

(19)



(11)

EP 2 949 812 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
02.12.2015 Patentblatt 2015/49

(51) Int Cl.:
D21H 17/63 (2006.01) **D21H 17/65** (2006.01)
D21H 17/66 (2006.01) **D21H 21/18** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14170039.3**

(22) Anmeldetag: **27.05.2014**

(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

(72) Erfinder: **Ullmann, Bernd**
08324 Bockau (DE)

(74) Vertreter: **Maikowski & Ninnemann**
Postfach 15 09 20
10671 Berlin (DE)

(71) Anmelder: **Jokiel & Ullmann Consulting GbR**
08321 Zschorlau (DE)

(54) **Gemisch zur Herstellung einer Imprägnierflotte zur Imprägnierung von Papieren und Vlieshybriden**

(57) Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Rezeptur anzugeben, deren Lösung in Wasser oder wässrigen Lösungen vor Pflanzenschleimen, Stärken und Stärkederivaten und/oder Polyvinylalkoholen Papieren eine hohe Dimensionsstabilität verleiht, ohne die Nachteile des Standes der Technik, wie die Verwendung von synthetischen Faserstoffen oder die Verwendung von mineralischen Faserstoffen in Form von Glasfasern in Kauf nehmen zu müssen. Zudem sind mit der erfindungsgemäßen Rezeptur imprägnierte Papiere auch in hydrophobierter Ausführung herstellbar.

Gelöst wird die Aufgabe mit einer Rezeptur, die sich

zusammensetzt aus dem Mineral Epsomit und dem Kaliumsalz der Sorbinsäure, die als Mischung in Wasser oder in wässrigen Lösungen von Pflanzenschleimen, Johannisbrotkernmehl, Stärken, Stärkederivaten und/oder Polyvinylalkoholen in Lösung gebracht wird. Hydrophobiert wird die Lösung durch Zusatz eines Copolymerisats aus Acrylsäureester und Styrol eingestellt. Die Imprägnierflotten werden verwendet bei der Herstellung von Tapetenpapieren, Posterpapieren, Affichenpapieren, Landkartenpapieren sowie dimensionsstabilen Druckpapieren.

EP 2 949 812 A1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

5 **[0001]** Die vorliegende Erfindung stellt eine Zusammensetzung bereit, deren Lösung in Wasser oder wässrigen Lösungen von Pflanzenschleimen, Stärken und Stärkederivaten und/oder Polyvinylalkoholen Papieren eine hohe Dimensionsstabilität verleiht, ohne die Nachteile des Standes der Technik, wie die Verwendung von synthetischen Faserstoffen oder die Verwendung von mineralischen Faserstoffen in Form von Glasfasern in Kauf nehmen zu müssen. Zudem sind mit der erfindungsgemäßen Rezeptur imprägnierte Papiere auch in hydrophobierter Ausführung herstellbar. Die Erfindung stellt insbesondere eine Zusammensetzung bereit, die das Mineral Epsomit und das Kaliumsalz der Sorbinsäure umfasst und die als Mischung in Wasser oder in wässrigen Lösungen von Pflanzenschleimen, Johannisbrotkernmehl, Stärken, Stärkederivaten und/oder Polyvinylalkoholen in Lösung gebracht wird. Hydrophobiert wird die Lösung durch Zusatz eines Copolymerisats aus Acrylsäureester und Styrol eingestellt. Die Imprägnierflotten werden verwendet bei der Herstellung von Tapetenpapieren, Posterpapieren, Affichenpapieren, Landkartenpapieren sowie dimensionsstabilen Druckpapieren.

Hintergrund der Erfindung

20 **[0002]** Wenn Papier, das üblicherweise Zellulosefasern enthält, in Kontakt mit Wasser oder wasserhaltigen Materialien kommt, wie z.B. mit wasserbasiertem Kleber, Tapetenkleister oder Poster-Klebstoffen, schwellen die Zellulosefasern an. Dies führt zu einer Veränderung der Abmessungen des Papiers durch Ausdehnung in nassem Zustand und umgekehrt durch Schrumpfung in trockenem Zustand. Die Quellung von Zellulosefasern führt somit zu Dimensionsänderungen, auch Nassquerdehnung genannt. Eine solche Abmessungsänderung ist normalerweise unerwünscht, stattdessen wird Dimensionsstabilität von Papieren bei nassen und trockenen Klimabedingungen gefordert. Dimensionsänderungen sind gerade bei solchen Anwendungen zu beanstanden, bei denen die dreidimensionale Stabilität unter lufttrockenen und feuchten Bedingungen zwingend notwendig ist. Dies trifft beispielsweise auf Tapeten zu, bei denen nur eine minimale Änderung der Abmessungen nach dem Auftragen von überwiegend wasserbasierten Tapetenkleistern bzw. der nachfolgenden Trocknung an einer Wand zulässig ist. Ähnliche Probleme treten bei der Verwendung von wasserbasierten Klebstoffen für den Einsatz bei Plakaten und beim großflächigen Bedrucken von Papier mit wasserbasierten Druckfarben auf. Auch für andere Anwendungen sind solche Dimensionsänderungen unerwünscht, z.B. für Kunstdruckpapiere, Tiefdruckpapiere, Affichenpapiere und Landkartenpapieren.

35 **[0003]** Um eine verbesserte Dimensionsstabilität zu erreichen, wurde vorgeschlagen, dem Papier synthetische Fasern beizumischen, um sogenannte Vliespapiere zu erzeugen. Da synthetische Fasern eine geringe Nassquerdehnung aufweisen, wird das Papier gegen Nassquerdehnung stabilisiert. Ein wesentlicher Nachteil der Vliespapiere sind allerdings die hohen Produktionskosten. Um das "Verspinnen" der synthetischen Fasern, müssen die synthetischen Fasern stark mit Wasser verdünnt werden. Außerdem neigen synthetische Fasern zur Staubbildung und sind in der Regel nicht biologisch abbaubar.

