



(11) **EP 2 325 389 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
25.05.2011 Patentblatt 2011/21

(51) Int Cl.:
D21H 19/40 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10190836.6**

(22) Anmeldetag: **11.11.2010**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(30) Priorität: **12.11.2009 DE 102009052754**

(71) Anmelder: **bene_fit systems GmbH & Co. KG
92242 Hirschau (DE)**

(72) Erfinder: **Kräuter, Reinhard
92237 Sulzbach-Rosenberg (DE)**

(74) Vertreter: **Hannke, Christian
Hannke Bittner & Partner
Patent- und Rechtsanwälte
Ägidienplatz 7
93047 Regensburg (DE)**

(54) **Beschichtungsmittel für Faserverbund**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines SiO₂-enthaltenden Feststoffs oder einer diesen Feststoff enthaltenden Zusammensetzung als Pigment oder Streichfarbe zur Beschichtung von Papieroberflächen, wobei der Feststoff als amorpher, nichtkristalliner Feststoff vorliegt und der Feststoff oder die Zusammensetzung bei geringem Kalandruck oder ohne Kalandrierung zur Erzeugung von Papier mit hohem Glanz, hoher Glätte, hoher Porosität, hoher Opazität und hohem Papiervolumen geeignet ist. Ein weiterer wesentlicher Aspekt der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier mit hohem Glanz, hoher Glätte, hoher Porosität, hoher Opazität und hohem

Papiervolumen, wobei auf das Papier ein amorpher, nichtkristalliner Feststoff oder eine einen solchen Feststoff enthaltende Zusammensetzung aufgebracht wird und das Papier bei geringem Kalandruck oder ohne Kalandrierung weiterverarbeitet wird. Weiterhin bezieht sich die Erfindung auf ein Papier mit hohem Glanz, hoher Glätte, hoher Porosität, hoher Opazität und hohem Papiervolumen, das unter Verwendung eines derartigen Feststoffes oder einer diesen Feststoff als Pigment oder Streichfarbe enthaltenden Zusammensetzung hergestellt wurde.

EP 2 325 389 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Verwendung eines SiO_2 -enthaltenden Feststoffs oder einer diesen Feststoff enthaltenden Zusammensetzung als Pigment oder Streichfarbe zur Beschichtung von Papieroberflächen, wobei der Feststoff als amorpher, nichtkristalliner Feststoff vorliegt und der Feststoff oder die Zusammensetzung bei geringem Kalandrdruck oder ohne Kalandrierung zur Erzeugung von Papier mit hohem Glanz, hoher Glätte, hoher Porosität, hoher Opazität und hohem Papiervolumen geeignet ist. Ein weiterer wesentlicher Aspekt der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier mit hohem Glanz, hoher Glätte, hoher Porosität, hoher Opazität und hohem Papiervolumen, wobei auf das Papier ein amorpher, nichtkristalliner Feststoff oder eine einen solchen Feststoff enthaltende Zusammensetzung aufgebracht wird und das Papier bei geringem Kalandrdruck oder ohne Kalandrierung weiterverarbeitet wird. Weiterhin bezieht sich die Erfindung auf ein Papier mit hohem Glanz, hoher Glätte, hoher Porosität, hoher Opazität und hohem Papiervolumen, das unter Verwendung eines derartigen Feststoffes oder einer dieser Feststoffe als Pigment oder Streichfarbe enthaltenden Zusammensetzung hergestellt wurde.

[0002] Papier ist ein größtenteils aus pflanzlichen Fasern bestehendes Material, das vorwiegend zum Beschreiben und Bedrucken verwendet wird. Wichtige Zusatzstoffe sind Füllstoffe, Pigmente und Additive. Durch das Aufbringen eines sogenannten Striches können eine oder beide Oberflächen des Papiers veredelt werden. Durch diese Oberflächenbehandlung bekommt das Papier eine mindestens teilweise geschlossene, glatte und stabile Oberfläche, wie es für moderne Anforderungen der Druckindustrie notwendig ist. Weitere wichtige Papiereigenschaften sind z.B. die Opazität, die Porosität, das Volumen, die Glätte, die Bedruckbarkeit sowie die haptischen Eigenschaften. Insbesondere ist es häufig wünschenswert eine hohe Opazität und einen hohen Glanz bei gleichzeitig hohem Papiervolumen und vorteilhaften haptischen Eigenschaften zur Verfügung zu stellen.

[0003] Für die Beschichtung werden verschiedenen Verfahren eingesetzt, z.B. Blade Coating, Curtain Coating, Fimmpresse, Leimpresse oder Gussstrich. Hochglänzende Papieroberflächen werden als "gussgestrichen" ("cast coated") bezeichnet und durch Anpressen der auch mit Strich zunächst immer matt erscheinenden Papierbahnen an hochpolierte erhitzte Oberflächen hergestellt. Dies erfolgt in der Regel in Kalandern durch verchromte Guss- oder Trockenzylinder, die die Papierbahnen bei etwa 90-95°C trocknen.

[0004] Die zur Beschichtung eingesetzte Streichfarbe ist im Allgemeinen eine Suspension aus Wasser, einem oder mehreren Klebe- und Bindemitteln, Dispersionsmitteln und eventuellen weiteren Additiven sowie in der Regel mineralischen Bestandteilen, den sogenannten Pigmenten. Die wichtigsten bisher eingesetzten Pigmente sind:

Kaolin

[0005] Kaolin war in der Vergangenheit das bei der Papierherstellung bevorzugt verwendete Pigment. Es bleibt über ein weites pH-Spektrum chemisch inert und kann deshalb sowohl in sauren als auch alkalischen Produktionsverfahren verwendet werden. Trotz der universellen Einsetzbarkeit von Kaolin ist zurzeit dessen Anteil an eingesetzten Pigmenten rückläufig.

Titandioxid

[0006] Titandioxid hat das höchste Deckungsvermögen aller bisher bekannten Weißpigmente und wird daher auch in Wandfarben und Lacken verwendet. Aufgrund des hohen Preises wird Titandioxid jedoch in der Papierindustrie in der Regel nur für hochwertige Spezialpapiere verwendet, wo besonders hohe Anforderungen an Opazität, Lichtstreuung und Glanz gefordert werden.

