



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
06.12.2017 Patentblatt 2017/49

(51) Int Cl.:
D21H 17/67 (2006.01) D21H 19/38 (2006.01)
D21H 21/52 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16172231.9**

(22) Anmeldetag: **31.05.2016**

(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
Benannte Validierungsstaaten:
MA MD

- **BAUCH, René**
77794 Lautenbach (DE)
- **HOFMANN, Anja**
6443 Morschach (CH)
- **FOLLMANN, Heinrich**
12589 Berlin (DE)

(71) Anmelder: **HF Biotec Berlin GmbH**
12489 Berlin (DE)

(74) Vertreter: **Gulde & Partner**
Patent- und Rechtsanwaltskanzlei mbB
Wallstraße 58/59
10179 Berlin (DE)

(72) Erfinder:
• **BOSCHERT, Michael**
77767 Appenweier (DE)

(54) **SKALEONEDRISCHES PRÄZIPITIERTES CALCIUMCARBONAT (S-PCC) ENTHALTENDES PAPIER**

(57) Die Erfindung betrifft Papier, das skaleonedrisches präzipitiertes Calciumcarbonat (s-PCC) einer bestimmten Spezifikation enthält. Ferner betrifft die Erfin-

dung die Verwendung eines s-PCC mit einer bestimmten Spezifikation als Füllstoff für Papier.

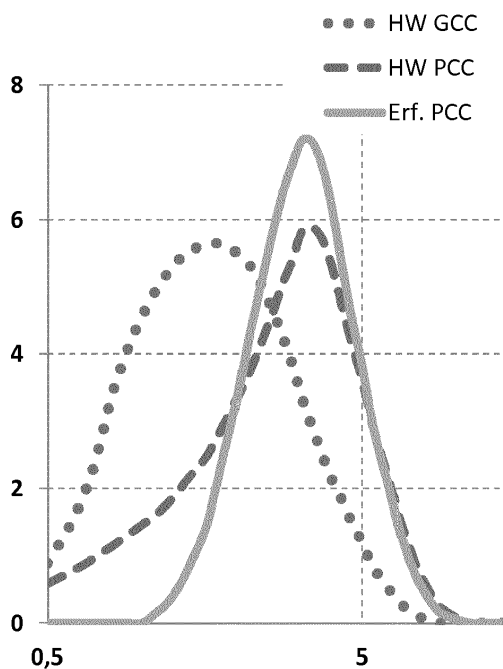


Fig. 4

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Papier, das skaleonedi-
sches präzipitiertes Calciumcarbonat (s-PCC) einer be-
stimmten Spezifikation enthält. Ferner betrifft die Erfin-
dung die Verwendung eines s-PCC mit einer bestimmten
Spezifikation als Füllstoff für Papier.

Technologischer Hintergrund

[0002] Papier ist ein flächiger Werkstoff, der im We-
sentlichen aus Fasern pflanzlicher Herkunft besteht und
durch Entwässerung einer Fasersuspension auf einem
Sieb gebildet wird. Das dabei entstehende Faservlies
wird verdichtet und getrocknet.

[0003] Ein Hauptbestandteil von Papier sind Cellulo-
sefasern, deren Länge im Bereich von wenigen Millime-
tern bis zu einigen Zentimetern liegt. Die Cellulose wird
zunächst weitgehend freigelegt, also von Hemicellulo-
sen, Harzen und anderen Pflanzenbestandteilen ge-
trennt. Der so gewonnene Zellstoff wird mit Wasser ver-
setzt und zerfasert. Die wässrige Suspension wird als
dünne Schicht auf ein feines Sieb gegeben und beim
Abtropfen durch Bewegung des Siebs mechanisch ver-
dichtet. Wenn das Papier getrocknet ist, wird die Ober-
fläche imprägniert (sogenannte Leimung).

[0004] Die für das Papier notwendigen Ausgangsstoffe
kann man in vier Gruppen einteilen.

- a) Faserstoffe (Holzschliff, Halbzellstoffe, Zellstoffe, Altpapier, andere Fasern)
- b) Leimung und Imprägnierung (tierische Leime, Harze, Paraffine, Wachse)
- c) Füllstoffe (Kaolin, Talkum, Gips, Bariumsulfat, Kreide, Titanweiß, etc.)
- d) Hilfsstoffe (Farbstoffe, Entschäumer, Dispergiermittel, Retentionsmittel, Flockungsmittel, Netzmittel)

[0005] Die vorliegende Erfindung betrifft den Einsatz
von PCC als Füllstoff. PCC ist ein synthetisches Indus-
triemineral, das aus gebranntem Kalk oder dessen Roh-
stoff, Kalkstein, hergestellt wird. Im Gegensatz zu ande-
ren Industriematerialien ist PCC ein synthetisches Pro-
dukt, das geformt und modifiziert werden kann, um dem
herzustellenden Papier unterschiedliche Eigenschaften
zu verleihen. Die physikalische Form des PCC kann sich
im Reaktor erheblich verändern. Variable Faktoren sind
unter anderem die Reaktionstemperatur, die Geschwin-
digkeit, mit der Kohlenstoffdioxidgas zugesetzt wird, und
die Bewegungsgeschwindigkeit. Diese Variablen beein-
flussen die Körnung und die Kornform des PCC, seine
Oberflächengröße und Oberflächenchemie sowie die
Korngrößenverteilung. Zwar ergeben sich daraus, dass
mithilfe des PCC die Eigenschaften des Papiers gesteu-
ert werden können (größere Helligkeit, Lichtundurchläs-
sigkeit und Dicke als bei gemahlenem Calciumcarbonat
GCC), viele Vorteile, herkömmliches PCC kann jedoch
bisher nur begrenzt als Füllstoff verwendet werden, da

es die Faserfestigkeit reduziert.

[0006] In der Praxis wird herkömmlich hergestelltes s-
PCC mit einer mittleren Korngröße D_{4,3} von 1,5 µm bis
etwa 5 µm unter anderem als Füllstoff in Kopierpapier
verwendet, allerdings nur bis zu einem Füllgrad von ca.
30 %, da ansonsten die Reißfestigkeit zu niedrig ist. Es
wäre somit wünschenswert, wenn sich der Füllgrad mit
s-PCC ohne Verschlechterung der Papiereigenschaften
steigern ließe.

Zusammenfassung der Erfindung

[0007] Mit der Bereitstellung des erfindungsgemäßen
Papiers lassen sich die geschilderten Nachteile überwin-
den. Das Papier enthält dazu modifiziertes skaleonedi-
sches präzipitiertes Calciumcarbonat (s-PCC). Das s-
PCC weist eine Korngrößenverteilung auf, bei der

$\frac{D_{4,3}}{D_{90}} \text{ mal } 100 \geq 59$, bevorzugt ≥ 60 , besonders be-
vorzugt ≥ 62 , ganz besonders bevorzugt ≥ 65 ist und die
mittlere Korngröße D_{4,3} des s-PCC im Bereich von 1,5
bis 5,0 µm, besonders bevorzugt 2,0 bis 4,0 µm, insbe-
sondere 2,9 bis 3,1 µm liegt.

[0008] Der Erfindung liegt die experimentell gewonne-
ne Erkenntnis zugrunde, dass mit größer werdendem
D_{4,3} Wert des s-PCC auch die Breite der Korngrößen-
verteilung zunimmt, was sich nachteilig auf einige Pa-
piereigenschaften, wie beispielsweise die Reißfestigkeit,
auswirkt. Es konnte gezeigt werden, dass dagegen eine
enge Korngrößenverteilung vorteilhaft ist.

[0009] Das erfindungsgemäße Papier ist vorzugswei-
se ein graphisches Papier. Grafische Papiere sind Pa-
piere zum Bedrucken, Beschreiben und Kopieren. Mit
dem wachsenden Bedarf an grafischen Papieren erlangt
eine Prozesstechnologie, die speziell auf diese Sorten
ausgelegt ist, besondere Bedeutung.

[0010] Bevorzugt weist das Papier ein Flächengewicht
von 20 bis 90 g/m², besonders bevorzugt 40 bis 80 g/m²,
insbesondere von 50 bis 60 g/m², auf. Das Papier kann
also insbesondere Tissue Papier (ca. 20 bis 30 g/m²),
Dünndruckpapier (ca. 40 g/m²), Zeitungspapier oder
LWC-Papier (ca. 50 g/m²), Briefpapier oder Tabellierpa-
pier (ca. 60 g/m²), Schreibmaschinenpapier (ca. 70 g/m²)
oder Kopierpapier (ca. 80 g/m²) sein. Es ist aber auch
möglich, sogenannte Schwerpapiere, z.B. Kartonpapie-
re mit einem Flächengewicht von 200 bis 500 g/m², mit
diesem erfindungsgemäßen s-PCC vorteilhaft zu füllen.

