrische oder im wesentlichen runde Partikelform,
- b.) einen Steilheitsfaktor von 1,1 bis 1,4,
- c.) ein Verhältnis $R = 8$ bis 14,
- d.) ein Weißgrad von wenigstens 95 Tappi,
- e.) eine spezifische Oberfläche von 6 bis 15 m^2/g ,
- f.) ein oberer Schnitt von unter 7 μm und
- g.) einen mittleren statistischen Teilchendurchmesser von 0,4 bis 1,5 μm .

[0050] Weitere bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung ergeben sich aus der Beschreibung, den Ausführungsbeispielen sowie den Ansprüchen.

[0051] Die in der vorstehend offenbarten Lösung der gestellten Aufgabe enthaltenen Fachausdrücke werden im folgenden unter Verwendung von der Fachwelt bekannten Begriffen und der Fachwelt ohne weiteres zugänglichen Literaturstellen definiert:

[0052] Alle in der vorliegenden Patentanmeldung genannten Feinheitsmerkmale der erfindungsgemäß hergestellten Produkte wurden durch Sedimentationsanalyse im Schwerfeld mit dem SEDIGRAPH 5000 der Firma Micromeritics U.S.A., bestimmt. Dieses Gerät ist dem Durchschnittsfachmann bekannt und wird weltweit zur Bestimmung der Feinheit von Füllstoffen und Pigmenten verwendet. Die Messung erfolgte in einer 0,1 Gew.-%igen, wäßrigen $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lösung. Die Dispergierung der Proben wurde mittels Schnellrührer und Ultraschall vorgenommen.

[0053] Die gemessene Teilchenverteilung wird auf einem X-Y-Schreiber als Durchgangs-Summenkurve dargestellt (siehe z.B. Belger, P., Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farben-Chemiker, XVII. FATIPEC-Kongreß, Lugano, 23. bis 28. September 1984), wobei auf der X-Achse der Teilchendurchmesser eines entsprechenden sphärischen Durchmessers und auf der Y-Achse der Anteil der Teilchen in Gew.% aufgetragen wird.

[0054] Die nachfolgend definierten Feinheitsmerkmale wurden aus den mit dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhaltenen Kurven abgelesen bzw. errechnet.

1. Der obere Schnitt ist der Durchmesser der größten Teilchen in μm der erfindungsgemäßen Produkte bzw. der Vergleichsprodukte, jeweils abgelesen aus der wie vorstehend beschrieben erhaltenen Kornverteilungskurve.

2. Der mittlere Teilchendurchmesser der erfindungsgemäßen Produkte bzw. der Vergleichsprodukte ist der Teilchendurchmesser in μm , abgelesen auf der X-Achse bei einem Wert auf der Y-Achse von 50 Gew.% der Teilchen.

Zu den zwei vorstehenden Definitionen siehe auch Belger, P. Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farben-Chemiker, XVII. FATIPEC-Kongress, Lugano, 23. bis 28. September 1984).

3. Der Steilheitsfaktor errechnet sich nach der Formel

$$\frac{\text{Teilchendurchmesser in } \mu\text{m bei } 50 \text{ Gew.}\%}{\text{Teilchendurchmesser in } \mu\text{m bei } 20 \text{ Gew.}\%}$$

wobei die Teilchendurchmesser in μm jeweils wie vorstehend beschrieben abzulesen sind.

4. Die Messung der Weiße (ISO-Brightness R 457) erfolgt unter Lichtart D 65/10° mittels Zweistrahl-Spektralphotometer bei diffuser Beleuchtung.

5. Die Messung der spezifischen Oberfläche erfolgte nach BET entsprechend DIN 66132. Die bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C vorgetrocknete Probe wurde im Thermostaten bei 250°C unter Stickstoffspülung während 1 Stunde ausgeheizt. Die Messung erfolgte mit Stickstoff (N₂) als Meßgas unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff.

[0055] Das erfindungsgemäße Produkt wurde nicht nur deshalb konzipiert, um bessere chemische und physikalische Eigenschaften von Papierfüllstoffen und Beschichtungspigmenten zu erhalten, sondern auch um den moderner werdenden, mit sehr hoher Geschwindigkeit laufenden Papiermaschinen gerecht werden zu können.

[0056] Die erfindungsgemäßen Produkte können in an sich bekannter Weise derart aufbereitet werden, daß die erfindungsgemäß erforderlichen Parameter erreicht werden. Dies kann z.B. durch trockenes Vermahlen und anschließendes Klassieren nach Teilchengröße mittels Windsichtung erfolgen. Im Rahmen der Erfindung ist es aber auch möglich, naßvermahlene oder präzipitierte Carbonat-haltige mineralische Füllstoffe, Pigmente oder ähnliche Materialien mit den erfindungsgemäßen Eigenschaften herzustellen.

Das erfindungsgemäße Calciumcarbonat kann entweder natürliches gemahlenes Calciumcarbonat oder präzipitiertes Calciumcarbonat sein, wobei stets die erfindungsgemäße Kombination von chemischen bzw. physikalischen Merkmalen einzuhalten ist.

[0057] Gerade die Kombination der beanspruchten Merkmale ist es, die zu den unerwartet guten Eigenschaften des erfindungsgemäßen Produktes führt. Im folgenden werden die einzelnen Merkmale näher beschrieben:

1. **Partikelgestalt:** Obwohl die skalenoidische Rosettenform von PCC durchaus vorteilhaft für die Erhöhung der Opazität sein mag, wurde erfindungsgemäß gefunden, daß die Opazität von Papier auch durch andere Maßnahmen als durch Erhöhung des Streukoeffizienten der einzelnen Partikel erreicht werden kann. Es hat sich gezeigt, daß rhombische oder im wesentlichen rundgeformte Partikel für eine ganze Anzahl von Eigenschaften günstig sind:

- 1) Sie erlauben die Herstellung von wäßrigen Slurries hoher Feststoffkonzentration bei niedriger Viskosität, z.B. 76 % Feststoffgehalt bei 150 cp Brookfield 100 rpm, unter Verwendung von Natriumpolyacrylaten als Dispergierhilfsmittel.
- 2) Sie erlauben die Herstellung von Streichfarben mit hoher Pigmentkonzentration (z.B. 70 %) mit guten rheologischen Eigenschaften (keine Dilatanz).
- 3) Sie beeinflussen günstig den Glanz des beschichteten Papiers.
- 4) Sie erlauben hohe Füllgrade (unbeschichtete Papiere).