Satinweiß

[0007] Satinweiß ist ein sehr hochwertiges in der Papierindustrie verwendetes Weißpigment. Es wird industriell durch die Fällung von Aluminiumsulfat mit Calciumhydroxid aus wässrigen Lösungen hergestellt. Aufgrund seines hohen Weißgrads, dem hohen Glanz und der angenehmen Haptik wird es trotz der pH-Empfindlichkeit und der Klebrigkeit für die Produktion von sehr hochwertigen Papiersorten wie z.B. Kunstdrucken und Broschüren verwendet.

Gemahlenes Calciumcarbonat (GCC):

[0008] Gemahlenes Calciumcarbonat (GCC) ist das zurzeit am meisten verwendete Pigment in der Papierindustrie. Mit Körnungen von weniger als 2 μm ist das günstige GCC sowohl ein wichtiger Papierfüllstoff als auch das in Europa verbreitetste Papierstreichpigment.

Gefälltes Calciumcarbonat (PCC):

[0009] Gefälltes Calciumcarbonat (PCC) wird industriell durch einleiten von Kohlendioxid in calciumhaltige Lösungen hergestellt. Durch Variation der Reaktionsbedingungen können die Eigenschaften des PCC z. B. *in puncto* Korngröße, Korngrößenverteilung und Oberflächeneigenschaften den jeweiligen Anforderungen der Papierindustrie an Lichtdurchlässigkeit, Weißgrad u. ä. angepasst werden.

[0010] Neue Pigmente oder die Verbesserung der Eigenschaften bekannter Pigmente sowie Optimierung der Verfahren zum Aufbringen und trocknen der aufgetragenen Pigmentdispersionen sind Gegenstand diverser Druckschriften.

[0011] DE 101 15 570 betrifft beispielsweise ein auf Titandioxid basierendes Weißpigment mit besonders hoher Opazität als Streichmasse für Dekorhoppapiere. Erreicht wird dies durch Zusätze von Aluminium und Silicium zu dem bevorzugt in Rutilstruktur vorliegenden Titandioxid.

[0012] US 2007/0289499 offenbart ein auf Kaolin basierendes Weißpigment. Die in dieser Patentschrift beschriebenen verbesserten Eigenschaften gegenüber anderen kaolinbasierenden Pigmenten werden durch die Bevorzugung von plättchenförmigen Kaolinkristallen geringer Größe erreicht.

[0013] In Druckschrift DE 600 06 991 T2 genannte geeignete Pigmente schließen Ton, z.B. Ton von hoher Helligkeit, gemahlenes Calciumcarbonat, präzipitiertes Calciumcarbonat (PCC), Titandioxid, Aluminiumtrihydrat, Satinweiß, Kunststoffpigment, Siliziumdioxid und Gemische davon ein. Fachleute wissen, wie man das geeignete Pigment/die geeigneten Pigmente wählt, um sie gewünschten Grundeigenschaften zu erlangen. Die Beschichtung schließt bevorzugt mindestens 60 Teile Pigment, bevorzugter mindestens 80 Teile Pigment ein.

[0014] DE 603 20 423 T2 betrifft das technische Gebiet der mineralischen Füllstoffe, wie insbesondere das Papiergebiet und insbesondere Papierbeschichtungen und Massefüllstoffe für Papier oder auch Gebiete wie Anstreichen, Wasserbehandlung wie insbesondere das Gebiet der Klärschlämme, Reinigungsmittel, Keramiken, Zement oder Hydraulische Bindemittel, öffentliche Bauarbeiten, Tinten und Lacke, Verleimen von Textilien oder auch jeder Art von Industrie, bei der die Anwendung von konzentrierten Pigmentsuspensionen erforderlich ist, und betrifft insbesondere die Gebiete Papier, Wasserbehandlung, Anstreichen und Keramik.

[0015] Das dort genannte Verfahren zur Herstellung von wässrigen Suspensionen aus Mineralstoffen ist dadurch gekennzeichnet, dass der Mineralstoff ausgewählt werden kann aus

- natürlichen Calciumcarbonaten wie insbesondere verschiedenen Kreidearten, Kalkspaten, Marmoren oder
- aus synthetischen Calciumcarbonaten wie gefällten Calciumcarbonaten in verschiedenen Stadien der Kristallisierung oder
- aus Magnesium-Calcium-Mischcarbonaten wie z.B. Dolomiten ausgewählt oder
- aus Magnesiumcarbonat, Zinkcarbonat, Kalk, Magnesia, Bariumsulfat wie z.B. Baryt, Calciumsulfat, Siliziumdioxid, aus Magnesiumsilikaten wie z.B. Talk, Wollastonit, aus Tonarten und Alumosilikaten wie z.B. Kaolinen, Glimmer, Metall- oder Erdalkalimetalloxiden oder-hydroxiden wie z.B. Magnesiumhydroxid, Eisenoxiden, Zinkoxid, Titanoxid, Titandioxiden in Anatas- oder Rutilform und deren Mischungen, und insbesondere aus Mischungen von Talk und Calciumcarbonat.

[0016] Vorzugsweise wird der Mineralstoff aus natürlichem Calciumcarbonat, synthetischem (gefälltem) Calciumcarbonat, Titandioxid in Anatas- oder Rutilform, Kaolin, Aluminiumhydroxid, den Tonerden oder ihren Mischungen ausgewählt.

[0017] Ferner wird Glanz nach 75°C TAPPI des vorher beschichteten Blatt Papiers vor dem Kalandrieren bestimmt, indem das beschichtete Papier durch ein Glanzmessgerät des Labors Lehmann™ geschickt wurde. Es wird für das Papier, das mittels der die wässrige Calciumcarbonat-Suspension aus dem in DE 603 20 423 T2 genannten Beispiel 4 enthaltenden Streichmasse beschichtet wurde, ein Glanz nach 75°C TAPPI von 63,5 erhalten.

[0018] Das beschichtete Papier wird auch mittels eines Superkalenders mit 9 Kontaktzonen zwischen zwei Walzen, vertrieben von Kleinewefers, kalandriert. Der Glanz nach 75°C TAPPI beträgt dann 69,3.