[0011] Der Füllgrad von s-PCC der genannten Spezi-
fikation im Papier kann angehoben und der Anteil des
wesentlich kostspieligeren Zellstoffs dementsprechend
reduziert werden, ohne dass sich die wesentlichen Pa-
piereigenschaften verschlechtern. Es hat sich vielmehr
gezeigt, dass der Zusatz des erfindungsgemäß verwen-
deten s-PCC wichtige Papiereigenschaften, wie die Opa-
zität, Zugfestigkeit und das spezifische Volumen verbes-
sert.

[0012] Vorzugsweise liegt der Füllgrad von s-PCC im

Papier im Bereich von 10 % bis 30 % Asche. Dabei wird die Gesamtmenge des in einer Probe enthaltenen anorganischen Materials als "Asche" bezeichnet. Beim Verbrennen von organischem Material entsteht im Wesentlichen nur CO₂ und Wasserdampf, eventuell noch SO₂ oder NH₃. Diese Gase entweichen, es bleiben keine Rückstände. Dagegen bilden die anorganischen Bestandteile Salze oder Oxide, die in der Regel bei normalen Flammentemperaturen nicht einmal schmelzen. Die Verbrennungsrückstände, die Asche, enthält also alle anorganischen Bestandteile der Probe. Unter Veraschung versteht man ein kontrolliertes Verbrennen durch Erhitzen auf 575 ± 25 °C, so lange, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu beobachten ist. Das Verbrennen muss zugfrei und darf nicht zu heftig erfolgen, damit nicht feine Flugasche weggetragen werden kann. Die "Asche" ungestrichener Papiere besteht zum überwiegenden Teil aus Füllstoff, bei gestrichenen Papieren finden sich in ihr noch die anorganischen Streichpigmente. Die Aschemenge wird in Prozent der gesamten Papiermasse (getrocknet) angegeben.

[0013] Ein weiterer Aspekt der Erfindung liegt demnach in der Verwendung von skaleonedrischen präzipitierten Calciumcarbonat (s-PCC) mit einer Korngrößenverteilung, bei der für das $\frac{D_{4,3}}{D_{90}}$ mal 100 -Verhältnis

gilt: $\frac{D_{4,3}}{D_{90}}$ mal 100 ≥ 59 , und mit einer mittleren Korngröße D_{4,3} im Bereich von 1,5 bis 5,0 µm als Füllstoff für Papier. Das $\frac{D_{4,3}}{D_{90}}$ mal 100 -Verhältnis (D_{4,3}/D₉₀ x 100) ist bevorzugt ≥ 60 , besonders bevorzugt ≥ 62 , ganz besonders bevorzugt ≥ 65 . Die mittlere Korngröße D_{4,3} des s-PCC liegt vorzugsweise im Bereich von 2,0 bis 4,0 µm, insbesondere 2,9 bis 3,1 µm.

[0014] Es bestand somit ein Bedarf nach s-PCC, das eine mittlere Korngröße D_{4,3} im Bereich von 1,5 bis 5,0 µm bei einem $\frac{D_{4,3}}{D_{90}}$ mal 100 -Verhältnis von größer oder gleich 59 aufweist. Allerdings gab es bisher keinen Industrieprozess, der ein solches Material liefert. Dieses Problem wurde jedoch erfindungsgemäß ebenfalls gelöst.

[0015] Nach Stand der Technik ist eine Vielzahl von Verfahren bekannt, bei denen in wässriger Suspension aus Ca(OH)₂ (der sogenannten Kalkmilch) unter Eintrag von CO₂ das PCC gebildet wird. Das CO₂ kann dabei in flüssiger Form oder über ein geeignetes Belüftungssystem als Gas in die Kalkmilch eingetragen werden. Unter Zuhilfenahme von Additiven oder Impfkristallen und bei entsprechend angepasster Verfahrensführung lassen sich die gewünschten PCC-Morphologien erzeugen. Großtechnisch wird üblicherweise im Batch-Betrieb gearbeitet.

[0016] Modifikationen des PCC sind in der Literatur hinlänglich beschrieben. Unter dem Begriff "Modifikation" wird vorliegend die Familie der industriell erzeugten

Kristalle definierter Morphologie verstanden, von denen besonders bedeutend Aragonite und Calcite und weitaus weniger bedeutend Vaterite und Ikaite sind. Ferner existieren spezielle Übergangsformen, wie z.B. basische Calciumcarbonate oder amorphe Carbonate, die ebenfalls isolierbar sind. Der Fachmann in der Industrie kennt in der Regel die teilweise recht komplexen Randbedingungen seiner PCC-Anlage, welche die Modifikation beeinflussen können, aus zahlreichen Versuchen und Fehlversuchen. Grundsätzliche steuernde Parameter, wie die Starttemperatur zu Beginn eines typischen Batch-Zyklus in Verbindung mit der Konzentration der vorgelegten Kalkmilch und der CO₂-Konzentration, werden vorab festgelegt. Einflüsse aus dem Rohstoff werden in langen Versuchsreihen eliminiert und gegebenenfalls durch Additive diverser Art beherrschbar gemacht. Ebenfalls gelingt es, den Agglomerationsgrad der PCC-Kristalle durch Beeinflussung der Reaktionsbedingungen einzustellen.

[0017] Allerdings gibt es bisher keinen systematischen Ansatz zur Herstellung von PCC mit einer definierten Korngröße und definiert (engen) Korngrößenverteilung. Ursache hierfür mag das komplexe Zusammenspiel einer Vielzahl von Parametern sein. Diese umfassen beispielsweise Begasungsparameter in Verbindung mit der CO₂-Konzentration, die geodätisch wirksame Höhe eines Reaktors und den dissipativen Energieeintrag. Weiterhin ändern sich bei einer typischen Batch-Reaktion, die industriell dominierend ist, in jedem Augenblick der Reaktion wichtige Prozessparameter in einer jeweils unterschiedlichen Charakteristik, wie z.B. der pH-Wert der zu begasenden Suspension, die Leitfähigkeit, die Temperatur, das Verhältnis von freien Calcium-Ionen zu Bicarbonat-Ionen, die Dichte der Suspension und die Viskosität der Suspension. Die Dynamik der genannten Änderungen ist zudem nicht gleichbleibend stetig, sondern einige der Parameter ändern sich erst gegen Ende des Batch-Zyklus erkennbar, dann aber dramatisch, wie der pH-Wert und die Leitfähigkeit; andere Parameter zeigen jedoch eine quasi lineare Änderungscharakteristik, wie die Temperatursteigerung, die Änderung der Dichte und der Viskosität. Hinzu kommt noch der Umstand, dass sich offensichtlich zwei Hauptphasen während der Carboxylierung abspielen, eine Phase der bevorzugten Keimbildung gleich zu Anfang der Reaktion gefolgt von einer Phase des tendenziell bevorzugten Keimwachstums. Wie in der jüngeren Literatur beschrieben, verläuft die Keimbildung auch nicht gradlinig, sondern über eine ganze Reihe von Zwischenstufen unterschiedlichster Morphologie.

[0018] Aus diesen Gründen sind die Kenntnisse darüber, welche der zahlreichen Phänomene für die charakteristische Ausprägung der mittleren Korngröße (D_{4,3} Wert) sowie die Breite der Korngrößenverteilung maßgeblich, beeinflussbar und einstellbar sind, allenfalls sehr limitiert. Es bestehen demnach kaum Anhaltspunkte, welche Maßnahmen der Fachmann an einer bestehenden PCC-Anlage zu ergreifen hat, um zu einem Pro-

dukt mit einer definierten Korngröße, als auch definierter Korngrößenverteilung zu gelangen. Das Ziel könnte daher bisher allenfalls erratisch erreicht werden.

[0019] US 6,251,356 B1 schlägt vor, in einem Druckreaktor über die Höhe des aufgebauten Arbeitsdruckes die mittlere Korngröße zu beeinflussen. Das Korngrößenverhältnis soll gegenüber konventioneller Verfahrensführung enger sein. Das Verfahren selber ist technisch sehr aufwendig.

[0020] EP 1 222 146 B1 betrifft ein zweistufiges kontinuierliches Verfahren. In der ersten Stufe wird eine bestimmte Konzentration an Keimen erzeugt. Hierzu wird der Volumendurchsatz der Kalkmilch bei konstantem Gasdurchsatz verändert. Zusätzlich wird Einfluss auf die angestrebte Korngröße durch Vorlage einer feinen Kalkmilch angenommen, deren Reaktivität erhöht ist.

[0021] Laut Gernot Krammer et al. (Part. Part. Syst. Charact. 19 (2002) 348- 353) führt eine steigende CO₂-Konzentration zu einer Verkleinerung der mittleren Korngröße. Einen gegenteiligen Einfluss der CO₂-Konzentration auf die mittlere Korngröße beschreiben Bo Feng et al., Materials Science and Engineering A 445- 446 (2007) 170- 179 "Effect of various factors on the particle size of calcium carbonate formed in a precipitation process".