40 **[0004]** Auch für andere Papiere wurde versucht, eine verbesserte Dimensionsstabilität durch Einschluss von synthetischen Fasern zu erreichen. So beschreibt WO 2008040635 A1 ein Verfahren zur Herstellung eines Tapetensubstrats, das trocken abgezogen werden kann und eine minimale Nassquerdehnung aufweist. In diesem Verfahren wird ein mehrschichtiges Substrat mit einer unteren Schicht, die in Richtung einer Wand zeigt, und einer oberen Schicht, die in Richtung zu einem Raum zeigt, erzeugt. Eine untere Faserschicht, bestehend aus einer Mischung aus Zellulosefasern und synthetischen Fasern, wird mit einer oberen Schicht, die frei von synthetischen Fasern ist, verfilzt. Auch hier sind die Herstellungskosten nachteilig, da das Herstellungsverfahren aufwändig ist und die Tapete wegen der unterschiedlichen Ausdehnungsfähigkeit der verschiedenen Schichten zum Kräuseln neigt.

45 **[0005]** EP 1914087 A1 betrifft ebenfalls ein Papiersubstrat für Tapeten, das ein Vlies mit bis zu 50 Gew.-% synthetische Fasern umfasst. Auch hier ist die Verwendung von synthetischen Fasern nachteilig, wie oben beschrieben.

50 **[0006]** JP 2009096108 A offenbart ein Papiersubstrat, das eine Schicht aus einem expandierten Harz umfasst. Papiere, die eine Oberflächenbeschichtung mit einem expandierten Harz aufweisen, können aber nur für begrenzte Anwendungen eingesetzt werden und weisen deshalb Nachteile auf. So beschichtete Papiere sind in der Regel nicht für die Herstellung von Tapeten geeignet.

EP 98971 A2 betrifft eine Strukturtapete mit einer sichtbaren Oberfläche, die reliefartig ist und überstrichen werden kann. Die Tapete besteht aus einer geprägten Tapetenbasis mit einer Prägung auf beiden Seiten, wobei auf der Rückseite der Prägetapete ein glattes Papier, z.B. Altpapier, aufgeklebt ist. Durch die Verwendung eines wasserunlöslichen und wasserundurchdringlichen Klebers werden Bereiche erzeugt, die kein Wasser absorbieren und daher nicht anschwellen oder sich ausdehnen können. Ein Nachteil einer solchen Tapete ist, dass die Tapetenbasis notwendigerweise eine Prägung aufweist, wodurch die Anwendbarkeit dieser Basis auf Tapeten beschränkt ist und die Möglichkeiten für zusätzliche Modifikationen weiter begrenzt sind. Auch das Herstellungsverfahren ist eher mühsam.

[0007] WO 2005095712 A1 offenbart eine Tapete, die vorzugsweise frei von synthetischen Fasern ist. Die Tapete besteht aus einer Anzahl von Schichten, wobei eine hydrophobe Sperrschicht die restlichen Schichten der Tapete von einer hydrophilen Schicht trennen soll, die zum Aufkleben der Tapete auf eine Wand gedacht ist. Die Wasseraufnahme und Nassquerdrehung sollte auf die hydrophile Schicht beschränkt werden. Nachteile dieser Tapete sind das aufwändige Herstellungsverfahren und die erhöhte Neigung der resultierenden Tapete, sich zu kräuseln.

[0008] EP 2 682 522 A1 offenbart ein dimensionsstabiles Papier, das ein Rohpapier umfasst, welches auf wenigstens einer Oberfläche mit einer Imprägnierflotte behandelt worden ist, die einen Zuckeralkohol, Harnstoff und wenigstens eine Verbindung ausgewählt aus Polyalkylenglycol und Glycerin umfasst. Die grundsätzlichen Nachteile des in EP 2 682 522 A1 offenbarten Papiers bestehen darin, dass die mit der darin beschriebenen Flottenformulierung imprägnierten Tapetenpapiere nicht hydrophobiert werden können und dass zudem infolge der Imprägnierung ein Festigkeitsverlust hingenommen werden muss. WO 2012115626 A1 betrifft ein Herstellungsverfahren für Papiere für Tintenstrahldrucker. Das Herstellungsverfahren umfasst das Auflösen von Epsomit in einer Beschichtungslösung, die wenigstens einen Zusatzstoff für die Oberflächenbeimung von Papieren enthält, und das Beschichten von wenigstens einer Seite des Papiers mit der Beschichtungslösung. Das Epsomit in dieser Oberflächenbeschichtung dient vor allem der Verbesserung der Anhaftung und Rückhaltung der Drucktinten auf der Papieroberfläche. Durch die Oberflächebeimung kann das Epsomit jedoch nicht in die Papierstruktur eindringen und kann deshalb nicht zur Verbesserung der Dimensionsstabilität beitragen. WO2010148156 A1 betrifft Papierprodukte bzw. Papiersubstrate für die Verwendung als Armierungsband (auch bekannt als Trockenbauband oder Fugenband). Die Papierprodukte enthalten ein Leimungsmittel, eine antimikrobiell wirkende Substanz sowie andere optionale Bestandteile, einschließlich eines Bindemittels. Bei der Herstellung der Papierprodukte gemäß WO2010148156 A1 können die Zellulosefasern mit dem Leimungsmittel, der antimikrobiellen Substanz und den optionalen Bestandteilen an jedem Punkt des Papierherstellungsprozesses in Kontakt gebracht werden. Kaliumsorbat wird in diesen Papierprodukten als eine mögliche antimikrobielle Substanz verwendet.