Dies kann ohne weiteres mit natürlichen gemahlenen Calcium carbonaten erreicht werden. Wenn präzipitierte Calciumcarbonate eingesetzt werden sollen, müssen die Bedingungen der Fällung so gewählt werden, daß Scalenoeder vermieden und calcitische rhombische Kristalle gefördert werden. Eine andere Möglichkeit zur Herstellung von PCC, das frei von Kristall-Cluster ist, ist die Maßnahme, den PCC-Slurry hohen Scherkräften zu unterwerfen, um die Kristallkonglomerate zu zerkleinern. Hierfür sind die gleichen Vorrichtungen geeignet, wie sie zur Delaminierung von Kaolin-tonen verwendet werden. Mit derartigen Partikelformen kann Papier bis zu Füllgraden von 25 - 35 % gefüllt werden.

2. **Weißgrad:** In der Papierindustrie werden Füllstoffe und Pigmente mit je hohem Weißgrad bevorzugt. Calciumcarbonate erfüllen diese Bedingung. Der Weißgrad sollte wenigstens 95 (Tappi Filter) sein. Dies kann relativ leicht mit PCC erreicht werden. Natürliche gemahlene Carbonate erfordern dagegen im allgemeinen eine Behandlung durch chemische Flotation, um den Weißgrad bis zu diesem Grad zu verbessern. Die Flotation hat außerdem den Vorteil, Verunreinigungen wie Quarz, Pyrite, Chlorite, etc., die normalerweise den Kalkstein oder den Marmor begleiten und die sich nachteilig auf die Abrasion der Papiermaschinen auswirken, zu eliminieren.

3. **Mittlerer statistischer Teilchendurchmesser:** Es wurde gefunden, daß der mittlere statistische Teilchendurchmesser und die Korngrößenverteilung von besonderer Wichtigkeit für die Eigenschaften von Papierfüllstoffen und Beschichtungspigmenten sind. Ein zu großer mittlerer statistischer Teilchendurchmesser, wie er z.B. in einigen der vorerwähnten Patente beschrieben ist, führt zu einer schlechten Opazität. Ist dagegen die Partikelgröße zu fein, werden die Bindungen zwischen den Fasern gelockert und demgemäß die mechanischen Eigenschaften verschlechtert.

Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß die ideale Korngröße für Calciumcarbonate als Beschichtungspigmente im Bereich von 0,4 bis 1,5 µm (mittlerer statistischer Teilchendurchmesser) liegt. Mit derartigen Korngrößen können beschichtete Hochglanzpapiere hergestellt werden.

4. **Oberer Schnitt:** Unter "oberer Schnitt" versteht man die Größe (in µm) der größten Partikel des Produkts. So bedeutet z.B. ein oberer Schnitt von 10 µm, daß 100 % der Partikel unter 10 µm sind. Der obere Schnitt ist insbe-

sondere wichtig für die Abrasion des Füllstoffs. Das Problem der Abrasion der Siebe der Papiermaschinen wird besonders kritisch, wenn der Füllgrad des Papiers und die Geschwindigkeit der Papiermaschine erhöht werden.

Es wurde gefunden, daß durch Erniedrigung des oberen Schnitts die Abrasion des Füllstoffs deutlich gesenkt werden kann. Unerwarteterweise wurde gefunden, daß zur Erzielung von Füllgraden von 25 - 30 % das Produkt einen Einlehner-Abrasions-Wert von unter 3 haben muß. Dieser Wert gibt den Gewichtsverlust des Siebes bei

Einwirkung einer Einlehner-Schleifscheibe mit 174.000 Umdrehungen an.

Tabelle 1 zeigt den Abrasionswert verschiedener Calciumcarbonat-Füllstoffe in Relation zum oberen Schnitt.

Tabelle I

	oberer Schnitt in μm	Einlehner-Wert	Maximaler Füllgrad
CaCO ₃ Nr.1	15 μm	10	12 %
CaCO ₃ Nr.2	10 μm	7	15 %
CaCO ₃ Nr.3	8 μm	5	20 %
CaCO ₃ gemäß der Erfindung	4 μm	2,5	< 30 %

Der maximale Füllgrad in Tabelle I ist die Grenze, oberhalb welcher die Siebabrasion nicht mehr akzeptabel ist. Erfindungsgemäß muß der obere Schnitt des Füllstoffs bzw. Pigments 7 μm oder weniger sein.

Wenn man auf die Abrasion abstellt, ist der obere Schnitt eine kritischere Größe als der mittlere statistische Teilchendurchmesser.

Ein oberer Schnitt von 7 μm oder darunter (vorzugsweise 5 μm) gibt bei geeigneter Entwässerung eine vernachlässigbare Abrasion des Maschinensiebs bei sehr hohen Füllgraden im Bereich von 25 - 30 % oder mehr.

Ein niedrigerer oberer Schnitt (unter 5 μm) ist deshalb besonders wirtschaftlich.

Ein oberer Schnitt von 7 μm oder darunter ist weiterhin erforderlich, um eine perfekte Glätte und einen guten Glanz des beschichteten Papiers zu erreichen.

Technisch wird der erforderliche obere Schnitt dadurch eingestellt, daß die Füllstoff- bzw. Pigment-Slurries einer entsprechenden Vermahlung oder einer Zentrifugierung unterworfen werden.