[0022] Die Konzentration der Kalkmilch ist ein weiterer Parameter, der die mittlere Korngröße beeinflusst (Kralj et Brecivic aus Croatica Chimica Acta, 80 (3-4) 467- 484 (2007) "On Calcium Carbonates from fundamental research to application"). Höhere Feststoffgehalte in der Kalkmilch führen in der Regel zu gröberen Partikeln, geringere Feststoffgehalte sollen zu feineren Partikeln führen.

[0023] Es ist ferner bekannt, dass bei kontinuierlichem Betrieb einer PCC-Anlage aragonitische Kristalle allmählich größer werden.

[0024] Pust (aus Dissertation "Die Herstellung von gefälltem Calciumcarbonat - PCC" RWTH Aachen, 1992) beschreibt den Einfluss der Löschparameter bei der Herstellung von Branntkalk auf die Größe der später während der Carboxylierung entstehenden Kristalle.

[0025] EP 1 712 597 A1 beschreibt den Einfluss der Zugabe diverser Additive, wie Zn-Salze, Mg-Salze, und kationischer und anionische Dispergierungsmittel auf die Korngrößenverteilung.

[0026] Es bestand somit ein anhaltender Bedarf nach systematischen Lösungsansätzen, die es ermöglichen mit einer gegebenen PCC-Anlage präzipitiertes Calciumcarbonat einer definierten Korngröße und definierter Korngrößenverteilung herzustellen. Die geschilderten Limitierungen des Standes der Technik ließen sich mit Hilfe eines neu entwickelten Verfahrens zur Herstellung von s-PCC durch Einleiten von Kohlendioxid in Kalkmilch in einer PCC-Anlage beheben. Das Verfahren umfasst die folgenden Schritte:

a) Erfassen aller Parameter der PCC-Anlage, die im Betrieb der PCC-Anlage einen wesentlichen Beitrag

auf den spezifischen molaren Energieeintrag liefern, wobei der spezifische molare Energieeintrag dem Energieeintrag des Gesamtsystems entspricht, der erforderlich ist, um ein Mol CO₂ von Beginn der Reaktion bis zu einem Umsetzungsgrad von 90% der batchweise verlaufenden Carboxylierungsreaktion einzutragen;

b) Festlegen der mittleren Korngröße D_{4,3} in Abhängigkeit vom spezifischen molaren Energieeintrag;

c) Festlegen des $\frac{D_{4,3}}{D_{90}}$ mal 100 -Verhältnisses in Abhängigkeit von zumindest einem der folgenden Parameter: CO₂-Konzentration während der Reaktion, Temperatur der Kalkmilch, Füllstand im Reaktor der PCC-Anlage, und Drehzahl eines Begasungsrührers der PCC-Anlage; und

d) Einleiten von Kohlendioxid in die Kalkmilch unter Maßgabe der in den Schritten b) und c) bestimmten Vorgaben.

[0027] Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten, die Breite oder Enge der Korngrößenverteilung zu beschreiben. Vorliegend erfolgt die Charakterisierung über das im Bereich von Partikelgütern, wie PCC, häufig verwendete Verhältnis von $\frac{D_{4,3}}{D_{90}}$ mal 100. D₉₀ bedeutet dabei, dass 90% der Partikel volumengewichtet kleiner als der zugewiesene Wert sind.

[0028] Die mittlere Korngröße D_{4,3} ist der arithmetische Mittelwert einer Verteilung über alle Partikel. Eine sehr enge Korngrößenverteilung ist zum Beispiel gegeben, wenn der D_{4,3} bei 3,1 und der zugehörige D₉₀ bei 5,0 µm liegt. Für das $\frac{D_{4,3}}{D_{90}}$ mal 100 -Verhältnis resultiert dann der Zahlenwert 62. Die Angaben gelten für die Ausbildung der sogenannten Primärpartikel des PCC-Prozesses. Agglomerationen zu einem späteren Zeitpunkt bleiben unberücksichtigt.

[0029] Die Größenbestimmung kann mit einem Laserbeugungs-Partikelgrößenmessgerät erfolgen. Alle Werte beziehen sich auf ein dispergiertes Produkt, um Agglomeration möglichst auszuschließen. Vorliegend wurden alle Messungen entweder mit einem Partikelgrößenanalysator der Firma Malvern (Gerätebezeichnung Malvern 3000) oder der Firma Quantachrome (Gerätebezeichnung Cilas 1064 L) durchgeführt. Beide Messgeräte sind in der Papierindustrie sehr gebräuchlich und liefern stets sehr ähnliche Werte.

[0030] Dem neu entwickelten Verfahren liegt nun unter anderem die Erkenntnis zugrunde, dass der spezifische molare Energieeintrag der maßgebende steuernde Parameter für die Korngröße ist. Dieser Wert beschreibt die Summe des spezifischen Energieeintrages des Gesamtsystems, der erforderlich ist, um ein Mol CO₂ im maßgeblichen Teil der Reaktion von etwa Null bis 90%

der batchweise verlaufenden Carboxylierungsreaktion einzutragen. Der Energieeintrag ist unabhängig davon, aus welcher Quelle er stammt, zu erfassen. Bei einer herkömmlichen PCC-Anlage werden insbesondere Beiträge aus der anliegenden CO_2 -Konzentration des Gases, des volumetrischen spezifischen Gasdurchsatzes, des Füllstandes des Reaktors, der Umdrehungszahl der frequenzgesteuerten Begasungsturbine beziehungsweise des Rührorganes, der Leistungsabgabe eines vorgeschalteten Gebläses, sofern eines vorhanden ist, bei der Bestimmung des spezifische Energieeintrags zu berücksichtigen sein.

[0031] Im Schritt a) des Verfahrens werden demnach die einzelnen Einflussgrößen einer PCC-Anlage erfasst, die einen nennenswerten Beitrag zum spezifischen molaren Energieeintrag liefern. Es hat sich gezeigt, dass der kumulierte Beitrag all dieser Einflussgrößen auf den spezifischen molaren Energieeintrag in direktem Zusammenhang mit der zu erzielenden Korngröße steht.

[0032] Im Schritt b) wird daher dieser Zusammenhang für die in Frage stehende PCC-Anlage ermittelt. Grundsätzlich wurde festgestellt, dass die Korngröße mit zunehmendem spezifischen molaren Energieeintrag abnimmt. Vorzugsweise wird im Schritt b) dazu ein linearer Zusammenhang zwischen der mittleren Korngröße $D_{4,3}$ und dem spezifischen molaren Energieeintrag des Gesamtsystems ermittelt. Zur konkreten Bestimmung des Zusammenhangs zwischen dem spezifischen molaren Energieeintrag und der Korngröße an einer PCC-Anlage werden in der Praxis beispielsweise eine Anzahl von Testeinstellungen mit vorgegebenem spezifischen molaren Energieeintrag gefahren und anschließend die Korngrößen bestimmt. Beide Werte werden gegeneinander aufgetragen und über ein graphisches Auswerteverfahren eine zugehörige lineare Funktion bestimmt. Für eine gewünschte Korngröße kann nun mit Hilfe der Funktion der notwendige Energieeintrag ermittelt werden. Anschließend werden die Einflussgrößen entsprechend angepasst, um diesen Energieeintrag darzustellen.

[0033] Es wurde demnach überraschenderweise gefunden, dass ausschließlich der spezifische Energieeintrag des Stoffeintragungssystems den entscheidenden Parameter für die Korngröße der entstehenden Kristalle darstellt. Er kann aus beliebigen Kombinationen der Begasungsparameter mit der anliegenden CO_2 -Konzentration so eingestellt werden kann, dass der Zielwert für die gewünschte Korngröße gebildet wird. Es ist somit erstmalig möglich, mit den Grundkenntnissen über die Kennwerte der Begasungseinrichtung gezielt Vorgaben für die Korngröße der PCC-Kristalle zu machen.

[0034] Das Verhältnis $\frac{D_{4,3}}{D_{90}} \text{ mal } 100$ liegt bei herkömmlich hergestellten Partikelgrößen im Bereich von etwa $2,8 \mu\text{m}$ und größer bei maximal 55 und ist in der Regel zahlenmäßig zumeist deutlich kleiner. Dies ist zurückzuführen auf spinodale Entmischungsvorgänge während der Carboxylierung, die dazu führen, dass stän-

dig kleinere Zonen mit gegenüber dem Durchschnittswert höherer beziehungsweise niedrigerer Übersättigung auftreten. In der Folge bilden sich einerseits neue kleinere Keime, andererseits wachsen bereits vorhandene Kristalle weiter zu größeren Kristallen auf.

[0035] Erst im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde nun experimentell ermittelt, welche Einflussfaktoren aus der Fülle nahezu unendlicher Möglichkeiten für die Korngrößenverteilung tatsächlich bedeutsam und bei der Festlegung des jeweils gewünschten Wertes für das $\frac{D_{4,3}}{D_{90}} \text{ mal } 100$ Verhältnis zu berücksichtigen sind. Ermittelt wurden die folgenden Parameter: CO_2 -Konzentration während der Reaktion, Temperatur der Kalkmilch, Füllstand im Reaktor der PCC-Anlage, und Drehzahl eines Begasungsrührers der PCC-Anlage (Schritt c) des Verfahrens). Die vier Maßnahmen können einzeln oder in beliebiger Kombination angewendet werden und bewirken bei sinnfälliger Berücksichtigung eine Verkleinerung der Korngrößenverteilung.