[0019] DE 199 83 417 T1 beschreibt die Bereitstellung eines kaolinhaltigen anorganischen Teilchenmaterials, welches als Pigment oder Pigment-Inhaltsstoff in einer Zusammensetzung zum Streichen von Papier oder einem ähnlichen Material eine bessere Kombination von Aufstricheigenschaften, einschließlich Weißgrad, bspw. Weißgrad zusammen mit Druckfähigkeit und Lauffähigkeit, ergibt. Wird ein mit einer kaolinhaltigen Zusammensetzung gestrichenes Druckpapier kalandriert, orientieren sich die plättchenartigen Kristalle in der Papierebene und Glätte und Glanz des Papiers werden erhöht.

[0020] Das Material gemäß eines in DE 199 83 417 T1 genannten Aspektes kann die grobe Produktfraktion sein, die durch den Teilchengrößenklassierer im Verfahren gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung abgetrennt wird. Sie kann mit anderen Streichpigmentprodukten gemischt sein, die Kaolin und/oder ein oder mehrere im Fachgebiet bekannte Streichpigmente umfassen, bspw. ausgewählt aus gemahlenen oder gefällten Carbonaten, wie Calciumcarbonat, kalziniertem Kaolin, Talk, Satinweiß, Titandioxid, Aluminiumtrihydrat, amorphen Siliziumdioxiden und Silikaten, Zinkoxid,

Bariumsulfat und sogenannten Kunststoffpigmenten, so dass eine Streichpigmentmischung oder -zusammensetzung erhalten wird.

[0021] DE 699 08 353 T2 betrifft Pigmenterzeugnisse sowie ihre Herstellung und Verwendung in Beschichtungszusammensetzungen. Beschrieben ist die Herstellung verbesserter anorganischer Pigmente für Papierbeschichtungszusammensetzungen, und insbesondere Pigmente zur Verwendung in Zusammensetzungen für die Herstellung von glanzbeschichtetem Papier, insbesondere leicht gestrichenem und ultraleicht gestrichenem Papier, z.B. ein Pigmenterzeugnis zur Verwendung in einer Beschichtungszusammensetzung für die Herstellung einer Glanzschicht auf einem Papier, wobei das Pigmenterzeugnis prozessiertes teilchenförmiges Kaolin enthält, dessen Teilchen eine solche Teilchengrößenverteilung besitzen, dass mindestens 80 Gew.% der Teilchen einen Kugeläquivalentdurchmesser von weniger als 2 Mikrometer haben und nicht weniger als 8 Gew.% einen Kugeläquivalentdurchmesser von weniger als 0,25 Mikrometer, wobei die Teilchen einen Formfaktor von mindestens 45 besitzen.

[0022] Bislang gehen die genannten Produkte, Verfahren und Prozesse von der Verwendung verschiedener, in der Regel anorganischer Pigmente oder Pigmentmischungen aus, welche als Streichfarbe mittels verschiedener Auftrags-technik auf das Papier gebracht werden. Diese Schicht wird anschließend getrocknet und thermomechanisch bei hohem Druck und erhöhter Temperatur geglättet (kalandriert oder satinert).

[0023] Nach dem derzeitigen Stand der Technik werden Papierglanz und Papierglätte durch Behandlungen mit Pigmentdispersionen und anschließendes Kalandrieren erhöht. Um mit den bekannten Pigmenten die gewünschten Papiereigenschaften zu erhalten ist teilweise das Aufbringen einer sehr dicken Strichschicht notwendig und anschließendes Kalandrieren unvermeidlich. Dieser Kalandriervorgang erfolgt bei hohem Druck und Temperaturen um bis zu ca. 100°C und hat zur Folge, dass z.B. das Papiervolumen durch den Druck reduziert wird. Das sinkende Papiervolumen verschlechtert die Haptik und senkt die Opazität dadurch, dass Luftporen, die als Reflexionsflächen dienen und somit die Opazität steigern könnten, herausgedrückt werden. Das Kalandrieren reduziert die Porosität was wiederum die Fähigkeit des Papiers verringert, Wasserdampf an die Umgebung abzugeben. Die einfache Möglichkeit der Abgabe von Wasserdampf ist wichtig, da es sonst zu Blasenbildung Ablösung des Striches oder sogar zum Reißen des Papiers kommen kann. Daher sind bei der Herstellung von Spezialpapieren mit dickem Strich lange Verweildauern im in der Regel sehr teuren Kalandrieren notwendig, was das Papier zusätzlich zu den zusätzlichen Kosten der dick aufgetragenen Strichdispersion weiter verteuert.

[0024] Ein transparentes bzw. ein als Pulver weiß erscheinendes Pigment, dass die gewünschten Anforderungen an Papierglanz, -glätte und Opazität auch schon in dünneren Schichten liefern könnten, würde die Möglichkeit schaffen, Papiervolumen und Haptik anpassen zu können und gleichzeitig die Verweilzeit im Kalandrieren zu reduzieren. Besonders bevorzugt wäre ein transparentes Pigment, das hohen Papierglanz und hohe Glätte der Strichschicht bereits bei reduziertem Kalandrieredruck, oder sogar ohne im Kalandrieren behandelt zu werden, gewährleisten kann. So würden Papiervolumen, Haptik und Opazität während des Kalandrierens weniger oder, im Fall eines nicht notwendigen Kalandrierens, gar nicht negativ beeinflusst. Dies ist mit den bislang eingesetzten Pigmenten und Additiven und den daraus resultierenden Streichfarben sowie der verfügbaren und eingesetzten Maschinenteknik, den verfügbaren und eingesetzten Verfahren und Prozessen nicht möglich.

[0025] Bisher werden in der Papierveredelung überwiegend kristalline Pigmente verwendet. Amorphes SiO₂, speziell gefällte oder pyrogene Kieselsäure wird aufgrund der hohen Porosität bzw. der hohen spezifischen Oberfläche als Mattierungsmittel in der Papierbeschichtung oder zur schnellen Farbaufnahme, z.B. als Pigment in der Beschichtung von Inkjetpapier eingesetzt. Nachteil dieser amorphen Kieselsäuren ist, dass diese nur mit einem sehr geringen Feststoffgehalt in Wasser dispergiert werden können und hier eine sehr hohe Viskosität zeigen, was bei den hohen Geschwindigkeiten der Papierbeschichtung von extremen Nachteil ist.