5. Spezifische Oberfläche: Die spezifische Oberfläche nach BET in m^2/g ist ein Maß für die Porosität des Produkts. Dieses Merkmal ist unerwartet wichtig für die Erzielung maximaler Füllgrade und die besten rheologischen Eigenschaften. Es wurde gefunden, daß eine spezifische Oberfläche von über 19 m^2/g die Möglichkeit reduziert, den Füllgrad zu erhöhen. Außerdem wird dabei der Glanz des beschichteten Papiers reduziert. Dies kann dadurch erklärt werden, daß je höher die spezifische Oberfläche ist, desto mehr Bindemittelbedarf ist erforderlich.

Auf der anderen Seite hat aber eine spezifische Oberfläche von unter 8 m^2/g unerwartete Nachteile, und zwar aus verschiedenen Gründen. Bei der Verwendung als Füllstoff würden die mechanischen Eigenschaften verschlechtert und bei der Verwendung als Beschichtungspigment würde eine niedrige spezifische Oberfläche von unter 6 m^2/g einem zu groben mittleren statistischen Teilchendurchmesser entsprechen.

6. Korngrößenverteilung und Verhältnis R: Die Korngrößenverteilungen der erfindungsgemäßen Produkte werden durch die vorstehend beschriebene Methode "Sedigraph 5000" bestimmt. Diese Vorrichtung ist dem Durchschnittsfachmann in aller Welt zu diesem Zweck bekannt.

Eine typische Kornverteilungskurve ist in Fig. 1 gezeigt.

Wie vorstehend beschrieben ist die Partikelform der erfindungsgemäßen Produkte rhombisch oder im wesentlichen rund. Diese Partikelform ist vorteilhaft im Hinblick auf eine gute Entwässerung auf der Papiermaschine, jedoch nicht geeignet für einen hohen Streukoeffizient und eine gute Opazität.

Es sind deshalb weitere Merkmale der Erfindung einzuhalten, um eine gute Opazität zu erreichen. Es wurde unerwarteterweise gefunden, daß die Opazität eines Papiers bei gegebenem Füllgrad dadurch erhöht werden kann, daß der mittlere statistische Teilchendurchmesser unter 1,5 μm reduziert wird, ohne jedoch dabei den Gehalt an Partikeln unter 0,2 μm zu erhöhen.

Man hätte an sich erwarten sollen, daß durch Reduzierung der Partikelgröße (oder des mittleren statistischen Teilchendurchmessers) die spezifische Oberfläche des Füllstoffs erhöht und damit theoretisch auch der Streueffekt und deshalb wiederum die Opazität erhöht würde. Durchgeführte Versuche zeigten jedoch ein enttäuschendes Ergebnis. Eine sehr große Reduktion des mittleren statistischen Teilchendurchmessers erbringt nur eine sehr geringfügige Erhöhung der Opazitätseigenschaften.

Eine Erklärung für dieses Phänomen kann darin gesehen werden, daß durch Erniedrigung des mittleren statistischen Teilchendurchmessers unter 1,5 μm gleichzeitig ein relativ hoher Anteil von ultrafeinen Partikeln unter 0,25 μm erzeugt wird. Diese ultrafeinen Partikel sind kleiner als die Wellenlänge des Lichts und tragen deshalb zur Opazität nichts bei. Je nach Mahl- bzw. Präzipitierungsbedingungen kann der Anteil an "unnützen" Partikeln unter 0,25 μm 28 Gew.% bei einem mittleren statistischen Durchmesser von 0,7 μm sein.

EP 0 531 685 B2

Erfindungsgemäß ist deshalb ein Füllstoff bzw. Pigment, insbesondere Calciumcarbonat, zu verwenden, der bzw. das eine Korngrößenverteilung aufweist, die so eng wie möglich ist, und zwar bei einem mittleren statistischen Teilchendurchmesser von kleiner als $1,5\text{ }\mu\text{m}$.

Gleichzeitig wurde gefunden, daß ein Überschuß an Partikeln kleiner $0,2\text{ }\mu\text{m}$ auch ungünstig ist für den Glanz des beschichteten Papiers, was eventuell mit der höheren spezifischen Oberfläche und demgemäß dem höheren Bindemittelbedarf zusammenhängt.

Eine Möglichkeit der Berechnung, wie viele Partikel unter $0,2\text{ }\mu\text{m}$ im Rahmen der Erfindung zulässig sind, ergibt sich aus dem Verhältnis R.

$$R = \frac{\% \text{ Partikel unter } 1\text{ }\mu\text{m}}{\% \text{ Partikel unter } 0,2\text{ }\mu\text{m}}$$

Unter unkontrollierten Mahl- oder Präzipitier-Bedingungen kann dieses Verhältnis sogar einen so niedrigen Wert wie z.B. 2,6 erreichen

$$R = \frac{73\% < 1\text{ }\mu\text{m}}{28\% < 0,2\text{ }\mu\text{m}} = 2,6.$$

Erfindungsgemäß muß der Wert $R=8$ oder größer als 8 sein.

Tabelle II zeigt Vergleichsbeispiele bezüglich Opazität (Streuungskoeffizient) von Calciumcarbonaten nach dem Stand der Technik im Vergleich zum erfindungsgemäßen Produkt.

Tabelle II:

Fullstoff- typ	oberer Schnitt in μm	durchschnitt- licher Teil- chendurch- messer in μm	% Partikel unter 1 μm	% Partikel unter 0,2 μm	R	Streuungs- koeffizient	Steilheits- faktor
#1	15	4	25	10	2,5	unter 1000	
#2	10	2,5	30	12	2,5	unter 1000	
#3	8	2,0	30	10	3,0	1200	
#4	4	0,7	73	28	2,6	1400	
erfindungs- gemäß #5	4,6	0,7	95	7	12,9	2500	1,21

7. **Kornverteilung und Steilheitsfaktor:** Ein weiteres essentielles Merkmal der vorliegenden Erfindung ist der Steilheitsfaktor (vgl. Fig. 1). Für einen gegebenen durchschnittlichen Durchmesser (μm bei 50 %) kann die Korn-

verteilung weit oder eng sein. Mit einer weiten Kornverteilung oder einem niedrigen Steilheitsfaktor wird das Produkt den gesamten Partikelgrößenbereich von sehr groben Teilchen bis zu sehr feinen Teilchen enthalten. Mit einer engen Korngrößenverteilung und einem großen Steilheitsfaktor ist der Partikelgrößenbereich entsprechend klein. An der Grenze werden alle Partikel den durchschnittlichen Durchmesser haben.