[0036] Insbesondere ist bevorzugt, wenn im Schritt c) zu Beginn der Reaktion die CO_2 -Konzentration dem 0,5 bis 0,8-fachem, insbesondere 0,6 bis 0,7-fachem der CO_2 -Konzentration am Ende der Reaktion entspricht und die CO_2 -Konzentration kontinuierlich oder stufenweise erhöht wird. Wenn also, was fast immer der Fall ist, ein fester Wert für die CO_2 -Konzentration der Quelle bekannt ist (z.B. bei Kraftwerken zwischen 10 bis 11 %, bei Brennöfen zur Herstellung von Branntkalk etwa 22 bis 26 %, bei Biogasanlagen zwischen etwa 35 und 55 %, oder bei synthetischen Gasen etwa 98 %), wird die Startkonzentration auf einen Wert, der um 20 bis 50 %, insbesondere 30 bis 40 % kleiner ist als die CO_2 -Konzentration der Quelle, gemindert und kontinuierlich oder stufenweise bis zum Ende der Reaktion auf die maximal mögliche Konzentration angehoben. Dies kann auf einfachste Weise durch Verdünnen mit Luft geschehen. Es wurde überraschend gefunden, dass die Maßnahme das Verhältnis des Wertes für $\frac{D_{4,3}}{D_{90}} \text{ mal } 100$ vergrößert, insbesondere auf 59 oder mehr.

[0037] Ferner ist bevorzugt, wenn im Schritt c) zu Beginn der Reaktion eine Temperatur vorgegeben wird, bei der das PCC in der jeweils gewünschten Morphologie anfällt, und diese Temperatur über die Reaktion konstant gehalten wird oder bis zum Ende der Reaktion kontinuierlich oder stufenweise um bis zu 15°C , insbesondere 10°C abgesenkt wird. Als Starttemperatur wird demnach die Temperatur vorgegeben, bei der sich die gewünschte Morphologie maßgeblich bilden kann. Im Falle von s-PCC liegt die Starttemperatur im Bereich von 25 bis 45°C . Herkömmlich wird zwar eine bestimmte Starttemperatur ebenfalls vorgegeben, jedoch wird die Temperatur nachfolgend nicht geregelt und bedingt durch die Exothermie der Reaktion ist ein Temperaturanstieg die Folge. Demgegenüber wird erfindungsgemäß die Temperatur kon-

stant gehalten beziehungsweise stufenweise oder kontinuierlich um bis 15°C abgesenkt. Es wurde überraschend gefunden, dass diese Maßnahme den Wert für $\frac{D_{4,3}}{D_{90}}$ *mal 100* vergrößert, insbesondere auf 59 oder mehr.

[0038] Weiterhin ist bevorzugt, wenn im Schritt c) zu Beginn der Reaktion ein Füllstand der Kalkmilch 50 % bis 80 %, insbesondere 50 % bis 70 % des Arbeitsvolumens des Reaktors beträgt und nach einer Keimbildungsphase kontinuierlich oder stufenweise Kalkmilch bis zum Ende der Reaktion zugeführt wird. Der Reaktor wird also zu Beginn der Reaktion lediglich zu 50 % bis 80 % seines Arbeitsvolumens mit Kalkmilch der verlangten Stärke befüllt. Frühestens nach Ablauf der sogenannten Keimbildungsphase, im praktischen Betrieb für alle Morphologien ist dies nach etwa 20 Minuten der Fall, wird stufenweise oder kontinuierlich weiterhin Kalkmilch zudosiert und zwar möglichst gleichmäßig über die gesamte T90 Laufzeit verteilt, bis der Reaktor sein nominales Arbeitsvolumen erreicht hat. Nach Ablauf der T90 Zeit, also der maßgeblichen Reaktionszeit, in welcher 90 % des gesamten Umsatzes abgeschlossen sind, wird nicht mehr nachgefüllt. Es wurde überraschend gefunden, dass die Maßnahme den Wert für $\frac{D_{4,3}}{D_{90}}$ *mal 100* vergrößert, insbesondere auf 59 oder mehr.

[0039] Schließlich ist bevorzugt, wenn im Schritt c) zu Beginn der Reaktion die Drehzahl des Begasungsrührers dem 0,5 bis 0,9fachen, insbesondere 0,8 bis 0,9fachen der Drehzahl am Ende der Reaktion entspricht und die Drehzahl kontinuierlich oder stufenweise auf den Endwert erhöht wird, wenn mehr als 90 % Umsatz der Reaktion erreicht wird. Der Reaktor wird demnach gestartet mit der vorausberechneten Drehzahl, die so gewählt wurde, dass noch ein Steigerungspotential von etwa 10 bis 50 % möglich ist. Nach Ablauf der Keimbildungsphase, spätestens aber nach Ablauf der T 90 Zeit, wird die Drehzahl des Begasungsrührers kontinuierlich oder stufenweise um die fehlenden 10 bis 50 % bis zum Ende der Reaktion angehoben. Es wurde überraschend gefunden, dass die Maßnahme den Wert für $\frac{D_{4,3}}{D_{90}}$ *mal 100* vergrößert, insbesondere auf 59 oder mehr. Das nach dem Verfahren erhältliche s-PCC weist eine besondere Kombination aus Korngröße D4,3 und dem Verhältnis $\frac{D_{4,3}}{D_{90}}$ *mal 100* auf. Die Eigenschaften lassen sich mit bisher bekannten PCC-Verfahren nicht erreichen.

[0040] Weitere bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung lassen sich den Ansprüchen sowie der nachfolgenden Beschreibung entnehmen.

Kurzbeschreibung der Figuren

[0041] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen und dazugehöriger Zeichnungen

näher erläutert. Die Figuren zeigen:

- Fig. 1 eine schematische Darstellung einer PCC-Anlage;
- Fig. 2 die Ergebnisse von Batch-Carboxylierungen im Pilotreaktor für s-PCC, wobei D4,3 als Funktion des spezifischen Energieeintrages aufgetragen ist;
- Fig. 3 die Ergebnisse von Batch-Carboxylierungen im Technikumsreaktor für s-PCC, wobei D4,3 als Funktion des spezifischen Energieeintrages aufgetragen ist;
- Fig. 4 die Teilchengrößenverteilung einer erfindungsgemäßen s-PCC Probe und zweier Vergleichsproben; und
- Fig. 5 - 10 vergleichende Messergebnisse für Papierproben mit verschiedenen Füllgraden an erfindungsgemäßem s-PCC und konventionellem s-PCC und GCC jeweils für das spezifische Volumen, die Steife, die Opazität, die Weiße, die Reißlänge und die Dicke der Papierproben.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0042] Figur 1 illustriert - stark schematisiert - den grundsätzlichen Aufbau einer PCC-Anlage 10, die zur Durchführung eines PCC-Verfahrens genutzt werden kann: Das Verfahren liefert s-PCC mit einer Korngrößenverteilung, bei der für den Wert $\frac{D_{4,3}}{D_{90}}$ *mal 100* ein Zahlenwert von ≥ 59 resultiert bei einer mittleren Korngröße D4,3 im Bereich von 1,5 bis 5,0 μm . Die PCC-Anlage 10 umfasst einen Batch-Reaktor 20, in dem eine wässrige Suspension aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (sogenannte Kalkmilch) vorgelegt wird und in dem unter Eintrag von CO_2 nachfolgend s-PCC gebildet wird. Die Kalkmilch wird über eine Vorlage 30 zugeführt. Das CO_2 wird hier über ein geeignetes Belüftungssystem 40, das in diesem Beispiel einen Begasungsrührer 42 umfasst, als Gas in die Kalkmilch eingetragen. Ein weiteres Rührwerk 50 kann vorgesehen sein. Der Reaktor 20 ist temperierbar. Die PCC-Anlage 10 beinhaltet hier nicht näher dargestellte sensorische Mittel zur Überwachung des Füllstands des Reaktors 20 und Erfassung der Temperatur der Kalkmilch. Ferner können sensorische Mittel vorgesehen sein, mit denen direkt oder indirekt auf eine CO_2 -Konzentration in der Kalkmilch geschlossen werden kann.

[0043] Dem Verfahren liegt nun unter anderem die Erkenntnis zugrunde, dass der spezifische molare Energieeintrag der maßgebende steuernde Parameter für die Korngröße ist. Dementsprechend sind alle Parameter der PCC-Anlage 10, die im Betrieb derselben einen we-

sentlichen Beitrag auf den spezifischen molaren Energieeintrag liefern, zu erfassen. Der spezifische molare Energieeintrag entspricht dabei dem Energieeintrag des Gesamtsystems, der erforderlich ist, um ein Mol CO₂ von Beginn der Reaktion bis zu einem Umsetzungsgrad von 90 % der batchweise verlaufenden Carboxylierungsreaktion einzutragen.