Kurzdarstellung der Erfindung

[0009] Die Erfindung betrifft eine Trockenmischung aus Epsomit und Kaliumsorbat und eine Imprägnierflotte, die aus dieser Trockenmischung durch Lösen der Mischung in Wasser oder in bereits vorhandenen wässrigen Lösungen hergestellt wird und zur Imprägnierung von Papieren und Vlieshybriden dient. Infolge dieser Imprägnierung wird diesen Papieren oder Vlieshybriden eine hohe Dimensionsstabilität verliehen. Die vorliegende Erfindung erlaubt eine Papier- bzw. Vlieshybridherstellung, bei der die Imprägnierflotte sowohl hydrophobierend als auch nicht hydrophobierend eingestellt werden kann, ohne dass die verbessernde Wirkung auf die Nassquerdrehung leidet.

[0010] Die Erfindung stellt insbesondere eine Mischung aus dem Mineral Epsomit und dem Kaliumsalz der Sorbinsäure im Verhältnis ihre Trockengewichte von 20:1 bis 5:1, vorzugsweise von 12:1 bis 8:1 bereit.

[0011] In einer bevorzugten Ausführungsform stellt die Erfindung eine Mischung aus dem Mineral Epsomit und dem Kaliumsalz der Sorbinsäure zur Verbesserung der Dimensionsstabilität von Papieren oder Vlieshybriden bereit, sowie deren Lösung in Wasser oder in wässrigen Lösungen von Johannisbrotkernmehl, Pflanzenschleimen, Stärken und -derivaten und/oder Polyvinylalkohol. Die Mischung umfasst 15,5 bis 30 Gew.% Epsomit und 1,3 bis 4 Gew.% Kaliumsorbat. Der wässrigen Lösung der Mischung können zusätzlich noch Copolymerisate zugesetzt werden. Die Copolymerisate sind vorzugsweise ausgewählt aus einem Copolymerisat bestehend aus den Monomeren Acrylsäure und Acrylamid und einem Copolymerisat bestehend aus den Monomeren Acrylsäureester und Styrol. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden der wässrigen Lösung der Mischung 10 bis 20 Gew.% eines Copolymerisats bestehend aus den Monomeren Acrylsäure und Acrylamid und/oder 3,2 bis 5,4 Gew.% eines Copolymerisates bestehend aus den Monomeren Acrylsäureester und Styrol zugesetzt.

[0012] Die Mischung aus Epsomit und Kaliumsorbat verfügt über einen Trockenmassegehalt von 85 bis 90 Gew.% im Gemisch. Das Copolymerisat aus Acrylsäure und Acrylamid liegt vorzugsweise in einer Konzentration von 20 % vor und das Copolymerisat aus Acrylsäureester und Styrol liegt vorzugsweise in einer Konzentration von 50 % vor. Die angegebenen Werte für den Trockenmassegehalt bzw. die Konzentrationen beziehen sich auf die Ausgangsmaterialien, die zur Herstellung der erfindungsmäßigen Imprägnierflotte verwendet werden.

[0013] In der Gesamtformulierung, d.h. in der wässrigen Lösung der Imprägnierflotte ist die erfindungsmäßige Mischung aus Epsomit und Kaliumsorbat in einer Konzentration von 10 bis 38 % enthalten.

[0014] Die Erfindung stellt weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer Imprägnierflotte bereit, die die erfindungsgemäße Mischung aus Epsomit und Kaliumsorbat sowie gegebenenfalls weitere Komponenten umfasst.

[0015] In einer weiteren Ausführungsform stellt die Erfindung ein Verfahren zur Imprägnierung von Papieren mit der erfindungsgemäßen Mischung aus Epsomit und Kaliumsorbat bzw. den daraus hergestellten Imprägnierflotten bereit.

[0016] Die Erfindung betrifft weiterhin mit der erfindungsgemäßen Mischung aus Epsomit und Kaliumsorbat bzw. den daraus hergestellten Imprägnierflotten imprägnierte Papiere. Die Papiere sind vorzugsweise ausgewählt aus Tapetenpapieren, Posterpapieren, Affichenpapieren, Landkartenpapieren und dimensionsstabilen Druckpapieren. Vlieshybride im Sinne der vorliegenden Erfindung sind auf Langsiebpapiermaschinen hergestellte Tapetensubstrate, die aus 80

Gew.% nativen Faserstoffen und 20 Gew.% Polyesterfaser-Kurzschnitt bestehen. Werden weniger als 20 Gew.% Polyesterfaser-Kurzschnitt verwendet, leidet auch bei Vlieshybriden die Dimensionsstabilität zunehmend. Insbesondere die nativen Fasern quellen in ihrer Dicke bei Kontakt mit Feuchtigkeit und schrumpfen wieder, wenn sie wieder trocknen. Die damit verbundenen Änderungen der Abmessungen der Papiere und Vlieshybride sind als störend bekannt. Bei auf Langsiebpapiermaschinen hergestellten Papieren oder Vlieshybriden orientieren sich die Fasern vorzugsweise in Längsrichtung und folglich konzentriert sich die Abmessungsänderung auf die Querrichtung der Papier- und Vlieshybridbahn. Besonders störend wirkt die Abmessungsänderung bei Landkartenpapieren, bei Posterpapieren und auch bei Affichenpapieren. Dabei stehen schlechte Passerhaltigkeit beim Druck und schlechte Maßhaltigkeit bei der Verarbeitung der bedruckten Erzeugnisse im Vordergrund.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0017] Insbesondere die nativen Fasern quellen in ihrer Dicke bei Kontakt mit Feuchtigkeit und schrumpfen wieder, wenn sie wieder trocknen. Die damit verbundenen Änderungen der Abmessungen der Papiere und Vlieshybride, die weniger als 20 Gew.% Polyesterfaser-Kurzschnitt enthalten, sind als störend bekannt. Bei auf Langsiebpapiermaschinen hergestellten Papieren oder Vlieshybriden orientieren sich die Fasern vorzugsweise in Längsrichtung und folglich konzentriert sich die Abmessungsänderung auf die Querrichtung der Papier- und Vlieshybridbahn. Besonders störend wirkt die Abmessungsänderung bei Landkartenpapieren, bei Posterpapieren und auch bei Affichenpapieren. Dabei stehen schlechte Passerhaltigkeit beim Druck und schlechte Maßhaltigkeit bei der Verarbeitung der bedruckten Erzeugnisse im Vordergrund.