[0058] Der Steilheitsfaktor wird ausgedrückt durch das Verhältnis

$$\frac{\text{Partikeldurchmesser in } \mu\text{m bei 50 Gew.}\%}{\text{Partikeldurchmesser in } \mu\text{m bei 20 Gew.}\%}$$

Dieser Steilheitsfaktor ist bereits bekannt aus dem US-Patent 4,767,464. Dieses Patent beschreibt ein Calciumcarbonat mit einem Steilheitsfaktor von 1,2 - 2,1 und einer Fraktion von 30 bis 98 Gew.% von Partikeln im Partikeldurchmesserbereich von 0,5 bis 1,8 μm . Dieses Patent beschreibt nicht die spezifische Oberfläche, das Verhältnis R (siehe oben) und die Partikelgestalt sowie das Länge/Breite-Verhältnis der Partikel, die für die vorliegende Erfindung eine essentielle Rolle spielen.

[0059] Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß die besten Resultate hinsichtlich der Opazität beim Papierfüllstoff und hinsichtlich Glanz beim Beschichtungspigment erreicht werden, wenn der Steilheitsfaktor unter 1,4 liegt.

[0060] Ein typisches erfindungsgemäßes Produkt hat 50 % der Partikel unter 0,7 μm und 20 % der Partikel unter 0,5 μm .

[0061] Ein anderes typisches erfindungsgemäßes Produkt hat 50 % der Partikel unter 0,5 μm und 20 % der Partikel unter 0,4 μm .

[0062] Die Kombination der vorstehenden Merkmale gemäß dem Anspruch 1 und auch vorzugsweise gemäß den Unteransprüchen führte zu unerwartet günstigen Eigenschaften von carbonat-haltigen Produkten, insbesondere Calciumcarbonat (natürliches oder präzipitiertes Calciumcarbonat) bei der Verwendung sowohl als Papierfüllstoff als auch als Beschichtungspigment.

[0063] Die folgenden Tabellen III und IIIa zeigen ein erfindungsgemäßes Produkt im Vergleich zu drei Produkten nach dem Stand der Technik hinsichtlich maximalem Füllgrad und hinsichtlich Opazität, wobei andere physikalische Meßwerte wie Reißfestigkeit etc. durch den höheren Füllgrad nicht wesentlich beeinflusst werden.

[0064] Für die Blattbildungsversuche wurden folgende Bedingungen gewählt:

Stoffzusammensetzung Sulfatzellstoff holzfrei, 20 Gew. % Kiefer, 80 Gew.% Birke, Mahlgrad 23° SR.

[0065] Retentionsmittel 0.06 Gew.% auf trockenes Papier kationisches Polyacrylamid.
Blattbildner Rapid-Köthen-Verfahren.

Tabelle III

CaCO ₃	oberer Schnitt in µm	Schnitt durchschnit- licher Partikel- durchmesser (µm)	% Partikel unter 0,2 µm	Maximaler Füllgrad	Opazität
CaCO ₃ Nr.1	13µm	4	-	12 %	84 %
CaCO ₃ Nr.2	10	2,5	-	15 %	86 %
CaCO ₃ Nr.3	8	2	-	20 %	88 %
CaCO ₃ ge- mäß der					
Erfindung	4	0,7	7%	25 %	91 %
(Figur 1)					
CaCO ₃ Nr.5	4	0,8	20 %	20 %	89 %

Tabelle IIIa

CaCO ₃	Papierglanz
CaCO ₃ Nr. 1	25 %
CaCO ₃ Nr. 2	33 %
CaCO ₃ Nr. 3	36 %
CaCO ₃ gemäß Erfindung (Fig. 1)	55 %
CaCO ₃ Nr. 5	48 %

[0066] Bei der Tabelle IIIa wurde ein Basispapier für die Streichversuche verwendet mit einer Stoffzusammensetzung Sulfatzellstoff holzfrei, 20 Gew.% Kiefer, 80 Gew.% Birke, Mahlgrad 23° SR und 20 % CaCO₃ Nr.3.

[0067] Hierbei wurde die Streichfarbenzusammensetzung

100 Teile Calciumcarbonat

10,5 Teile Styrolacrylat-Latex

0,5 Teile Carboxymethylzellulose

Feststoffgehalt 67 % (eingestellt mit Wasser)

pH 9 (eingestellt mit 5%-iger Natronlauge) und die Streichbedingung

Laborstreichanlage (Bladecoater)

Auftragsmenge 12g pro m²

Gestrichene Seite: Sieb Oberseite

Papierfeuchte nach Streichen: 5,5 %

verwendet mit folgender Satinagebedingung:

Kleine Wefers-2 Walzenlaborkalander

4 Durchgänge, bei 70 Dekan Newton pro cm, Walzentemperatur 80°C.

[0068] Die Glanzmessung wurde gemäß Tappi Standard Norm T 480 OM-90 Winkel 75° ausgeführt.

[0069] Bei dem vermessenen Calciumcarbonat handelt es sich je um natürliches gemahlene Calciumcarbonat.

[0070] Die erfindungsgemäße Möglichkeit, den Füllgrad auf über 25 % zu erhöhen, ist eine Konsequenz der Kombination der Merkmale gemäß den Patentansprüchen.

[0071] Ein erfindungsgemäßes Calciumcarbonat zeigte als Beschichtungspigment unerwartet gute Eigenschaften hinsichtlich Rheologie bei hohem Feststoffgehalt und hinsichtlich Glanz beim beschichteten Papier.