[0044] Wie allgemein geläufig ist, verläuft die Bildung von Calciumcarbonat aus Calciumhydroxid und CO₂ im Hauptteil der Reaktion näherungsweise linear. Ab einem Wert von circa 90 bis 95 % der Gesamtreaktion fallen pH-Wert und der Leitfähigkeitswert stark ab und die CO₂-Ausbeute nimmt ebenfalls stark ab. Als maßgebliche Reaktionszeit wird daher der Durchschnittswert der CO₂-Ausbeute in den ersten 90 % der Gesamtreaktionszeit herangezogen.

[0045] Gebräuchlich für die Bemessung der spezifischen Begasungsrate ist der sogenannte vvm Wert der folgendes bedeutet: Volumeneinheit Gas pro Volumeneinheit Reaktorinhalt pro Zeiteinheit. In der industriellen Praxis und bei einem typischen Reaktorinhalt von 10 m³ sind beispielweise Begasungsraten von etwa 0,25 vvm bis 5 vvm üblich, was umgerechnet bedeutet, dass der Reaktor mit möglichen Begasungsraten von 150 Nm³ pro h bis zu etwa 3000 Nm³ pro h begast wird. Kleinere Werte werden als unwirtschaftlich angesehen, größere Werte sind technisch nicht möglich wegen der ansteigenden Gefahr des Durchschlagens der Begasungsluft im Reaktor. Durchschlagen bedeutet, dass die Gasblasen bei Überschreiten der zulässigen Begasungsrate schlagartig koaleszieren und damit kein nennenswerter Stoffübergang mehr möglich ist.

[0046] Zumeist verfügen PCC-Anlagen über komplexe Anordnungen zur Begasung des Reaktors, die einen möglichst gleichmäßigen CO₂-Eintrag über die Höhe und den Querschnitt des Reaktors bei möglichst geringem Energieverbrauch erlauben. Aus der Summe des Energieverbrauches der im Reaktor befindlichen, mit Motor kraft betriebenen Rührorgane beziehungsweise Begasungsturbinen und der gegebenenfalls den Vordruck liefernden Gebläsestation saldiert sich im Wesentlichen der stündliche Energieverbrauch des Gesamtsystems. Üblich sind Kennzahlen für den Energieverbrauch bezogen auf die Masse an hergestelltem PCC im Bereich von etwa 60 kWh bis 250 kWh pro Tonne hergestelltem PCC und zwar in Abhängigkeit der Charakteristika der Begasungseinrichtung und der vorgegebenen CO₂-Konzentration. Der Anlagenbetreiber kennt diesen Energieverbrauch im Allgemeinen sehr genau. Zur Vereinfachung kann von der insgesamt verbrauchten Energie ausgegangen werden, die sich proportional zur tatsächlich eingetragenen Energie verhält.

[0047] Im Folgenden wird an einem Beispiel die Berechnung des spezifischen molaren Energieantrags veranschaulicht.

Berechnungsbeispiel

[0048] Folgender Datensatz einer Carboxylierung ist gegeben, wobei das Ziel die Gewinnung von s-PCC ist:

Herstellung einer reaktiven Kalkmilch mit 11 % Trockengewichtsanteil an Calciumhydroxid und mit der Dichte 1.065 kg pro m³, somit enthaltend 15,8 kmol Calciumhydroxid in 10 m³. Die Viskosität der Kalkmilch beträgt etwa 50 mps.

[0049] Der Reaktor wird mit 10 m³ dieser Kalkmilch befüllt.

[0050] Die konstante Begasungsrate beträgt 2.000 Nm³/h, was einem vvm Wert von 3,33 entspricht.

[0051] Die CO₂-Konzentration beträgt 26%.

[0052] Der durchschnittliche Ausnutzungsgrad des CO₂ beträgt 90 %. Die maßgebliche 90 % Zeit der Carboxylierung (T90 Zeit) beträgt 46 min.

[0053] Der gemessene Kraftbedarf einer Turbine beträgt 130 kW.

[0054] Die Stromaufnahme eines vorgeschalteten Gebläses beträgt 40 kW.

[0055] Die Gaseintrittstemperatur wird mittels Kühlung auf 40°C eingestellt.

[0056] Die Starttemperatur im Reaktor (Kalkmilch) beträgt 38°C. Nach Ablauf von 90 % der Carboxylierung beträgt die Temperatur im Reaktor 72°C.

[0057] In den 41 min der Reaktion wurden demnach 90 % der vorgelegten Kalkmilch umgesetzt zu s-PCC. Dies entspricht einer Bildung von 14,3 kmol oder 1.430 kg s-PCC. Für die restlichen 10 % an noch nicht umgesetzter Kalkmilch wird eine längere Reaktionszeit benötigt, da die spezifische Umsatzrate bekanntlich am Ende des Batchzyklus abfällt.

[0058] Der gesamte Energieverbrauch für die T90 Zeit beträgt 117 kWh.

[0059] Eingetragen wurden in diesem Zeitraum 14,3 kmol CO₂. Der spezifische Energieeintrag (ε) pro Mol

CO₂ beträgt $\frac{117 \text{ kWh}}{14,3 \text{ Mol CO}_2} = 8,2 \text{ Wh/Mol CO}_2$ Der

Einfluss der einzelnen Größen auf den spezifischen molaren Energieeintrag ist grundsätzlich bekannt oder kann in einfacher Weise durch den Fachmann an einer gegebenen PCC-Anlage bestimmt werden. So kann beispielsweise für eine Anlage der Füllstand des Reaktors gegen den Gesamtleistungseintrag (Summe aus Gebläse, Begasungseinheit, Rührer, etc.) aufgetragen werden. Ebenso lässt sich die Abhängigkeit der Gasausnutzung von der anliegenden CO₂-Konzentration, der Drehzahl des Begasungsrührers, des relativen Gaseintrags, etc. erfassen und auswerten.

[0060] Die Figuren 2 und 3 zeigen die Ergebnisse aus Versuchsreihen, die mit einem Pilotreaktor beziehungsweise technischem Reaktor durchgeführt wurden. Aufgetragen ist jeweils die charakteristische mittlere Korngröße D_{4,3} gegen den spezifischen Energieeintrag pro

Mol eingetragenen CO₂ im maßgeblichen Teil der Batch-Reaktion 0 bis 90 %. Die charakteristische Partikelgröße D_{4,3} wurde jeweils mit einem Laserbeugungs-Partikelgrößenmessgerät Mastersizer der Firma Malvern bestimmt.

[0061] In einer Versuchsreihe wurden skalenoeidrische Kristalle (s-PCC) mit einer Korngröße D_{4,3} im Bereich von ca. 1,1 µm bis 3,0 µm im Pilotreaktor (Figur 2) und technischem Reaktor (Figur 3) hergestellt. Zur Anpassung des Energieeintrags wurde in den einzelnen Versuchen unter anderem die CO₂-Konzentration, der Füllstand, die Gasmenge sowie die Drehzahl und der Vordruck der Begasungsturbine einzeln oder auch in Kombination variiert.

[0062] Beispielhaft ist nachfolgend ein Datensatz für den Pilotreaktor angegeben.

Beispiel 1 - Herstellung s-PCC im Pilotreaktor

[0063] Es wurde folgender Datensatz zu Grunde gelegt:

Kalkmilch 11,3 Gewichtsprozent

Füllstand Reaktor: 9 l

Drehzahl Begasungsturbine: 35 Hz

vvm : 0,5 (0,27 Nm³/h)

CO₂-Konzentration: 30 %

Reaktionsdauer T 90: 281 min

Gasausnutzungsgrad: 81 %

CO₂-Eintrag in der Zeit T 90 : 12,8 Mol

Gesamtenergieeintrag in der Zeit T 90: 536 Wh

Spezifischer Energieeintrag pro Mol CO₂: 42 Wh pro mol CO₂

Es wurde s-PCC erzeugt mit einem D_{4,3} von 2,83 µm.

[0064] Es ist zu erkennen, dass es eine direkte Abhängigkeit zwischen dem molaren Energieeintrag pro Mol eingetragenen CO₂ und der resultierenden charakteristischen Korngröße D_{4,3} gibt. Je größer der auf ein Mol CO₂ eingetragene Energiebetrag ist, desto kleiner werden die Kristalle und umgekehrt. Überraschenderweise kann man also auch bei geringeren CO₂-Konzentrationen durch Kombination entsprechender Parameter - zum Beispiel der Begasung, des Füllstandes und der Drehzahl der Begasungseinrichtung - kleinere Partikel erzeugen, wenn nur entsprechende Parameter so zusammengestellt werden, dass der zugehörige resultierende

spezifische Energieeintrag dargestellt werden kann.