[0026] Aufgabe der Erfindung ist es daher, Möglichkeiten zur Verwendung eines SiO₂-enthaltenden amorphen, nicht-kristallinen Feststoffs oder einer diesen Feststoff enthaltenden Zusammensetzung als Pigment oder Streichfarbe zur Beschichtung von Papieroberflächen bereitzustellen um bei geringem Kalandrieredruck oder ohne Kalandrierung die Herstellung von Papier mit hohem Glanz, hoher Glätte, hoher Porosität, hoher Opazität und hohem Papiervolumen zu ermöglichen.

[0027] Weiterhin ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Papier mit hohem Glanz, hoher Glätte, hoher Porosität, hoher Opazität und hohem Papiervolumen bereitzustellen, durch welches auf das Papier ein amorpher, nichtkristalliner Feststoff oder eine einen solchen Feststoff enthaltende Zusammensetzung aufgebracht wird und das Papier bei geringem Kalandrieredruck oder ohne Kalandrierung weiterverarbeitet wird.

[0028] Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Papier mit hohem Glanz, hoher Glätte, hoher Porosität, hoher Opazität und hohem Papiervolumen bereitzustellen, welches nach diesem Verfahren hergestellt wird und daher die erforderlichen Qualitätsansprüche trotz des geringen Kalandrieredrucks oder sogar ohne Kalandrierung erfüllt.

[0029] Diese Aufgaben werden durch die Gegenstände der unabhängigen Ansprüche 1, 6 und 9 gelöst.

[0030] Überraschender Weise hat sich gezeigt, dass die Verwendung von neuartigen amorphen, nichtkristallinen Feststoffpulvern als Pigment alleine oder als Teil einer Streichfarbe zur Beschichtung von Papieroberflächen besonders vorteilhaft zur Erzeugung ganz besonders glatter und glänzender Oberflächen geeignet ist und zudem mit sehr niedriger

Viskosität bei sehr hohem Feststoffgehalt zur Verfügung gestellt werden können. Derartige Pigmente zeigen also entgegengesetzte Eigenschaft und Wirkung zu den bisher bekannten amorphen gefällten und pyrogenen Kieselsäuren und übertreffen auch die bisher eingesetzten kristallinen Pigmente in den von der Papierindustrie geforderten Eigenschaften deutlich. Derartige amorphe, nichtkristalline Feststoffe als Pigmente wurden bislang noch nicht beschrieben und sind

[0031] Ein wesentlicher Aspekt der Erfindung ist daher die Verwendung eines SiO_2 -enthaltenden Feststoffs oder einer diesen Feststoff enthaltenden Zusammensetzung als Pigment oder Streichfarbe zur Beschichtung von Papieroberflächen, wobei der Feststoff als amorpher, nichtkristalliner Feststoff vorliegt und der Feststoff oder die Zusammensetzung bei geringem Kalandrdruck oder ohne Kalandrierung zur Erzeugung von Papier mit hohem Glanz, hoher Glätte, hoher Porosität, hoher Opazität und hohem Papiervolumen geeignet ist.

[0032] Die amorphen, nichtkristallinen Feststoffe bzw. Feststoffpulver oder Suspensionen dieser zeichnen sich aus durch:

- bevorzugt sehr hohe Transparenz der Partikel (glasklar), optional auch trüb,
- bevorzugt farblos, als Pulver weiß erscheinend, optional auch farbig,
- bevorzugt frei von Einschlüssen und Poren in den Pulverpartikeln, optional auch mit,
- hohe Stabilität gegenüber Wasser, Hydrolytische Klasse < 4 nach ISO 719 / DIN 12111,
- bevorzugt eine Hydrolytische Klasse < 3 nach ISO 719 / DIN 12111,
- einen Anteil von mindestens: 20-100 Ma-% SiO_2 in der Zusammensetzung,
- bevorzugt mindestens enthaltend SiO_2 von 40-60 Ma-%, weiter bevorzugt von 60-100 Ma-%,
- optional zusätzlich enthaltend: Al, Zn, Ca, B, Ba, Mg, Ti, Na, K, P, O, H von 0,1-80 Ma-%,
- optional zusätzlich enthaltend färbende Elemente wie z.B. Fe, Co, Cu, Ni, Cr, ZrO_2 , F von 0,01-40 Ma-%,
- Partikel in einer Korngröße von 100 Ma-% < 100 μm , bevorzugt 100 Ma-% < 50 μm ,
- bevorzugt in einer Korngröße von mindestens 80 Ma-% < 5 μm ,
- weiter bevorzugt in einer Korngröße mindestens 20 Ma-% < 2 bis > 50 Ma-% < 2,
- weiter bevorzugt mit mindestens 20 Ma-% von 1 nm bis 2 μm ,
- vergleichsweise niedrige spezifischen Oberfläche BET < 100 m^2/g ,
- weiter bevorzugt mit einer BET < 50 m^2/g ,
- bevorzugt einem Feststoffgehalt von > 10 Ma-% in der Suspension,
- bevorzugt mit einem Feststoffgehalt > 20 Ma-% in der Suspension,
- optional weitere in der Suspension enthaltene Additive wie z.B. Dispergiermittel, Verdicker oder andere anorganische oder organische Pigmente,
- alternative Bereitstellung als Pulver mit einer Feuchtigkeit < 20 Ma-%, bevorzugt < 10 Ma-%.

[0033] In einer bevorzugten Variante ist der verwendete Feststoff transparent und/oder als Pulver weiß erscheinend. Dadurch ist die besonders häufig verwendete Papierfarbe weiß besonders einfach zu realisieren und Verfärbungen werden vermieden. Wie jedoch in obiger Auflistung bereits erwähnt wurde, sind auch andere Pigmentfarben und Trübungen möglich, z.B. um Färbungen des Papiers oder bestimmte Farbeffekte zu erreichen.

[0034] Weiter bevorzugt ist eine Verwendung eines SiO_2 -enthaltenden Feststoffs oder einer diesen Feststoff enthaltenden Zusammensetzung als Pigment oder Streichfarbe zur Beschichtung von Papieroberflächen wobei der Feststoff oder die Zusammensetzung einen SiO_2 -Anteil von 5 — 100 Ma-%, bevorzugt von 40 - 100 Ma-%, besonders bevorzugt von 60 — 100 Ma-% aufweist.