[0072] Eine derart gute Rheologie hätte von rhombischen Partikeln erwartet werden können, nicht jedoch von der erfindungsgemäßen Kontrolle der Korngrößenverteilung durch das Verhältnis R und den Steilheitsfaktor. Noch weniger zu erwarten war die Verbesserung des Glanzes des beschichteten Papiers. Die folgende Tabelle IV zeigt einige Vergleichswerte

Tabelle IV

Oberer Schnitt	zwischen 4 und 7 µm
% unter 1 µm	zwischen 70 % und 95 %
% unter 0,7 µm	zwischen 50 % und 80 %
% unter 0,5 µm	zwischen 20 % und 60 %
% unter 0,2 µm	zwischen 1 % und 7 %

wobei vorzugsweise

$R \geq 8$

Steilheit $\leq 1,4$ und

mittlerer Teilchendurchmesser: 0,4 - 1,5 µm ist.

[0073] Auch hier sind die guten Eigenschaften wieder eine Folge der Kombination der erfindungsgemäßen Merkmale. Die Tabelle IV enthält typische Calciumcarbonate gemäß der Erfindung.

[0074] Nach dem derzeitigen Stand der Technik in der Papierindustrie werden präzipitierte Calciumcarbonate (als wässrige Aufschlämmung) als Papierfüllstoff verwendet, insbesondere um die Opazität zu verbessern und andererseits werden natürliche gemahlene Calciumcarbonate als Beschichtungspigmente verwendet, um deren gute Rheologie auszunutzen.

[0075] Erst durch die vorliegende Erfindung ist es überhaupt möglich geworden, mit einem einzigen Produkt auszukommen, das wie gesagt gleichermaßen als Papierfüllstoff und als Beschichtungspigment verwendet werden kann. Als weiterer Vorteil ergibt sich die hiermit verbundene Vereinfachung der Handhabung, der Vorratstanks für die Slurries

und die Ausrüstung.

Patentansprüche

Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten : AT, DE, FR, GB, IT, SE

1. Carbonat-haltige mineralische Füllstoffe, Pigmente oder ähnliche Materialien,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie

- a) eine rhomboedrische oder im wesentlichen runde Partikelform,
- b) einen Steilheitsfaktor von 1,1 bis 1,4,
- c) ein Verhältnis

$$R = \frac{\% \text{ der Partikel} < 1 \mu\text{m}}{\% \text{ der Partikel} < 0,2 \mu\text{m}} = 8 \text{ bis } 14$$

- d) eine spezifische Oberfläche von 6 bis 15 m²/g,
- e) einen oberen Schnitt von unter 7 µm und
- f) einen mittleren statistischen Teilchendurchmesser von 0,4 - 1,5 µm aufweisen.

2. Carbonat-haltige mineralische Füllstoffe, Pigmente oder ähnliche Materialien nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Steilheitsfaktor 1,2 bis 1,4 beträgt.

3. Carbonat-haltige mineralische Füllstoffe, Pigmente oder ähnliche Materialien nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß R bei 13 liegt.

4. Carbonat-haltige mineralische Füllstoffe, Pigmente oder ähnliche Materialien nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3.
dadurch gekennzeichnet,
daß die spezifische Oberfläche nach BET 6 bis 13 m²/g, vorzugsweise 12 m²/g beträgt.

5. Carbonat-haltige mineralische Füllstoffe, Pigmente oder ähnliche Materialien nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß der obere Schnitt 4 bis 7, vorzugsweise 4 µm beträgt.

6. Carbonat-haltige mineralische Füllstoffe. Pigmente oder ähnliche Materialien nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der mittlere statistische Teilchendurchmesser 0,5 - 0,9 µm, vorzugsweise 0,6 - 0,8 µm oder optimal 0,7 µm beträgt.

7. Carbonat-haltige mineralische Füllstoffe, Pigmente oder ähnliche Materialien nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Weißgrad > 95 Tappi ist.

8. Carbonat-haltige mineralische Füllstoffe, Pigmente oder ähnliche Materialien nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß der obere Schnitt bei 6 µm liegt.

9. Carbonat-haltige mineralische Füllstoffe, Pigmente oder ähnliche Materialien nach einem oder mehreren der An-

sprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß 70 % der Partikel < 1 µm sind.

5 **10.** Carbonat-haltige mineralische Füllstoffe, Pigmente oder ähnliche Materialien nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß 95 % der Partikel < 1 µm sind.

10 **11.** Carbonat-haltige mineralische Füllstoffe, Pigmente oder ähnliche Materialien nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß < 5 % der Partikel < 0,2 µm sind.

15 **12.** Carbonat-haltige mineralische Füllstoffe, Pigmente oder ähnliche Materialien nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß < 7 % der Partikel < 0,2 µm sind.

20 **13.** Carbonat-haltige mineralische Füllstoffe, Pigmente oder ähnliche Materialien nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12,
gekennzeichnet durch

- 25 a) eine rhomboedrische oder im wesentlichen runde Partikelform,
b) einen Steilheitsfaktor von 1,1 bis 1,4,
c) ein Verhältnis

$$R = \frac{\% \text{ der Partikel} < 1 \mu\text{m}}{\% \text{ der Partikel} < 0,2 \mu\text{m}} = 8 \text{ bis } 14$$

- 30 d) eine spezifische Oberfläche von 6 bis 15 m²/g,
e) einen oberen Schnitt von unter 7 µm,
f) einen mittleren statistischen Teilchendurchmesser von 0,4 bis 1,5 µm,
g) 80 Gew.% der Teilchen mit einem Länge/Breite-Verhältnis von unter 4 und
35 h) einen Weißgrad von wenigstens 95 Tappi.

14. Carbonat-haltige mineralische Füllstoffe, Pigmente oder ähnliche Materialien nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
40 **daß** sie aus natürlichem und/oder präzipitiertem Calciumcarbonat bestehen.

15. Carbonat-haltige mineralische Füllstoffe, Pigmente oder ähnliche Materialien nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
45 **daß** 80 % der Partikeln < 1 µm sind.