[0018] Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Mittel zur Verbesserung der Dimensionsstabilität von Papieren und Vlieshybriden bereitzustellen und dabei die Nachteile der aus dem Stand der Technik bekannten Mittel zu überwinden. Da Vlieshybride bereits über eine hohe Dimensionsstabilität verfügen, besteht die Aufgabe der Erfindung in diesem Falle darin, den allgemein im Stand der Technik anerkannten Polyesterfaseranteil von 20 % deutlich absenken zu können.

[0019] Die Dimensionsstabilität ist definiert als Abmessungsänderung eines Papiers zwischen Normklima (22 °C / 50 % relative Luftfeuchte) und vollständiger Quellung der Fasern nach Lagerung im Wasser.

[0020] Die Abmessungsänderung eines Papiers kann mittels der Nassquerdehnung gemessen werden, die nach folgender Methode geprüft werden kann:

a) Probenahme

Von der aufgerollten Papierbahn oder Vlieshybridbahn werden Muster aus den beiden Randbereichen und aus der Bahnmitte entnommen. Aus diesen Proben werden je 5 Streifen in Querrichtung in den Abmessungen 210 x 50 mm geschnitten.

b) Die Prüflinge werden ihrer Position nach in der Bahn gekennzeichnet.

c) Lagerung der Prüflinge mindestens zwei Stunden im Normklima von 22 °C $\pm$ 1 °C und 50 % $\pm$ 2 % relativer Luftfeuchte.

d) Danach wird eine punktgenaue Markierung in Form von Einstichen über eine Distanz von 180 mm an den klimatisierten Proben vorgenommen.

e) Die Prüflinge werden nun 10 min in Wasser von 20 °C $\pm$ 2 °C gelagert.

f) Entnahme der Proben aus dem Wasser und messtechnische Erfassung der Abstandsänderung der beiden Einstiche mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,05 mm.

g) Errechnung der prozentualen Änderung der Abmessung.

h) Protokollieren des Durchschnittswertes der Messergebnisse für jede der drei Probenpositionen als Nassquerdehnung.

[0021] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, dass eine Trockenmischung bereitgestellt wird, aus der eine Imprägnierflotte durch Lösen in Wasser oder in wässrigen Lösungen, die Stärken, Polyvinylalkohole, Galaktomannane, Johannisbrotkernmehl oder Mischungen daraus umfassen, herstellbar ist, die ein oder mehrere anorganischen Salze und/oder organische Salze umfasst.

[0022] Dieser Imprägnierflotte können außerdem noch zugesetzt werden:

- Ein anionischer Trockenverfestiger in Form eines Copolymerisates, und
- Wahlweise ein Copolymerisat als Hydrophobierungsmittel.

[0023] Der anionische Trockenverfestiger ist vorzugsweise ein Copolymerisat, das aus den Monomeren Acrylsäure und Acrylamid aufgebaut ist. Weiterhin bevorzugt ist es, wenn der anionische Trockenverfestiger eine Viskosität von 50 bis 700 mPas, vorzugsweise 150 bis 500 mPas, besonders bevorzugt 200 bis 400 mPas aufweist (wie beispielsweise gemessen mit einem Brookfield RVT Viskosimeter bei 20 U/min und 20 °C).

[0024] Das Hydrophobisierungsmittel ist vorzugsweise ein Copolymerisat auf der Basis Acrylsäureester und Styrol. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Acrylsäureester um Methyl-, Ethyl- oder Butylsäureester. Die Mindestfilmbildungstemperatur dieses Copolymerisates liegt im Bereich von 0 °C bis 80 °C, bevorzugt zwischen 10 °C und 40 °C.

[0025] Die wasserlöslichen anorganischen Salze sind vorzugsweise ausgewählt aus Epsomit (Magnesiumsulfat-Hep-
tahydrat), Natriumchlorid sowie Mischungen daraus. Bei dem wasserlöslichen organischen Salz handelt es sich vor-
zugsweise um Kaliumsorbat.

[0026] Der Polyvinylalkohol weist vorzugsweise eine mittlere Viskosität und einen hohen Verseifungsgrad auf. Der
Polyvinylalkohol gemäß der Erfindung hat vorzugsweise eine Viskosität im Bereich von 10 bis 40 mPas, besonders
bevorzugt im Bereich von 15 bis 35 mPas. Der Verseifungsgrad des Polyvinylalkohols gemäß der Erfindung ist vorzugs-
weise 88 mol %, besonders bevorzugt 98 mol %, ganz besonders bevorzugt oder 99 mol%.

[0027] Stärken jeglicher Art und Herkunft sind grundsätzlich für die Verwendung in der erfindungsgemäßen Imprä-
gnierflotte geeignet. Vorzugsweise wird Kartoffelstärke, Maisstärke, Weizenstärke, Reisstärke oder Erdnussstärke ver-
wendet. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Kartoffelstärke oder Weizenstärke. Weiterhin geeignet zur Ver-
wendung in der Imprägnierflotte gemäß der Erfindung sind Stärkeester. Die Stärkeester gemäß der Erfindung sind
vorzugsweise ausgewählt aus Stärkephosphaten, wie z.B. Monostärkephosphat, Distärkephosphat, phosphatiertem
Distärkephosphat und acetyliertem Distärkephosphat; sowie Estern der Stärke mit organischen Säuren, wie z.B. ace-
tylierter Stärke bzw. Stärkeacetat, Estern der Stärke mit C₆-C₂₆ Fettsäuren, Bernsteinsäure, Adipinsäure und Citronen-
säure oder deren Salzen.