[0065] Die beiden nachfolgenden Beispiele 2 und 3 zeigen exemplarisch s-PCC Chargen mit einem sehr großen Wert für $\frac{D_{4,3}}{D_{90}}$ mal 100, der durch gezielte Variation der Versuchsbedingungen erreicht wurde.

Beispiel 2 - Herstellung von s-PCC

[0066] Es wurde folgender Datensatz zu Grunde gelegt:

Kalkmilch 11,3 Gewichtsprozent

Füllstand Reaktor: zu Beginn der Carboxylierung: 220 l, nach 20 min 280 l, nach 40 min 240 l bis zum Ende der Reaktion

Drehzahl Begasungsturbine: zu Beginn der Carboxylierung 38 Hz, nach 20 min 40 Hz, nach 40 min 45 Hz bis zum Ende der Reaktion

Temperatur: 45°C, konstant (Wärmeabfuhr über innenliegenden Kühler)

CO₂-Konzentration: 45 % (Biogas), konstant

vvm : 1,5 pro min, konstant

Spezifischer Energieeintrag pro Mol CO₂ unmittelbar zu Beginn der Reaktion: 7 Wh pro mol CO₂

[0067] Es wurde s-PCC erzeugt mit einem charakteristischen D_{4,3} von 3,0 µm und einem Wert für $\frac{D_{4,3}}{D_{90}}$ mal 100 von größer als 62.

Beispiel 3 - Herstellung von s-PCC

[0068] Es wurde folgender Datensatz zu Grunde gelegt:

Kalkmilch 11,3 Gewichtsprozent

Füllstand Reaktor: zu Beginn der Carboxylierung: 220 l, nach 20 min 280 l, nach 40 min 240 l bis zum Ende der Reaktion

Drehzahl Begasungsturbine: zu Beginn der Carboxylierung 38 Hz, nach 20 min 40 Hz, nach 40 min 45 Hz bis zum Ende der Reaktion

Temperatur: zu Beginn der Carboxylierung 45°C, nach 20 min 43°C, nach 40 min 41 °C bis zum Ende der Reaktion (Wärmeabfuhr über innenliegenden Kühler)

CO₂-Konzentration: zu Beginn der Carboxylierung 35 %, nach 40 min 45 %

vvm : 1,5 pro min, konstant

Spezifischer Energieeintrag pro Mol CO₂ unmittelbar zu Beginn der Reaktion: 8 Wh pro mol CO₂

[0069] Es wurde s-PCC erzeugt mit einem charakteristischen D_{4,3} von 2,9 µm und mit einem Wert für $\frac{D_{4,3}}{D_{90}}$ mal 100 von größer als 61.

Beispiel 4 - Herstellen von Papierproben

[0070] Im Allgemeinen werden Füllstoffe für die Papierherstellung hinsichtlich ihres mengenmäßigen Einsatzes nach einer Reihe von Kriterien beurteilt. Diese umfassen verarbeitungstechnische Merkmale wie Leimung, Retention, Abrasivität, Festigkeit, Steife, weiterhin anwendungstechnische Merkmale wie Bedruckbarkeit, Porosität, Rauigkeit, Oberflächenenergie, und schließlich optische Eigenschaften wie Opazität, Weißgrad, Lichtstreuung. In der Regel findet eine Grundbeurteilung nach vier Kriterien statt: Dicke in µm, spezifisches Volumen in g/m³, Opazität und Steifigkeit. Wenn diese Grundkriterien für das jeweilige Papier erfüllt sind, lassen sich in aller Regel die weiteren Eigenschaften korrigierend nachstellen. Ein Füllstoff ist besonders geeignet, wenn er die Grundkriterien auch bei hohem Füllgrad erfüllt.

[0071] Es wurden Standardausgangsmaterial Papierproben mit verschiedenen Füllstoffen und Füllgraden von jeweils 15 %, 20 % und 24 % Asche hergestellt. Diese Papiere wurden dann einheitlich als "100 % Asche" bezeichnet. Zusätzlich wurden diese Papiere aufgefüllt mit weiterem PCC bis Werte für den Aschegehalt von 135 % Asche und 175% Asche resultierten.

[0072] Proben A-1 bis A-3: bezeichnen nach dem obigen Verfahren erhaltenes s-PCC (= Erf. PCC) mit einem Wert für $\frac{D_{4,3}}{D_{90}}$ mal 100 von 59,3 und einer mittleren Korngröße D_{4,3} von 2,9 µm.

[0073] Proben B-1 bis B-3: bezeichnen kommerziell erhältliches s-PCC (= HW PCC) mit einem Wert für $\frac{D_{4,3}}{D_{90}}$ mal 100 von 55,75 und einer mittleren Korngröße D_{4,3} von 2,8 µm.

[0074] Proben C-1 bis C-3: bezeichnen gemahlene Carbonate (GCC) (= HW GCC) mit einem Wert für $\frac{D_{4,3}}{D_{90}}$ mal 100 von 53 und einer mittleren Korngröße von 1,8 µm. GCC mit größeren Werten für den D_{4,3} als etwa 1,8 µm werden papiertechnisch wegen der unerwünschten hohen Abrasivität nicht eingesetzt.

[0075] Die Teilchengrößenverteilung der Proben wurde wie weiter oben angegeben bestimmt und lässt sich

der Figur 4 entnehmen. Auf der x-Achse ist die Größenverteilung in µm logarithmisch aufgetragen und die y-Achse zeigt die Verteilung in Prozent. Wie ersichtlich, zeigt das erfindungsgemäße s-PCC eine sehr enge Korngrößenverteilung (Erf. PCC; durchgezogene Linie) gegenüber GCC (HW GCC; gepunktete Linie) beziehungsweise kommerziellem PCC (HW PCC; gestrichelte Linie).

[0076] Die Papierproben wurden auf einem herkömmlichen branchenüblichen Blattbildner hergestellt, die experimentellen Versuchsbedingungen wurden gemäß einem Standarddatensatz vorgenommen.

[0077] Anschließend wurden für Papierproben mit verschiedenen Füllgraden an erfindungsgemäßigem s-PCC und kommerziellem s-PCC und GCC (Füllgrade 100% Asche, 135% Asche und 170% Asche) das spezifische Volumen (Figur 5), die Steife (Figur 6), die Opazität (Figur 7), die Weiße (Figur 8), die Reißlänge (Figur 9) und die Dicke (Figur 10). Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Figuren 5 bis 10 dargestellt.

[0078] Wie ersichtlich, konnte das spezifische Volumen, die Opazität, die Reißlänge, die Weiße und die Steifigkeit gesteigert werden. Erwartungsgemäß steigt auch die Dicke des Papiers bei gleichem Flächengewicht.

[0079] Grundsätzlich ist bei allen Messungen zu beachten, dass Luftfeuchtigkeit und Temperatur einen erheblichen Einfluss auf die Messwerte haben. Deshalb finden die Messungen immer in Klimäräumen bei einem nach ISO-Normen festgelegten Normklima (23°C, 50 % Luftfeuchtigkeit) statt. Die Papierprobe wurde vor der Messung 24 Stunden in dem Raum gelagert, um sie zu akklimatisieren.

[0080] Der Grad der Lichtundurchlässigkeit des Papiers (Opazität) bezieht sich auf seine Fähigkeit, Licht nicht durchscheinen zu lassen. Papier ist lichtundurchlässig, wenn das einfallende Licht zurückgestreut oder im Papier absorbiert wird. Je höher die Streuung des Lichts, umso lichtundurchlässiger ist das Papier. Lichtundurchlässigkeit ist eine erwünschte Qualität, die das Durchscheinen des Druckes minimiert. Ein Blatt mit 100%iger Lichtundurchlässigkeit lässt überhaupt kein Licht durchscheinen und damit auch nicht den Druck, sofern die Druckfarbe nicht eindringt. Im Allgemeinen ist die Lichtundurchlässigkeit des Papiers umso geringer, je niedriger seine flächenbezogene Masse ist. Der Weißgrad und die Helligkeit des Füllstoffs, seine Kornstruktur und -größe, sein Brechungsindex und der Füllstoffgehalt sind Faktoren, die die Lichtundurchlässigkeit des Papiers bestimmen. Alle wichtigen papiertechnischen Eigenschaften konnten mit Einsatz des erfindungsgemäßen PCC trotz eines um fast 50% höheren Füllgrades erhalten oder gesteigert werden. Die Ergebnisse konnten auf einer Papiermaschine bestätigt werden.