[0035] Bevorzugt ist weiterhin eine Verwendung bei der der Feststoff in Form von Feststoffpartikeln einer Korngröße (Äquivalentdurchmesser) von mindestens 99 Ma-% < 100 μm , bevorzugt mindestens 99 Ma-% < 50 μm , bevorzugt mindestens 80 Ma-% < 5 μm , bevorzugt 20 - 50 Ma-% < 2 μm , besonders bevorzugt mindestens 20 Ma-% von 1 - 2 μm aufweist. Der Äquivalentdurchmesser wird soweit nicht anders angegeben durch die Sinkgeschwindigkeit der Partikel in viskosem Medium bestimmt. Die Messung erfolgt mit geeigneten Geräten wie z.B. dem Sedigraph der Firma Micromeritics.

[0036] Die verwendeten Feststoffe zeichnen sich durch ein hohes Reflektionsvermögen aus. Bevorzugt weisen sie daher glatte Oberflächen ohne oder mit lediglich wenigen Unebenheiten auf. Dadurch ist die spezifische Oberfläche vergleichsweise klein. Es ist daher bevorzugt, dass der Feststoff eine spezifische Oberfläche BET < 100 m^2/g , bevorzugt < 50 m^2/g aufweist. Selbstverständlich sind auch (in Abhängigkeit von der Korngröße) noch geringere spezifische Oberflächen möglich.

[0037] Weiterhin ist eine Verwendung eines SiO_2 -enthaltenden Feststoffs oder einer diesen Feststoff enthaltenden Zusammensetzung als Pigment oder Streichfarbe zur Beschichtung von Papieroberflächen bevorzugt, wobei der der Feststoff oder die Zusammensetzung einen Trockenmasseanteil von 20-85 Ma-%, bevorzugt 30-80 Ma-%, besonders bevorzugt von 35-75 Ma-% aufweist.

[0038] Ein wesentlicher Aspekt der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier mit hohem Glanz, hoher

Glätte, hoher Porosität, hoher Opazität und hohem Papiervolumen, wobei auf das Papier ein amorpher, nichtkristalliner Feststoff oder eine einen solchen Feststoff enthaltende Zusammensetzung als Streichfarbe aufgebracht wird und das Papier bei geringem Kalandrdruck oder ohne Kalandrierung weiterverarbeitet wird.

[0039] Dadurch ist es möglich, die gewünschten Anforderungen an Papierglanz, -glätte und Opazität auch durch dünne Strichschichten bereitstellen zu können und gleichzeitig Papiervolumen und Haptik positiv beeinflussen zu können. Durch die geringer Verweilzeit im Kalandr und den geringeren Kalandrdruck wird das Papier während der Herstellung weniger stark komprimiert, was sich positiv auf das Papiervolumen, Opazität und Haptik auswirkt. Im Fall der vollständigen Vermeidung des Kalandrierens würden Papiervolumen, Haptik und Opazität noch weniger negativ bzw. gar nicht negativ beeinflusst. Dies war mit den bislang eingesetzten Pigmenten und Additiven und den daraus hergestellten Streichfarben sowie den verfügbaren und eingesetzten Verfahren und Prozessen nicht möglich.

[0040] In einer bevorzugten Variante des Verfahrens wird der amorphe, nichtkristalline Feststoff oder die einen solchen Feststoff enthaltende Zusammensetzung mittels Trocken- und/oder Nassaufbereitung geeigneter Materialien, wie z.B. Glas, durch Prozessschritte, welche Vorsortierung, Brechen, Sieben, Mahlen, Klassieren, bevorzugt Windsichtung, oder eine Auswahl dieser umfassen und optional einer anschließenden Trocknung und/oder Dispergierung unter Zusatz von anorganischen oder organischen Additiven wie z.B. Dispergiermittel oder Pigmenten, vorbereitet.

[0041] Die Herstellung der erfindungsgemäßen amorphen, nichtkristallinen Feststoffpulver oder Suspensionen dieser erfolgt demnach durch Auswahl geeigneter Materialien, z.B. Glas und ggf. deren Aufbereitung, beispielsweise durch z.B. Vorsortierung, brechen, sieben, mahlen, klassieren (z.B. Windsichtung) als eine mögliche Prozessfolge im Rahmen einer Trockenaufbereitung, gegebenenfalls mit einer nachgeschalteten Dispergierung unter Zusatz von Dispergiermitteln, Additiven oder anderen organischen oder anorganischen Bestandteilen wie z.B. anderen Pigmenten zu einer Pigmentdispersion. Diese kann ggf. direkt als Streichfarbe eingesetzt werden.

[0042] Alternativ und bevorzugt die Herstellung der erfindungsgemäßen amorphen, nichtkristallinen Feststoffpulver oder Suspensionen dieser z.B. mittels Vorsortierung, brechen, sieben, ggf. vormahlen, klassieren, nassmahlen, fraktionieren, z.B. mittels Hydrozyklon oder anderen geeigneten Verfahren, als eine mögliche Prozessfolge im Rahmen einer Trockenaufbereitung oder Nassaufbereitung oder einer kombinierten Trocken- und Nassaufbereitung, ggf. kombiniert mit einer Dispergierung unter Zusatz von Additiven wie z.B. Dispergiermittel und optional anderen organischen oder anorganischen Bestandteilen wie z.B. anderen Pigmenten zu einer Pigmentdispersion. Diese kann ggf. direkt als Streichfarbe eingesetzt werden.

[0043] Alternativ kann auch eine durch Nassaufbereitung hergestellte Suspension in die trockene Form überführt werden, z.B. mittels Sprühtrocknung, um dieses Pulver in einem späteren Schritt dann gegebenenfalls wieder in eine Suspension zurückzuführen.

[0044] Aus dem Pigmentpulver oder der -dispersion kann dann optional in einem (oder mehreren) weiteren Schritt eine Streichfarbe unter Verwendung der erfindungsgemäßen amorphen nichtkristallinen Feststoffpulver oder Suspension durch Zusatz von Wasser und Additiven wie z.B. Rheologieadditive, Dispergiermittel, Verdicker, Bakteriziden, sowie gegebenenfalls anderer Streichpigmente wie z.B. Kaolin, Satinweiß, Talkum, Calciumcarbonat (gefällt oder gemahlen) Titandioxid, gefällter oder pyrogener Kieselsäure, Aluminiumhydroxid, Dolomit, Bariumsulfat, Zinkoxid, Bentonit hergestellt werden.