[0028] Die Verwendung der anorganischen Salze, wie Epsomit und/oder Natriumchlorid, und der organischen Salze,
wie vorzugsweise Kaliumsorbat trägt insbesondere zur Verbesserung der Dimensionsstabilität von Papieren und Vlies-
hybriden bei. Kaliumsorbat bewirkt zusätzliche eine schnelle Benetzung und schnelle Penetration der Imprägnierflotte
in die Rohpapiere bzw. Rohvlieshybride. Die Verwendung von Johannisbrotkernmehl sichert ein gutes Wasserhaltever-
mögen der Imprägnierflotte, wenn die Imprägnierflotte ein Hydrophobisierungsmittel, wie beispielsweise das Copoly-
merisat aus Monomeren von Acrylsäureester und Styrol umfasst. Der anionische Trockenverfestiger, wie beispielsweise
das Copolymerisat aus Monomeren von Acrylsäure und Acrylamid, oder die Stärken oder die Galaktomannane oder
Polyvinylalkohol tragen zum Erhalt der Festigkeit der imprägnierten Papiere und Vlieshybride bei.

[0029] Überraschend wurde gefunden, dass das Lösen der Trockenmischung nur im Gemisch funktioniert, während
die Lösung der Komponenten einzeln in Reihenfolge fehlschlägt. Diese Trockenmischung muss zwingend in kaltem
oder höchstens 40 °C warmem Wasser gelöst werden. Die Trockenmischung wird demzufolge in Wasser gelöst, das
vorzugsweise eine Temperatur von 0 °C bis 40 °C, besonders bevorzugt 15 °C bis 40 °C aufweist. Eine bevorzugte
Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Imprägnierflotte ist in Tabelle 1 dargestellt. Tabelle 1 gibt in Spalte 1 au-
ßerdem eine bevorzugte Dosierfolge an.

Tabelle 1: Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Imprägnierflotte

Dosierfolgennummer	Masseteile ¹	Komponenten, Chemische Bezeichnung	Konzentration bzw. Trockenmassegehalt ² , Gew. %	Dichte in g/cm ³	Typische Merkmale
1	970	Wasser	-	1,0	10 bis 40 °C
2	70 600 <u>670</u>	Kaliumsorbat plus Epsomit im Gemisch	Ca. 85..., 90	1,36 1,68	Epsomit = Magnesiumsulfat - Heptahydrat
3	300	Copolymerisat aus Acrylsäure und Acrylamid	20	1,05	Anionische Lösung in Wasser
4	0,8	Johannisbrotkernmehl	Ca. 95	1,00	Sehr hohes Wasserbindevermögen
(5) ³	120	Copolymerisat aus Acrylsäureester und Styrol	50	1,05	Mindestfilmbildungstemperatur 10 bis 40 °C; selbstvernetzend

¹ Masseteile der Ausgangsmaterialien in der Imprägnierflotte,
² Konzentration / Trockengehalt der Komponenten im Ausgangsmaterial,
³ Die Komponente 5 wird wahlweise zugefügt, wenn ein Papier damit imprägniert werden soll, das von der Anwendung her hydrophob sein soll.

[0030] Überraschenderweise verschlechtert sich die Dimensionsstabilität der imprägnierten Papiere und Vlieshybride durch den Zusatz des hydrophobierenden Copolymerisates aus Acrylsäureester und Styrol nicht, obwohl dies infolge der indirekt wirkenden Mengenreduzierung des Gemisches Epsomit / Kaliumsorbat zu erwarten gewesen wäre.

[0031] Im Gegensatz dazu bewirkt die Verwendung des allgemein bekannten Hydrophobierungsmittels Alkylketendimer (AKD) zwar ebenfalls die gewünschte Hydrophobierung, verschlechtert aber die Dimensionsstabilität. Die erfindungsgemäße Imprägnierflotte (einschließlich der Komponente 5) gemäß Tabelle 1 weist die folgenden chemisch - physikalischen Parameter auf:

Konzentration der Lösung der Trockenmischung:	34 bis 38 %
pH-Wert:	7,0 bis 7,2
Ladung:	anionisch
Fließverhalten:	wässrig; Newtonsche Flüssigkeit
Penetrationszeit in ungeleimtes Rohpapier:	0,5 sec. bei 35 °C

[0032] Die angegebene Konzentration der erfindungsgemäßen Trockenmischung in der wässrigen Imprägnierflotte beträgt 10 bis 38 %, vorzugsweise 15 bis 38 %, besonders bevorzugt 30 bis 38 %. Insbesondere weitere Zusätze, wie Lösungen von Stärken, Polyvinylalkoholen können zu Konzentrationen unterhalb von 38 % führen.

[0033] Die mit der erfindungsgemäßen Imprägnierflotte zu imprägnierenden Rohpapiere sind vorzugsweise hydrophil, d.h. ungeleimt. Massegeleimte Rohpapiere nehmen beim Imprägnievorgang zu wenig Substanz auf und somit kann sich die gewünschte Wirkung der Dimensionsstabilisierung nicht entfalten. Bevorzugt gemäß der Erfindung sind Rohpapiere mit einem Flächengewicht im Bereich von 40 bis 130 g/m², besonders bevorzugt im Bereich von 50 g/m² bis 110 g/m².

[0034] Günstige und der Aufgabe der Erfindung entsprechende Verbesserungen der Dimensionsstabilität werden bei einem Substanzeintrag von mindestens 10 %, vorzugsweise aber 12 bis 30 %, besonders bevorzugt 14 bis 20 Gew. % bezogen auf die trockene Masse des nicht imprägnierten Papiers erreicht. Dabei gilt der Substanzeintrag ebenfalls als Trockenmasse.

[0035] Die erfindungsgemäße Formulierung kann sowohl innerhalb als auch außerhalb von konventionellen Papiermaschinen in off-line-Beschichtungsanlagen mittels Leimpresse, Filmpresse, Blade-Streicheinrichtungen oder auch Rakel-Streicheinrichtungen in die jeweiligen Rohpapiere eingebracht werden. Besonders zu bevorzugen sind die Einrichtungen Leimpresse und Filmpresse, weil hier die Flotte in das Rohpapier mit Druck eingebracht wird.