16. Verwendung der carbonat-haltigen mineralischen Füllstoffe, Pigmente oder ähnlichen Materialien gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche in der Papierindustrie sowohl als Papierfüllstoff als auch als Beschichtungspigment.

50 **Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : ES**

1. Verfahren zur Herstellung Carbonat-haltiger mineralischer Füllstoffe, Pigmente oder ähnlicher Materialien,
dadurch gekennzeichnet, daß sie

- 55 a) eine rhomboedrische oder im wesentlichen runde Partikelform,
b) einen Steilheitsfaktor von 1,1 bis 1,4,
c) ein Verhältnis

$$R = \frac{\% \text{ der Partikel} < 1 \text{ } \mu\text{m}}{\% \text{ der Partikel} < 0,2 \text{ } \mu\text{m}} = 8 \text{ bis } 14$$

- d) eine spezifische Oberfläche von 6 bis 15 m²/g,
 e) einen oberen Schnitt von unter 7 µm,
 f) einen mittleren statistischen Teilchendurchmesser von 0,4 - 1,5 µm aufweisen,

und, daß natürliche Carbonat-haltige Materialien oder präzipitiertes Calciumcarbonat in an sich bekannter Weise derart aufbereitet werden und daß die vorstehenden Merkmale a) - f) erreicht werden, insbesondere durch trockenes Vermahlen und anschließendes Klassieren nach Teilchengröße mittels Windsichtung oder durch Naßvermahlung.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Steilheitsfaktor 1.2 bis 1.4 beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß R bei 13 liegt.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß die spezifische Oberfläche nach BET 6 bis 13 m²/g, vorzugsweise 12 m²/g beträgt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß der obere Schnitt 4 bis 7, vorzugsweise 4 µm beträgt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der mittlere statistische Teilchendurchmesser 0.5 - 0.9 µm, vorzugsweise 0.6 - 0.8 µm oder optimal 0.7 µm beträgt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Weißgrad > 95 Tappi ist.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß der obere Schnitt bei 6 µm liegt.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß 70 % der Partikel < 1 µm sind.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß 95 % der Partikel < 1 µm sind.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß < 5 % der Partikel < 0,2 µm sind.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß < 7 % der Partikel < 0.2 µm sind.
13. Verfahren nach einem der mehreren der Ansprüche 1 bis 12,

gekennzeichnet durch

- a) eine rhomboedrische oder im wesentlichen runde Partikelform,
- b) einen Steilheitsfaktor von 1,1 bis 1,4,
- c) ein Verhältnis

$$R = \frac{\% \text{ der Partikel} < 1 \mu\text{m}}{\% \text{ der Partikel} < 0,2 \mu\text{m}} = 8 \text{ bis } 14$$

- d) eine spezifische Oberfläche von 6 bis 15 m²/g,
- e) einen oberen Schnitt von unter 7 μm,
- f) einen mittleren statistischen Teilchendurchmesser von 0,4 bis 1,5 μm,
- g) 80 Gew.% der Teilchen mit einem Länge/Breite-Verhältnis von unter 4 und
- h) einen Weißgrad von wenigstens 95 Tappi.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie aus natürlichem und/oder präzipitiertem Calciumcarbonat bestehen.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß 80 % der Partikeln < 1 μm sind.
16. Verwendung der nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche hergestellten Carbonathaltigen mineralischen Füllstoffe, Pigmente oder ähnlichen Materialien in der Papierindustrie sowohl als Papierfüllstoff als auch als Beschichtungspigment.

Claims

Claims for the following Contracting States : AT, DE, FR, GB, IT, SE

1. Mineral fillers, pigments or similar materials containing carbonate
characterized in
that they have

- a) a rhombohedral or primarily round particle form
- b) a steepness factor of less between 1.1 and 1.4
- c) a ratio

$$R = \frac{\% \text{ of particles} < 1 \mu\text{m}}{\% \text{ of particles} < 0.2 \mu\text{m}} = 8 \text{ to } 14$$

- d) a specific surface of 6 to 15 m²/g
- and
- e) a top cut of less than 7 μm
- and
- f) an average statistical particle diameter of 0.4 to 1.5 μm.

2. Mineral fillers, pigments of similar materials containing carbonate in accordance with claim 1,
characterized in
that the steepness factor is 1.2 to 1.4.
3. Mineral fillers, pigments or similar materials containing carbonate in accordance with claims 1 or 2,
characterized in
that R is 13.

4. Mineral fillers, pigments or similar materials containing carbonate in accordance with one or more of the claims 1 to 3,
characterized in
that the specific surface in accordance with BET is 6 to 13 m²/g, preferably 12 m²/g.
5. Mineral fillers, pigments or similar materials containing carbonate in accordance with one or more of the claims 1 to 4,
characterized in
that the top cut is 4 to 7, preferably 4 μm.
6. Mineral fillers, pigments or similar materials containing carbonate in accordance with one or more of the claims 1 to 5,
characterized in
that the average statistical particle diameter is 0.5 to 0.9 μm, preferably 0.6 to 0.8 μm, or ideally, 0,7 μm.
7. Mineral fillers, pigments or similar materials containig carbonate in accordance with one or more of the claims 1 to 6,
characterized in
that the brightness level is > 95 Tappi.
8. Mineral fillers, pigments or similar materials containing carbonate in accordance with one or more of the claims 1 to 7
characterized in
that the top cut is 6 μm.
9. Mineral fillers, pigments or similar materials containing carbonate in accordance with one or more of the claims 1 to 8,
characterized in
that 70 % of the particles are < 1 μm.
10. Mineral fillers, pigments or similar materials containing carbonate in accordance with one or more of the claims 1 to 9,
characterized in
that 95 % of the particles are < 1 μm.
11. Mineral fillers, pigments or similar materials containing carbonate in accordance with one or more of the claims 1 to 10,
characterized in
that < 5 % of the particles are < 0.2 μm.
12. Mineral fillers, pigments or similar materials containing carbonate in accordance with one or more of the claims 1 to 11,
characterized in
that < 7 % of the particles are < 0.2 μm.
13. Mineral fillers, pigments or similar materials containing carbonate in accordance with one or more of the claims 1 to 12,
characterized in that they have
 - a) a rhombohedral or primarily round particle form
 - b) a steepness factor of between 1.1 to 1.4
 - c) a ratio

$$R = \frac{\% \text{ of particles } < 1 \mu\text{m}}{\% \text{ of particles } < 0.2 \mu\text{m}} = 8 \text{ to } 14.$$

- d) a specific surface of 6 to 15 m²/g
- and
- e) a top cut of less than 7 μm
- f) an average statistical particle diameter of 0.4 to 1.5 μm,

- g) 80 % by weight of the particles have a length/width ratio of less than 4 and
- h) a brightness level of at least 95 Tappi.