Patentansprüche

1. Papier, enthaltend skaleonedrisches präzipitiertes Calciumcarbonat (s-PCC) mit einer Korngrößenverteilung, bei der $\frac{D_{4,3}}{D_{90}} \cdot 100 \geq 59$ ist und die mittlere Korngröße D 4,3 im Bereich von 1,5 bis 5,0 μm liegt. 5
2. Papier nach Anspruch 1, bei dem das Papier ein Flächengewicht von 20 bis 90 g/m^2 aufweist. 10
3. Papier nach Anspruch 1, bei dem das Papier ein Flächengewicht von 200 bis 500 g/m^2 aufweist. 15
4. Papier nach Anspruch 1, bei dem $\frac{D_{4,3}}{D_{90}} \cdot 100 \geq 60$ ist. 20
5. Papier nach Anspruch 1, bei dem das s-PPC eine mittlere Korngröße D 4,3 im Bereich von 2,0 bis 4,0 μm aufweist. 25
6. Papier nach Anspruch 1, bei dem ein Füllgrad von s-PCC im Papier im Bereich von 10 % bis 30 % Asche liegt. 30
7. Verwendung von skaleonedrischen präzipitierten Calciumcarbonat (s-PCC) mit einer Korngrößenverteilung, bei der $\frac{D_{4,3}}{D_{90}} \cdot 100 \geq 59$ ist und mit einer mittleren Korngröße D 4,3 im Bereich von 1,5 bis 5,0 μm als Füllstoff für Papier. 35