[0036] Tabelle 2 zeigt verschiedene Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Imprägnierflotten.

Tabelle 2: Varianten der erfindungsgemäßen Imprägnierflotten

Komponente	Konzentration / Trockengehalt ¹ , Gew. %	Masseanteile ² , Gew. %	Bevorzugte Masseanteile ² , Gew. %	Besonders bevorzugte Masseanteile ² , Gew. %
Wasser	-	44,3	70,3 bis 40	63,7 bis 45
Gemisch aus Kaliumsorbat und Epsomit	85 ... 90	2,7 26,9	1,3 bis 4,0 15,5 bis 30	2,5 bis 3,0 20 bis 28
Copolymerisat aus Acrylsäure und Acrylamid	20	17,8	10 bis 20	10,5 bis 19
Johannisbrotkernmehl	Ca. 95	0,2	0 bis 0,6	0,1 bis 0,3
Copolymerisat aus Acrylsäureester und Styrol	50	5,4	2,9 bis 5,4	3,2 bis 5,4
¹ Konzentration / Trockengehalt der Komponenten im Ausgangsmaterial, ² Masseanteile der Ausgangsmaterialien in der Imprägnierflotte.				

[0037] Die Erfindung stellt weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer Imprägnierflotte bereit, umfassend das Lösen der trockenen Mischung aus Epsomit und Kaliumsorbat in Wasser. Die Konzentration der Mischung in der Lösung beträgt nach dem Auflösen 8 bis 38 %, vorzugsweise 15 bis 30 %.

[0038] In einem weiteren Verfahrensschritt können der so hergestellten Lösung 0 bis 0,6 Gew.-% Johannisbrotkernmehl, bevorzugt 0,1 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf die Trockensubstanz der Imprägnierflotte, zugesetzt werden.

[0039] In einem weiteren Verfahrensschritt können der Imprägnierflotte 10 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10,5 bis 19 Gew.-% Festsubstanz des Trockenverfestigers Acrylsäure-Acrylamid-Copolymerisat zugesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Zugabe des Trockenverfestigers Acrylsäure-Acrylamid-Copolymerisat in Form einer Lösung des Trockenverfestigers in Wasser.

[0040] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Lösung der Mischung in wässrigen Lösungen, die bereits Stärken, abgebaute Stärken, Stärkeester, Polyvinylalkohole und/oder Galaktomannane bzw. Mischungen daraus umfassen.

[0041] Wahlweise können der Imprägnierflotte noch 2,9 bis 5,4 Gew.-%, vorzugsweise 3,2 bis 5,4 Gew.-% Feststoff des Hydrophobierungsmittels Acrylsäureester-Styrol-Copolymerisat, bezogen auf den Feststoff der Imprägnierflotte, zugemischt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Hydrophobierungsmittel Acrylsäureester-Styrol-Copolymerisat der Imprägnierflotte in Form einer Dispersion in Wasser zugemischt.

[0042] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen weiter erläutert, wobei die Beispiele den Schutzbereich der Erfindung nicht einschränken sollen.

Beispiel 1: Stand der Technik, Landkartenpapier

[0043] Auf einer Langsiebpapiermaschine mit integrierter Leimpresse wurde auf dem Wege des allgemein anerkannten Standes der Technik ein Rohpapier mit einem Flächengewicht von 86 g/m² und einem Füllstoffgehalt von 15 % hergestellt. Die Faserstoffzusammensetzung bestand aus 28 % elementar chlorfrei gebleichtem Kiefernulfatzellstoff, 68 % elementar chlorfrei gebleichtem Aspenzellstoff und 4 % eigenem Ausschuss. Die Faserstoffe wurden in einer vorgelagerten Mahlstraße auf 25 bis 28 °SR ausgemahlen. Unter °SR versteht der Fachmann den Grad der Mahlbehandlung der Faserstoffe, angegeben im Grad Schopper-Riegler.

[0044] Der Fasermischung, dispergiert in Wasser, wurden Kalziumkarbonat als Füllstoff, kationisches Epichlorhydrinharz als Nassverfestiger, Bernsteinsäureanhydrid, dispergiert in kationischer Stärke, als Hydrophobierungsmittel sowie Polyaluminiumchlorid als Fällungsmittel zugefügt.

[0045] Die Gesamtmischung wurde anschließend in einer Konzentration von 0,9 bis 1,0 % über einen Stoffauflauf kontinuierlich auf das Langsieb aufgegeben, das sich mit einer Geschwindigkeit von ca. 600 m/min bewegte. Bei gleichzeitiger Entwässerung auf einen Trockengehalt von ca. 16 bis 20 % formierte sich die Papierbahn, die im weiteren Verlauf noch mechanisch ausgepresst und thermisch getrocknet wurde.

[0046] Getrocknet auf einen Trockengehalt von 92 bis 98 % erreichte die Rohpapierbahn die Leimpresse, in der sie eine Oberflächenbehandlung mit einer 7%igen Lösung erhielt, die sich zusammensetzte aus 93 Teilen Wasser, 4 Teilen enzymatisch abgebauter Weizenstärke und 3 Teilen Kartoffelstärkeester. Das Auftragsgewicht belief sich auf 3,5 g/m² ofentrockene Beschichtung, die sich auf beide Seiten des Papiers verteilte. Nach der Trocknung des Papiers in der sogenannten Nachtrocknpartie der Papiermaschine auf 93 bis 94 % Endtrockengehalt wurde das Papier, das nun über ein Endflächengewicht von 89 bis 91 g/m² verfügte, noch in einem Maschinenkalandrier geglättet.