- 5 14. Mineral fillers, pigments or similar materials containing carbonate in accordance with one or more of the claims 1 to 13,
characterized in
that they consist of natural and/or precipitated calcium carbonate.
- 10 15. Mineral fillers, pigments or similar materials containing carbonate in accordance with one of the claims 1 to 8,
characterized in
that 80 % of the particles are < 1 µm.
- 15 16. Use of the mineral fillers, pigments or similar materials containing carbonate in accordance with one or more of the above claims in the paper industry, both as a paper filler and as a coating pigment.

Claims for the following Contracting State : ES

- 20 1. A process for preparing mineral fillers, pigments or similar materials containing carbonate
characterized in
that they have

- a) a rhombohedral or primarily round particle form
- 25 b) a steepness factor of less between 1.1 and 1.4
- c) a ratio

$$R = \frac{\% \text{ of particles } < 1 \text{ } \mu\text{m}}{\% \text{ of particles } < 0.2 \text{ } \mu\text{m}} = 8 \text{ to } 14$$

- 30 d) a specific surface of 6 to 15 m²/g
- and
- e) a top cut of less than 7 µm
- and
- 35 f) an average statistical particle diameter of 0.4 to 1.5 µm, and

that carbonate containing materials or precipitated calcium carbonate is prepared in a manner known per se, and that the features a) - f) mentioned above are met, in particular by dry grinding and subsequent classifying according to particle size by air separation or by wet grinding.

- 40 2. The process in accordance with claim 1,
characterized in
that the steepness factor is 1.2 to 1.4.
- 45 3. The process in accordance with claims 1 or 2,
characterized in
that R is 13.
- 50 4. The process in accordance with one or more of the claims 1 to 3,
characterized in
that the specific surface in accordance with BET is 6 to 13 m²/g, preferably 12 m²/g.
- 55 5. The process in accordance with one or more of the claims 1 to 4,
characterized in
that the top cut is 4 to 7, preferably 4 µm.
6. The process in accordance with one or more of the claims 1 to 5,
characterized in

that the average statistical particle diameter is 0.5 to 0.9 μm , preferably 0.6 to 0.8 μm , or ideally, 0.7 μm .

7. The process in accordance with one or more of the claims 1 to 6,
characterized in
that the brightness level is > 95 Tappi.

8. The process in accordance with one or more of the claims 1 to 7
characterized in
that the top cut is 6 μm .

9. The process in accordance with one or more of the claims 1 to 8,
characterized in
that 70 % of the particles are < 1 μm .

10. The process in accordance with one or more of the claims 1 to 9,
characterized in
that 95 % of the particles are < 1 μm .

11. The process in accordance with one or more of the claims 1 to 10,
characterized in
that < 5 % of the particles are < 0.2 μm .

12. The process in accordance with one or more of the claims 1 to 11,
characterized in
that < 7 % of the particles are < 0.2 μm .

13. The process in accordance with one or more of the claims 1 to 12,
characterized by

- a) a rhombohedral or primarily round particle form
- b) a steepness factor of between 1.1 to 1.4
- c) a ratio

$$R = \frac{\% \text{ of particles} < 1 \mu\text{m}}{\% \text{ of particles} < 0.2 \mu\text{m}} = 8 \text{ to } 14$$

- d) a specific surface of 6 to 15 m^2/g
and
- e) a top cut of less than 7 μm
- f) an average statistical particle diameter of 0.4 to 1.5 μm ,
- g) 80 % by weight of the particles have a length/width ratio of less than 4
and
- h) a brightness level of at least 95 Tappi.

14. The process in accordance with one or more of the claims 1 to 13,
characterized in
that they consist of natural and/or precipitated calcium carbonate.

15. The process in accordance with one of the claims 1 to 8,
characterized in
that 80 % of the particles are < 1 μm .

16. Use of the mineral fillers, pigments or similar materials containing carbonate in accordance with one or more of
the above claims in the paper industry, both as a paper filler and as a coating pigment.

Revendications

Revendications pour les Etats contractants suivants : AT, DE, FR, GB, IT, SE

5 1. Charges, pigments ou matériaux similaires minéraux, carbonatés, **caractérisés en ce qu'ils** présentent

- 10 a) une forme de particules rhomboédrique ou pratiquement ronde,
b) un facteur de pente de 1,1 à 1,4,
c) un rapport

$$R = \frac{\% \text{ des particules } < 1 \text{ } \mu\text{m}}{\% \text{ des particules } < 0,2 \text{ } \mu\text{m}} = 8 \text{ à } 14$$

- 15 d) une surface spécifique de 6 à 15 m²/g,
e) une fraction supérieure de taille inférieure à 7 μm et
f) un diamètre moyen statistique de particules de 0,4-1,5 μm.

20 2. Charges, pigments ou matériaux similaires minéraux, carbonatés, selon la revendication 1, **caractérisés en ce que** le facteur de pente va de 1,2 à 1,4.

3. Charges, pigments ou matériaux similaires minéraux, carbonatés, selon la revendication 1 ou 2, **caractérisés en ce que** R est 13.

25 4. Charges, pigments ou matériaux similaires minéraux, carbonatés, selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, **caractérisés en ce que** la surface spécifique selon BET va de 6 à 13 m²/g, de préférence est 12 m²/g.