[0045] In einer weiteren bevorzugten Variante des Verfahrens wird der amorphe, nichtkristalline Feststoff oder die einen solchen Feststoff enthaltende Zusammensetzung mittels Blade coating, Curtain coating, Gussstrich, Filmpresse, Leimpresse oder anderer geeigneter Verfahren aufgebracht, wobei nach einer Trocknung das Papier bereits eine ausreichend homogene Oberflächenstruktur aufweist und ein Glätten mittels Kalandr nicht nötig ist, oder bei geringem Druck erfolgen kann.

[0046] Das Beschichten von Papieroberflächen mit den beschriebenen Suspensionen bzw. Streichfarben kann folglich mit den gängigen Verfahren wie z.B. Blade coating, Curtain coating, Gussstrich, Filmpresse, Leimpresse oder anderer geeigneten Verfahren durchgeführt werden, gefolgt von der Trocknung der gestrichenen Papierbahn und dem Glätten mit geringem Druck mittels Kalandr oder anderen geeigneten Verfahren. Es ist (je nach Anspruch an das Papier und abhängig von den Kundenwünschen) auch ein vollkommener Wegfall des Prozessschrittes der Glättung möglich.

[0047] Ein weiterer wesentlicher Aspekt der Erfindung ist ein Papier mit hohem Glanz, hoher Glätte, hoher Porosität, hoher Opazität und hohem Papiervolumen, welches eine Oberflächenbeschichtung umfasst, wobei die Oberflächenbeschichtung einen Feststoff oder eine diesen Feststoff enthaltende Zusammensetzung umfasst, wobei der Feststoff als amorpher, nichtkristalliner Feststoff vorliegt und der Feststoff oder die Zusammensetzung bei geringem Kalandrdruck oder ohne Kalandrierung zur Erzeugung von Papier mit hohem Glanz, hoher Glätte, hoher Porosität, hoher Opazität und hohem Papiervolumen geeignet ist.

[0048] Ein derartiges Papier weist gegenüber dem Stand der Technik trotz vereinfachter Herstellung verbesserte Eigenschaften z.B. in Bezug auf die Opazität und das Papiervolumen auf. Weiterhin zeichnet es sich durch hohen Glanz, hohe Glätte, hohe Porosität und optional auch weitere positive Eigenschaften aus.

[0049] Bevorzugt weist das Papier einen Glanz auf, welcher bei einem Messwinkel von $60^\circ > 2,0$, bevorzugt $> 2,5$, besonders bevorzugt $> 5,0$ und meist bevorzugt $> 7,5$ und bei einem Messwinkel von $85^\circ > 2,5$, bevorzugt $> 3,5$, besonders

EP 2 325 389 A1

bevorzugt > 10 und meist bevorzugt > 15 beträgt. Die Messung des Glanzes erfolgt sofern nicht anders angegeben nach Norm EN ISO 2813.

[0050] Bevorzugt weist das Papier eine Rupffestigkeit bei Mehrfachbedruckung von > 4, bevorzugt > 6, besonders bevorzugt > 8, bevorzugt > 10, bevorzugt > 12 aufweist.

[0051] Weiterhin können derartige Papiere besonders weiß sein. In einer bevorzugten Ausführungsform weist das Papier eine Helligkeit gemessen als L^* im $L^*a^*b^*$ -Farbraum von > 95, bevorzugt $\geq 95,5$ auf. Damit ist es für eine Vielzahl von Anwendungen geeignet, welche ein breites Spektrum abdecken. Insbesondere eignet sich ein derartiges gestrichenes Papier z.B. als Trägermedium, z.B. von Farbe. Somit ist beispielsweise die Informationsspeicherung möglich.

Tabelle 1

Material	Korngröße, d_{50}^*
Papier, unbeschichtet	--
Papier, nur mit Wasser beschichtet	--
Äquimolare Mischung: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$, Slurry, TS** 30 Ma-%	0,3
Kaolin 1: 80 Ma-% < 2 μm , Primärlagerstätte, nass gemahlen	1,3
Kaolin 2: 55 Ma-% < 2 μm , Primärlagerstätte, ungemahlen	1,8
Kaolin 3: 90 Ma-% < 2 μm , Sekundärlagerstätte, ungemahlen	0,5
CaCO_3 1: GCC, Glanzpigment	0,9
Al_2O_3 1: nass gemahlen	0,15
Kalziniertes Kaolin, trocken gemahlen	1,5
Ca-Na-Silikat, trocken gemahlen, amorph	4
Amorphes SiO_2 (gefällte Kieselsäure)***	11
Amorphes SiO_2 (pyrogene Kieselsäure), Aggregatgröße, REM, μm	0,05-0,3
Amorphes SiO_2 (pyrogene Kieselsäure), Primärpartikelgröße, REM, nm	5-15
Erfindungsgemäße Zusammensetzung, trocken gemahlen, grob	3,0
Erfindungsgemäße Zusammensetzung, trocken gemahlen, fein	2,0
Erfindungsgemäße Zusammensetzung, nass gemahlen, sehr fein	0,3
* gemessen mit Sedigraph, Fa. Micromeritics ** TS: Trockensubstanz ***. gemessen mit Laserbeugung	

Beispiel 1:

[0052] Die Pulvermaterialien wurden jeweils wie in Tabelle 1 angegeben verwendet. Wenn nicht anders beschrieben wurde von diesen jeweils eine 40%-ige Suspension in Wasser ohne weitere Zusätze hergestellt. Mit einem halbautomatischen Rakelgerät (Fa. Erichsen) wurden mit einem Glattstab (d.h. ohne Wicklung) die homogenen Suspensionen mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/sek. auf ein ungestrichenes Trägerpapier (80 g/m²) aufgetragen, bei Raumtemperatur über Nacht getrocknet und der Glanz bei zwei verschiedenen Winkeln (Byk Gardner, Handgerät) ohne weitere Behandlung gemessen. Die bei Winkeln von 60° und 85° gemessenen Werte sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Probe	Glanz 85°	Glanz 60°
Papier, unbeschichtet	3,9	3,6
Papier, nur mit Wasser beschichtet	2,0	3,4
Äquimolare Mischung: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$, Slurry, TS 30 Ma-%	8,1	4,6
Kaolin 1: 80 Ma-% < 2 μm , Primärlagerstätte, nass gemahlen	3,3	4,3