[0047] Das so entstandene Landkartenpapier ist nassfest, hydrophobiert, im Offsetverfahren bedruckbar und verfügt über eine Nassquerdehnung von 2,3 %, wobei in beiden Randbereichen der Papierbahn sogar 2,5 bis 2,9 % ermittelt wurden.

Beispiel 2: Erfindungsgemäßes Landkartenpapier

[0048] Zur Verfügung stand ein industriell gefertigtes Rohpapier mit einem Flächengewicht von 50 g/m². Das Rohpapier war mit Epichlorhydrinharz nassverfestigt und mit 18 % Titandioxid, bezogen auf das trockene Gewicht des Rohpapiers, gefüllt. Im Gegensatz zu Beispiel 1 wurde bei der Herstellung des Rohpapiers kein Hydrophobierungsmittel zugesetzt.

[0049] Die Faserstoffmischung bestand aus 23 % elementar chlorfrei gebleichtem Kiefernulfatzellstoff, 73 % elementar chlorfrei gebleichtem Eukalyptussulfatzellstoff und 4 % eigenem Ausschuss.

[0050] Die Faserstoffmischung wurde auf 36 ° SR ausgemahlen.

[0051] Aus dem Rohpapier hergestellte A4-Bogen wurden mit der erfindungsgemäßen Flotte imprägniert, die sich zusammensetzte aus 150 g Wasser, 0,05 g Johannisbrotkernmehl, 39 g Trockenmischung bestehend aus 35 g Epsomit und 4 g Kaliumsorbat, 15 g anionischem 20%igen Copolymerisat bestehend aus den Monomeren Acrylsäure und Acrylamid und 5 g 50%igen Copolymerisat bestehend aus den Monomeren Acrylsäureester und Styrol. Die einzelnen Komponenten wurden in der genannten Reihenfolge gelöst bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 35 °C. Im Anschluss an den Imprägnievorgang wurden die Bogen auf einem Fototrockner bei 75 bis 80 °C getrocknet.

[0052] Der Trockenvorgang behinderte die Schrumpfung des Papiers infolge des Wasserentzuges nicht, so dass keine Messwertverfälschungen für die Nassquerdehnung entstehen können.

[0053] Nach zweistündiger Klimatisierung wurden folgende Messwerte ermittelt:

(1) Nassquerdehnung

Rohpapier: 2,7 %
Imprägniertes Papier: 1,4 %

(2) Flächengewicht

Rohpapier: 50,5 g/m²
Imprägniertes Papier: 59 g/m²

[0054] Das imprägnierte Papier ist hydrophobiert und im Offsetdruckverfahren bedruckbar. Die Verbesserung der Nassquerdehnung beläuft sich auf 1,3 % absolut, im Vergleich zu Rohpapier.

Beispiel 3: Erfindungsgemäßes Simplexapetenpapier

[0055] Zur Verfügung stand ein industriell gefertigtes Simplexapetenpapier als unbehandeltes Rohpapier mit einer vergleichbaren Stoffzusammensetzung gemäß Beispiel 1 einschließlich der Mahlbehandlung der Faserstoffe, des Füllstoffgehaltes und der Nassverfestigung mit kationischem Epichlorhydrinharz.

[0056] Im Gegensatz zu Beispiel 1 jedoch war dem Simplexapetenpapier bei der Herstellung des Rohpapiers kein Leimungsmittel und kein Hydrophobierungsmittel zugesetzt worden.

[0057] Das Rohpapier hatte ein Flächengewicht von 72 g/m².

[0058] Es wurde imprägniert mit der erfindungsgemäßen Flotte, wie in Beispiel 2 beschrieben, und ebenso auf einem Fototrockner nicht schrumpfungsbehindernd bei einer Temperatur im Bereich von 75 bis 80 °C getrocknet.

[0059] Nach zweistündiger Klimatisierung der imprägnierten A4-Bogen wurden folgende Messwerte ermittelt:

(1) Nassquerdehnung

Rohpapier: 2,5 %
Imprägniertes Papier: 1,0 %

(2) Flächengewicht

Rohpapier: 72 g/m²
Imprägniertes Papier: 86 g/m²

[0060] Infolge der Imprägnierung mit der erfindungsgemäßen Flotte trat eine Verbesserung der Nassquerdehnung von 1,5 % absolut bzw. 60 % bezogen auf den Wert des Rohpapiers ein.

[0061] In gleicher Weise wurden weitere industriell hergestellte Rohpapiere imprägniert, getrocknet und messtechnisch bewertet mit folgenden Ergebnissen:

a) Tiefdruckpapier; 70 g/m²; Rohstoffbasis 100 % Altpapier

(1) Nassquerdehnung

Rohpapier: 3,2 %
Imprägniertes Papier: 2,3 %

(2) Flächengewicht

Rohpapier: 70 g/m²
Imprägniertes Papier: 79 g/m²

b) Tiefdruckpapier; Faserstoffzusammensetzung 35 % elementar chlorfrei gebleichter Kiefersulfatzellstoff und 65 % Thermisch-Mechanischer Holzstoff, dem Fachmann bekannt unter TMP, aus Fichtenholz; Flächengewicht: 80 g/m²

(1) Nassquerdehnung

Rohpapier: 1,7 %

(fortgesetzt)

Imprägniertes Papier: 0,7 %

5 (2) Flächengewicht

Rohpapier: 80 g/m²

Imprägniertes Papier: 96 g/m²

10 **[0062]** Je nach Anforderung an die Dimensionsstabilität der jeweiligen erfindungsgemäßen imprägnierten Papiersorten werden die auf der Flottenzusammensetzung gemäß Tabelle 1 basierenden lufttrockenen Substanzeinträge von mindestens 10 % bezogen auf das lufttrockene Rohpapier, vorzugsweise aber 12 bis 30 Gew.% und besonders bevorzugt 14 bis 20 Gew.% eingebracht.

15 Die Menge des Substanzeintrages wird über die Flottenkonzentration bestimmt, wobei eine Konzentration von höchstens 38 % verwendet wird.