30 5. Charges, pigments ou matériaux similaires minéraux, carbonatés, selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisés en ce que** la fraction supérieure a une taille de 4 à 7, de préférence de 4 μm.

6. Charges, pigments ou matériaux similaires minéraux, carbonatés, selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, **caractérisés en ce que** le diamètre moyen statistique de particules va de 0,5 à 0,9 μm, de préférence de 0,6 à 0,8 μm ou au mieux est 0,7 μm.

35 7. Charges, pigments ou matériaux similaires minéraux, carbonatés, selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6, **caractérisés en ce que** le degré de blancheur est >95 Tappi.

40 8. Charges, pigments ou matériaux similaires minéraux, carbonatés, selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7, **caractérisés en ce que** la fraction supérieure a une taille de 6 μm.

9. Charges, pigments ou matériaux similaires minéraux, carbonatés, selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8, **caractérisés en ce que** 70 % des particules ont une taille <1 μm.

45 10. Charges, pigments ou matériaux similaires minéraux, carbonatés, selon une ou plusieurs des revendications 1 à 9, **caractérisés en ce que** 95 % des particules ont une taille <1 μm.

11. Charges, pigments ou matériaux similaires minéraux, carbonatés, selon une ou plusieurs des revendications 1 à 10, **caractérisés en ce que** <5 % des particules ont une taille <0,2 μm.

50 12. Charges, pigments ou matériaux similaires minéraux, carbonatés, selon une ou plusieurs des revendications 1 à 11, **caractérisés en ce que** <7 % des particules ont une taille <0,2 μm.

55 13. Charges, pigments ou matériaux similaires minéraux, carbonatés, selon une ou plusieurs des revendications 1 à 12, **caractérisés par**

- a) une forme de particules rhomboédrique ou pratiquement ronde,
b) un facteur de pente de 1,1 à 1,4,
c) un rapport

$$R = \frac{\% \text{ des particules } < 1 \text{ } \mu\text{m}}{\% \text{ des particules } < 0,2 \text{ } \mu\text{m}} = 8 \text{ à } 14$$

- d) une surface spécifique de 6 à 15 m²/g,
- e) une fraction supérieure de taille inférieure à 7 μm et
- f) un diamètre moyen statistique de particules de 0,4-1,5 μm,
- g) 80 % en poids des particules ayant un rapport longueur/largeur inférieur à 4 et
- h) un degré de blancheur d'au moins 95 Tappi.

14. Charges, pigments ou matériaux similaires minéraux, carbonatés, selon une ou plusieurs des revendications 1 à 13, **caractérisés en ce qu'ils** consistent en un carbonate de calcium naturel et/ou précipité.

15. Charges, pigments ou matériaux similaires minéraux, carbonatés, selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisés en ce que** 80 % des particules ont une taille <1 μm.

16. Utilisation des charges, pigments ou matériaux similaires minéraux, carbonatés, selon une ou plusieurs des revendications précédentes, dans l'industrie du papier, aussi bien en tant que charge de papier que comme pigment de couchage.

Revendications pour l'Etat contractant suivant : ES

1. Procédé pour la préparation de charges, pigments ou matériaux similaires minéraux, carbonatés, **caractérisés en ce qu'ils** présentent

- a) une forme de particules rhomboédrique ou pratiquement ronde,
- b) un facteur de pente de 1,1 à 1,4,
- c) un rapport

$$R = \frac{\% \text{ des particules } < 1 \text{ } \mu\text{m}}{\% \text{ des particules } < 0,2 \text{ } \mu\text{m}} = 8 \text{ à } 14$$

- d) une surface spécifique de 6 à 15 m²/g,
- e) une fraction supérieure de taille inférieure à 7 μm et
- f) un diamètre moyen statistique de particules de 0,4-1,5 μm, et **en ce que** l'on traite d'une façon connue en soi des matériaux carbonatés naturels ou du carbonate de calcium précipité, de manière à obtenir les caractéristiques précédentes a) - f), en particulier par broyage à sec et classification subséquente en fonction de la taille de particules, par séparation pneumatique ou par broyage à l'état humide.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le facteur de pente va de 1,2 à 1,4.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** R est 13.

4. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la surface spécifique selon BET va de 6 à 13 m²/g, de préférence est 12 m²/g.

5. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la fraction supérieure a une taille de 4 à 7, de préférence de 4 μm.

6. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le diamètre moyen statistique de particules va de 0,5 à 0,9 μm, de préférence de 0,6 à 0,8 μm ou au mieux est 0,7 μm.

7. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le degré de blancheur est >95 Tappi.

8. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la fraction supérieure a une taille de 6 μm.

EP 0 531 685 B2

9. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** 70 % des particules ont une taille <1 µm.

10. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** 95 % des particules ont une taille <1 µm.

11. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** <5 % des particules ont une taille <0,2 µm.

12. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** <7 % des particules ont une taille <0,2 µm.

13. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 12, **caractérisé par**

- a) une forme de particules rhomboédrique ou pratiquement ronde,
- b) un facteur de pente de 1,1 à 1,4,
- c) un rapport

$$R = \frac{\% \text{ des particules } <1 \text{ } \mu\text{m}}{\% \text{ des particules } <0,2 \text{ } \mu\text{m}} = 8 \text{ à } 14$$

- d) une surface spécifique de 6 à 15 m²/g,
- e) une fraction supérieure de taille inférieure à 7 µm et
- f) un diamètre moyen statistique de particules de 0,4-1,5 µm,
- g) 80 % en poids des particules ayant un rapport longueur/largeur inférieur à 4 et
- h) un degré de blancheur d'au moins 95 Tappi.

14. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce qu'ils** consistent en un carbonate de calcium naturel et/ou précipité.

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** 80 % des particules ont une taille <1 µm.

16. Utilisation des charges, pigments ou matériaux similaires minéraux, carbonatés, obtenus selon une ou plusieurs des revendications précédentes, dans l'industrie du papier, aussi bien en tant que charge de papier que comme pigment de couchage.