(fortgesetzt)

Probe	Glanz 85°	Glanz 60°
Kaolin 2: 55 Ma-% < 2 µm, Primärlagerstätte, ungemahlen	2,7	4,2
Kaolin 3: 90 Ma-% < 2 µm, Sekundärlagerstätte ungemahlen	8,0	4,4
CaCO ₃ 1: GCC, Glanzpigment	4,2	2,3
Al ₂ O ₃ 1: nass gemahlen	4,3	4,6
Kalziniertes Kaolin, trocken gemahlen	2,7	2,5
Ca-Na-Silikat, trocken gemahlen, amorph	1,3	2,5
Amorphes SiO ₂ (gefällte Kieselsäure), Surry, TS 10 Ma-%	0,8	2,6
Amorphes SiO ₂ (pyrogene Kieselsäure), TS 5 Ma-%	1,4	2,8
Erfindungsgemäße Zusammensetzung, trocken gemahlen, grob	2,7	2,6
Erfindungsgemäße Zusammensetzung, trocken gemahlen, fein	4,9	2,5
Erfindungsgemäße Zusammensetzung, nass gemahlen, sehr fein	17,4	8,4

[0053] Die in Tabelle 2 gezeigten Messwerte zeigen, dass das erfindungsgemäße Produkt bei entsprechender Feinheit sowohl bei 85° als auch bei 60° eine deutliche Glanzsteigerung des gestrichenen Papiers bewirkt, und in beiden Fällen erheblich über den Glanzwerten vergleichbarer Pigmente nach dem Stand der Technik liegt. Die Aufgabenstellung wurde somit erfüllt.

Beispiel 2

[0054] Das erfindungsgemäße Produkt wurde im Vergleich zu einer Calciumcarbonat und Kaolin (75 und 25 Massenteile) enthaltenden Standard-Streichfarbenrezeptur geprüft. Dazu wurde dieses neben Calciumcarbonat (90, 80 und 70 Teile) mit 10, 20 und 30 Teilen anstatt dem Kaolin bei ansonst gleichen Bedingungen zugegeben und auf Papier gestrichen. Vom gestrichenen Papier wurde danach die Helligkeit gemessen. Zusätzlich wurde die Rupffestigkeit bei Mehrfachbedruckung (Offsettest) geprüft. Dazu wurden Teststreifen wiederholt bedruckt. Die Rupffestigkeit ist umso besser je höher die Anzahl von Druckvorgängen bis zum ersten Rupfen ist.

Tabelle 3

Nr.	Calcium-carbonat	Kaolin	Erfindungsgemäßes Produkt	Helligkeit L*	Rupffestigkeit Durchgänge
1	75	25		95,0	8
2	90		10	95,5	>12
3	80		20	95,5	>12
4	70		30	95,5	>12

[0055] Aus den Ergebnissen geht hervor, dass neben der in Beispiel 1 beschriebenen Glanzsteigerung zusätzlich auch die Helligkeit erhöht und die Rupffestigkeit sogar deutlich verbessert werden kann.

[0056] Die Rupffestigkeit ist wesentlich von der Art und der Menge des in der Streichfarbe enthaltenen Bindemittels abhängig. Eine hohe Bindemittelmenge geht einher mit einer verbesserten Rupffestigkeit, bedeutet aber auch erhebliche Mehrkosten. Wie sich nun zeigt, kann mit dem erfindungsgemäßen Produkt auch die Rupffestigkeit deutlich verbessert oder umgekehrt der Anteil an Bindemittel deutlich reduziert werden.

Patentansprüche

1. Verwendung eines SiO₂-enthaltenden Feststoffs oder einer diesen Feststoff enthaltenden Zusammensetzung als Pigment oder Streichfarbe zur Beschichtung von Papieroberflächen, **dadurch gekennzeichnet, dass**

der Feststoff als amorpher, nichtkristalliner Feststoff vorliegt und der Feststoff oder die Zusammensetzung bei geringem Kalandrdruck oder ohne Kalandrierung zur Erzeugung von Papier mit hohem Glanz, hoher Glätte, hoher Porosität, hoher Opazität und hohem Papiervolumen geeignet ist.

- 5 **2.** Verwendung gemäß Anspruch 1,
 dadurch gekennzeichnet, dass
 der Feststoff transparent ist und/oder als Pulver weiß erscheint.

- 10 **3.** Verwendung gemäß Anspruch 1 oder 2,
 dadurch gekennzeichnet, dass
 der Feststoff oder die Zusammensetzung einen SiO_3 -Anteil von 5 — 100 Ma-%, bevorzugt von 40 - 100 Ma-%, besonders bevorzugt von 60 — 100 Ma-% aufweist.

- 15 **4.** Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1-3,
 dadurch gekennzeichnet, dass
 der Feststoff in Form von Feststoffpartikeln einer Korngröße (hydrodynamischer Äquivalentdurchmesser) von mindestens 99 Ma-% < 100 μm , bevorzugt mindestens 99 Ma-% < 50 μm , bevorzugt mindestens 80 Ma-% < 5 μm , bevorzugt 20 - 50 Ma-% < 2 μm , besonders bevorzugt mindestens 20 Ma-% von 1 - 2 μm aufweist.

- 20 **5.** Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1-4,
 dadurch gekennzeichnet, dass
 der Feststoff eine spezifische Oberfläche BET < 100 m^2/g , bevorzugt < 50 m^2/g aufweist.

- 25 **6.** Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1-5,
 dadurch gekennzeichnet, dass
 der Feststoff oder die Zusammensetzung einen Trockenmasseanteil von 20-85 Ma-%, bevorzugt 30-80 Ma-%, besonders bevorzugt von 35-75 Ma-% aufweist.

- 30 **7.** Verfahren zur Herstellung von Papier mit hohem Glanz, hoher Glätte, hoher Porosität, hoher Opazität und hohem Papiervolumen,
 dadurch gekennzeichnet, dass
 auf das Papier ein amorpher, nichtkristalliner Feststoff oder eine einen solchen Feststoff enthaltende Zusammensetzung als Streichfarbe aufgebracht wird und das Papier bei geringem Kalandrdruck oder ohne Kalandrierung weiterverarbeitet wird.