Patentansprüche

- 20 1. Mischung aus dem Mineral Epsomit und dem Kaliumsalz der Sorbinsäure im Verhältnis ihre Trockengewichte von 20:1 bis 5:1, vorzugsweise von 12:1 bis 8:1.
2. Mischung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischung lufttrocken ist.
- 25 3. Verfahren zur Herstellung einer Imprägnierflotte umfassend das Lösen der Mischung nach Anspruch 1 oder 2 in Wasser.
- 30 4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration der Mischung in der Lösung 8 bis 38 %, vorzugsweise 15 bis 30 % beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Lösung 0 bis 0,6 Gew.-% Johannisbrotkernmehl, bevorzugt 0,1 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf die Trockensubstanz der Imprägnierflotte, zugesetzt werden.
- 35 6. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Imprägnierflotte 10 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10,5 bis 19 Gew.-% Festsubstanz des Trockenverfestigers Acrylsäure-Acrylamid-Copolymerisat zugesetzt werden.
- 40 7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zugabe des Trockenverfestigers Acrylsäure-Acrylamid-Copolymerisat in Form einer Lösung des Trockenverfestigers in Wasser erfolgt.
8. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 2 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lösung der Mischung in wässrigen Lösungen erfolgt, die Stärken, abgebauten Stärken, Stärkeester, Polyvinylalkohole und/oder Galaktomannane bzw. Mischungen daraus umfassen.
- 45 9. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 2 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Imprägnierflotte 2,9 bis 5,4 Gew.-%, vorzugsweise 3,2 bis 5,4 Gew.-% Feststoff des Hydrophobierungsmittels Acrylsäureester-Styrol-Copolymerisat, bezogen auf den Feststoff der Imprägnierflotte, zugemischt werden.
- 50 10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Hydrophobierungsmittel Acrylsäureester-Styrol-Copolymerisat der Imprägnierflotte in Form einer Dispersion in Wasser zugemischt wird.
11. Imprägnierflotte, hergestellt nach dem Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 2 bis 10.
- 55 12. Imprägnierflotte, umfassend die Bestandteile:
- o Wasser: 40 bis 70 Gew.%,
 - o Kaliumsorbat: 1,3 bis 4,0 Gew.%,

EP 2 949 812 A1

- o Epsomit: 15,5 bis 30 Gew. %
- o und/oder 10 bis 20 Gew. % Copolymerisat aus Acrylsäure und Acrylamid,
- o und/oder 0 bis 0,6 Gew. % Johannisbrotkernmehl.

5 **13.** Imprägnierflotte nach Anspruch 12, weiterhin umfassend 3,2 bis 5,4 Gew. % Copolymerisat aus Acrylsäureester und Styrol.

10 **14.** Verfahren zur Imprägnierung von Papieren, **dadurch gekennzeichnet dass** die Papiere mit der Imprägnierflotte nach wenigstens einem der Ansprüche 2 bis 13 imprägniert werden, wobei der Anteil der Trockenmasse der Imprägnierflotte mindestens 10 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des trockenen Rohpapiers, vorzugsweise 12 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 14 bis 20 Gew% beträgt.

15. Imprägniertes Papier hergestellt nach dem Verfahren nach Anspruch 14.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 14 17 0039

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	EP 0 494 519 A1 (SCOTT PAPER CO [US]) 15. Juli 1992 (1992-07-15) * das ganze Dokument *	1-14	INV. D21H17/63 D21H17/65 D21H17/66 D21H21/18
A	US 5 204 154 A (DREW TERRENCE M [US] ET AL) 20. April 1993 (1993-04-20) * das ganze Dokument *	1-14	
A	GB 980 867 A (FRITZ HOMANN AG) 20. Januar 1965 (1965-01-20) * das ganze Dokument *	1-14	
A,D	WO 2012/115626 A1 (HEWLETT PACKARD DEVELOPMENT CO [US]; FU XULONG [US]; ZHOU XIAOQI [US];) 30. August 2012 (2012-08-30) * das ganze Dokument *	1-14	
A	US 2 904 515 A (HANFORD WILLIAM E) 15. September 1959 (1959-09-15) * das ganze Dokument *	1-14	
A	US 2008/279902 A1 (LURIA HENRY STEVEN [US] ET AL) 13. November 2008 (2008-11-13) * das ganze Dokument *	1-14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) D21H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 28. November 2014	Prüfer Karlsson, Lennart
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 : mündliche 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	

 6
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 14 17 0039

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.

28-11-2014

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0494519 A1	15-07-1992	AU 660435 B2	29-06-1995
		AU 8960991 A	09-07-1992
		BR 9105643 A	29-09-1992
		CA 2057231 A1	08-07-1992
		EP 0494519 A1	15-07-1992
		FI 920048 A	08-07-1992
		NO 920082 A	08-07-1992
		NZ 240910 A	28-10-1992
		PT 99980 A	29-01-1993
US 5204154 A	20-04-1993	CA 2131457 A1	03-09-1993
		US 5204154 A	20-04-1993
		WO 9317859 A1	16-09-1993
GB 980867 A	20-01-1965	KEINE	
WO 2012115626 A1	30-08-2012	CN 103370205 A	23-10-2013
		EP 2678169 A1	01-01-2014
		US 2013323440 A1	05-12-2013
		WO 2012115626 A1	30-08-2012
US 2904515 A	15-09-1959	KEINE	
US 2008279902 A1	13-11-2008	US 2008279902 A1	13-11-2008
		WO 2008140872 A1	20-11-2008

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

- WO 2008040635 A1 [0004]
- EP 1914087 A1 [0005]
- JP 2009096108 A [0006]
- EP 98971 A2 [0006]
- WO 2005095712 A1 [0007]
- EP 2682522 A1 [0008]
- WO 2012115626 A1 [0008]
- WO 2010148156 A1 [0008]