- 35 **8.** Verfahren gemäß Anspruch 7,
 dadurch gekennzeichnet, dass
 der amorphe, nichtkristalline Feststoff oder die einen solchen Feststoff enthaltende Zusammensetzung mittels Trocken- und/oder Nassaufbereitung geeigneter Materialien, wie z.B. Glas, durch Prozessschritte, welche Vorsortierung, Brechen, Sieben, Mahlen, Klassieren, bevorzugt Windsichtung, oder eine Auswahl dieser umfassen und optional einer anschließenden Trocknung und/oder Dispergierung unter Zusatz von anorganischen oder organischen Additiven wie z.B. Dispergiermittel oder Pigmenten, vorbereitet wird.

- 40 **9.** Verfahren gemäß Anspruch 8,
 dadurch gekennzeichnet, dass
 der amorphe, nichtkristalline Feststoff oder die einen solchen Feststoff enthaltende Zusammensetzung mittels Bladecoating, Curtaincoating, Gussstrich, Filmpresse, Leimpresse oder anderer geeigneter Verfahren aufgebracht wird und nach einer Trocknung das Papier bereits eine ausreichend homogene Oberflächenstruktur aufweist und ein Glätten mittels Kalandr nicht nötig ist, oder bei geringem Druck erfolgen kann.

- 50 **10.** Papier mit hohem Glanz, hoher Glätte, hoher Porosität, hoher Opazität und hohem Papiervolumen, welches eine Oberflächenbeschichtung umfasst,
 dadurch gekennzeichnet, dass
 die Oberflächenbeschichtung einen Feststoff oder eine diesen Feststoff enthaltende Zusammensetzung umfasst, wobei der Feststoff als amorpher, nichtkristalliner Feststoff vorliegt und der Feststoff oder die Zusammensetzung bei geringem Kalandrdruck oder ohne Kalandrierung zur Erzeugung von Papier mit hohem Glanz, hoher Glätte, hoher Porosität, hoher Opazität und hohem Papiervolumen geeignet ist.
- 55

11. Papier gemäß Anspruch 10,

dadurch gekennzeichnet, dass

das Papier einen Glanz aufweist, welcher bei einem Messwinkel von $60^\circ > 2,0$, bevorzugt $> 2,5$, besonders bevorzugt $> 5,0$ und meist bevorzugt $> 7,5$ und bei einem Messwinkel von $85^\circ > 2,5$, bevorzugt $> 3,5$, besonders bevorzugt > 10 und meist bevorzugt > 15 beträgt.

12. Papier gemäß Anspruch 10 oder 11,

dadurch gekennzeichnet, dass

das Papier eine Rupffestigkeit bei Mehrfachbedruckung von > 4 , bevorzugt > 6 , besonders bevorzugt > 8 , bevorzugt > 10 , bevorzugt > 12 aufweist.

13. Papier gemäß einem der Ansprüche 10 - 12,

dadurch gekennzeichnet, dass

das Papier eine Helligkeit gemessen als L^* im $L^*a^*b^*$ -Farbraum von > 95 , bevorzugt $\geq 95,5$ aufweist.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 10 19 0836

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 10 2006 042167 A1 (DORFNER GMBH & CO KAOLIN UND K [DE]) 8. März 2007 (2007-03-08) * Seite 2, Absätze 1,11 * * Seite 3, Absatz 15 - Seite 4, Absatz 22 * * Seite 5, Absatz 29 *	1-13	INV. D21H19/40
X	JP 59 022794 A (MIZUSAWA INDUSTRIAL CHEM) 6. Februar 1984 (1984-02-06) * Zusammenfassung *	1-13	
X	EP 0 634 283 A1 (CANON KK [JP]; NEW OJI PAPER CO LTD [JP] CANON KK [JP]; OJI PAPER CO []) 18. Januar 1995 (1995-01-18) * Seite 3, Zeilen 3-23 * * Seite 5, Zeilen 43-57 * * Seite 6, Zeilen 27-32 *	1-13	
X	EP 0 396 242 A2 (TASMAN PULP & PAPER CO LTD [NZ]; GEOCHEMISTRY RES LTD [NZ]) 7. November 1990 (1990-11-07) * Ansprüche 1-43 *	1-13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) D21H
X,D	DE 199 83 417 T1 (IMERYS MINERALS LTD [GB]) 30. August 2001 (2001-08-30) * Seite 1, Zeilen 4-18 * * Ansprüche 1-25 *	1,2,4-13	
A,D	WO 99/51815 A1 (ECC INT LTD [GB]; HUSBAND JOHN CLAUDE [GB]; PAYTON DESMOND CHARLES [GB]) 14. Oktober 1999 (1999-10-14) * das ganze Dokument *	1-13	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 18. März 2011	Prüfer Beins, Ulrika
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

 1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 10 19 0836

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

18-03-2011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102006042167 A1	08-03-2007	KEINE	
JP 59022794 A	06-02-1984	JP 1724132 C JP 2001030 B	24-12-1992 10-01-1990
EP 0634283 A1	18-01-1995	AT 159894 T AU 658541 B2 AU 6475494 A CA 2125921 A1 CN 1305894 A CN 1122395 A DE 69406599 D1 DE 69406599 T2 US 5670242 A	15-11-1997 13-04-1995 05-01-1995 16-12-1994 01-08-2001 15-05-1996 11-12-1997 02-04-1998 23-09-1997
EP 0396242 A2	07-11-1990	AU 635525 B2 AU 5213690 A CA 2012954 A1 JP 3033009 A NO 901324 A NZ 232170 A US 5200165 A	25-03-1993 27-09-1990 23-09-1990 13-02-1991 24-09-1990 27-01-1993 06-04-1993
DE 19983417 T1		KEINE	
WO 9951815 A1	14-10-1999	AU 747334 B2 AU 3156299 A BR 9909407 A DE 69908353 D1 DE 69908353 T2 EP 1084296 A1 US 6616749 B1	16-05-2002 25-10-1999 12-12-2000 03-07-2003 22-04-2004 21-03-2001 09-09-2003

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 10115570 [0011]
- US 20070289499 A [0012]
- DE 60006991 T2 [0013]
- DE 60320423 T2 [0014] [0017]
- DE 19983417 T1 [0019] [0020]
- DE 69908353 T2 [0021]