40

45

50

55

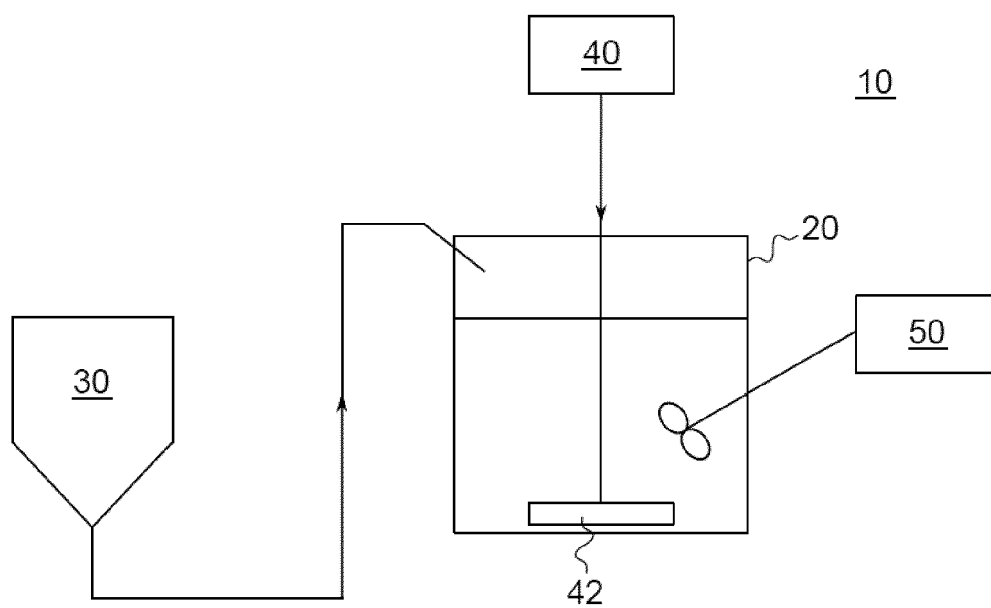


Fig. 1

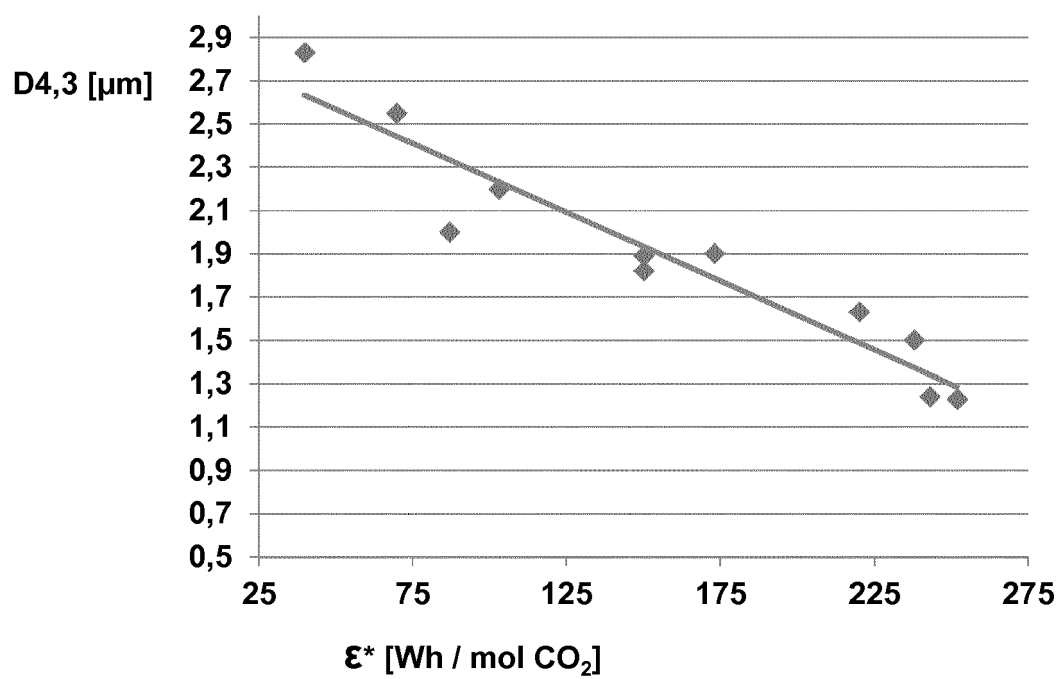


Fig. 2

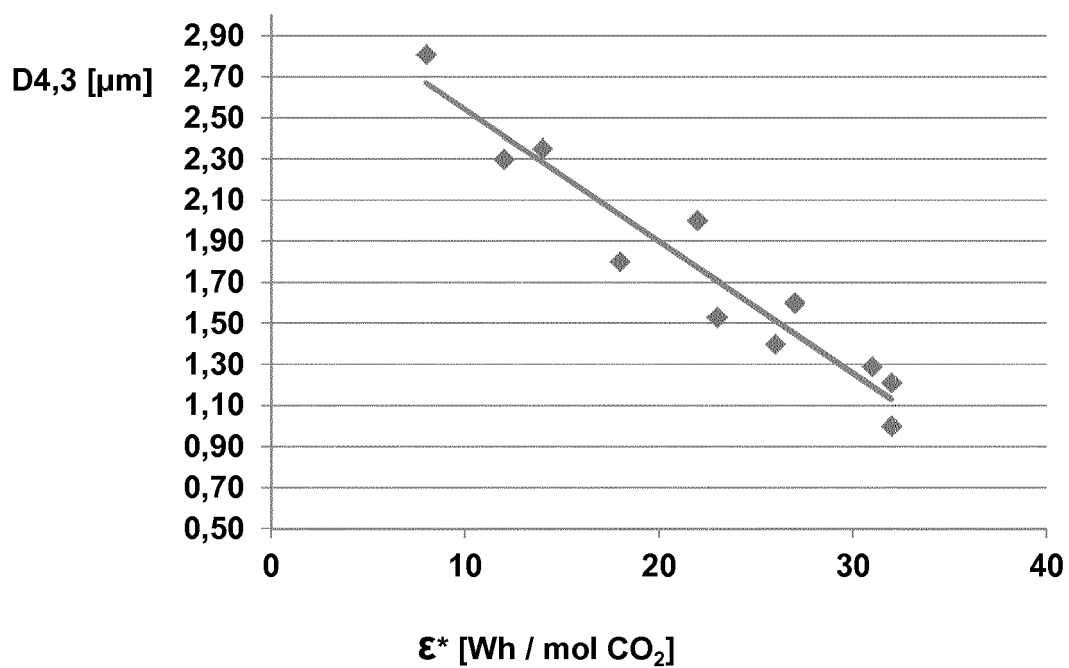


Fig. 3

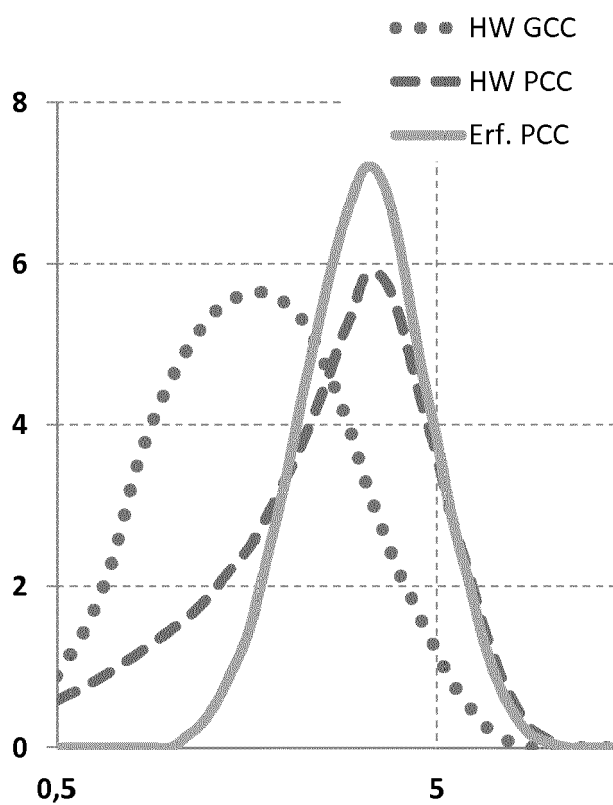


Fig. 4

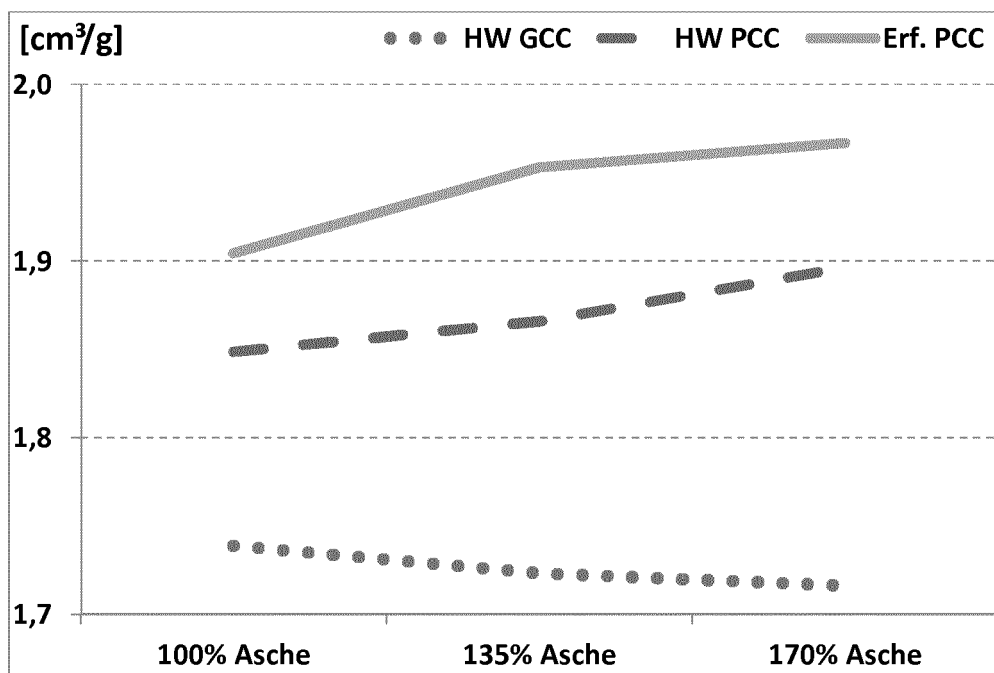


Fig. 5

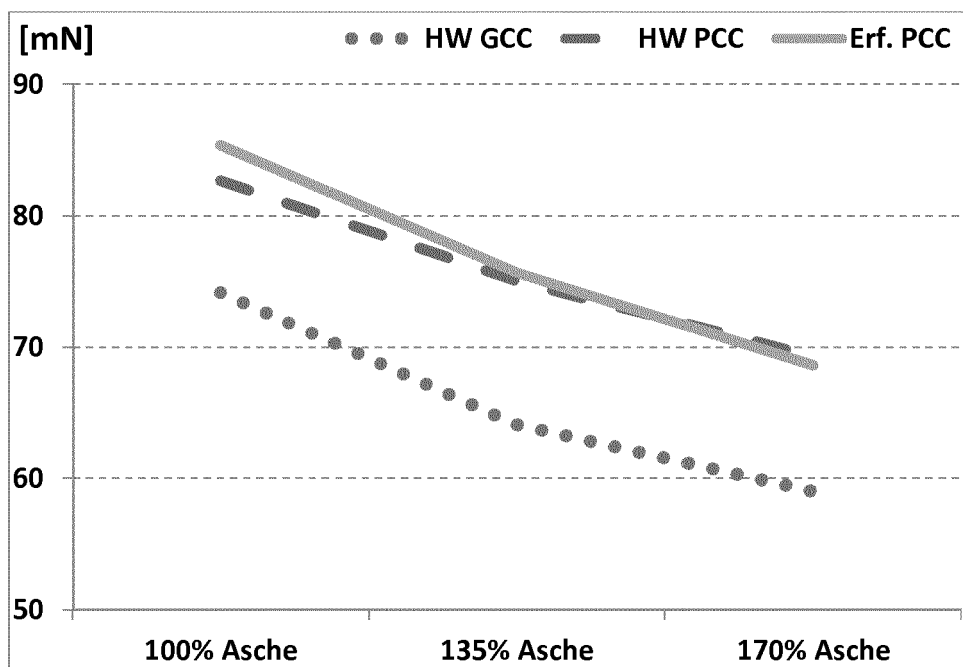


Fig. 6

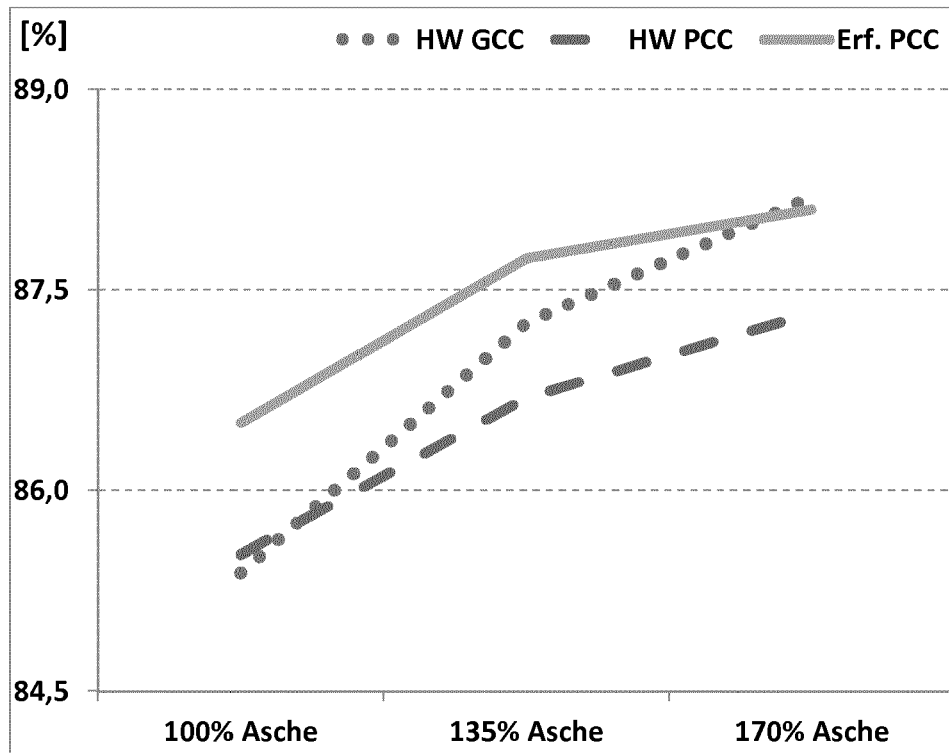


Fig. 7

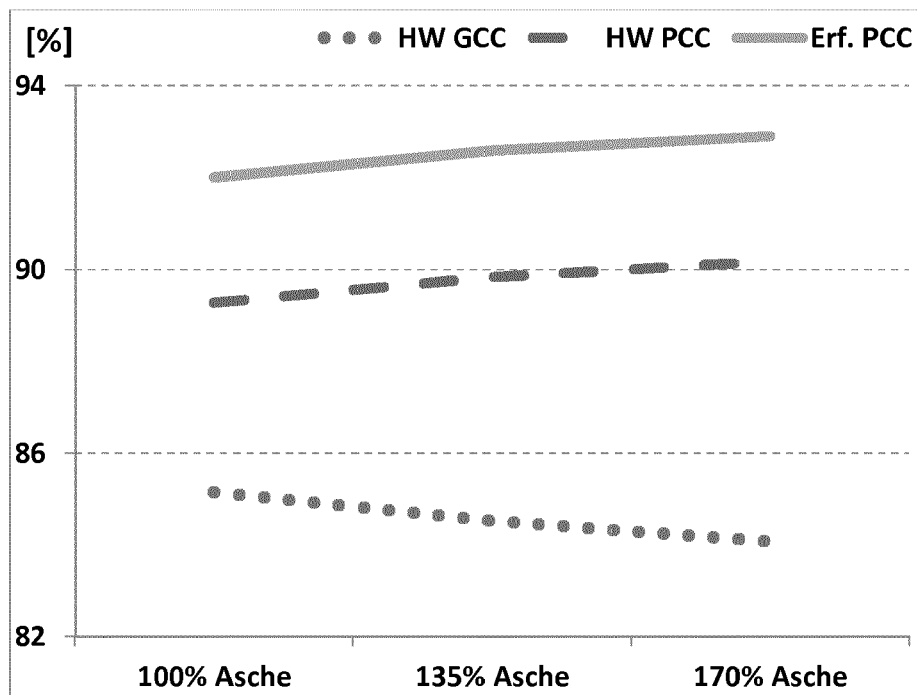


Fig. 8

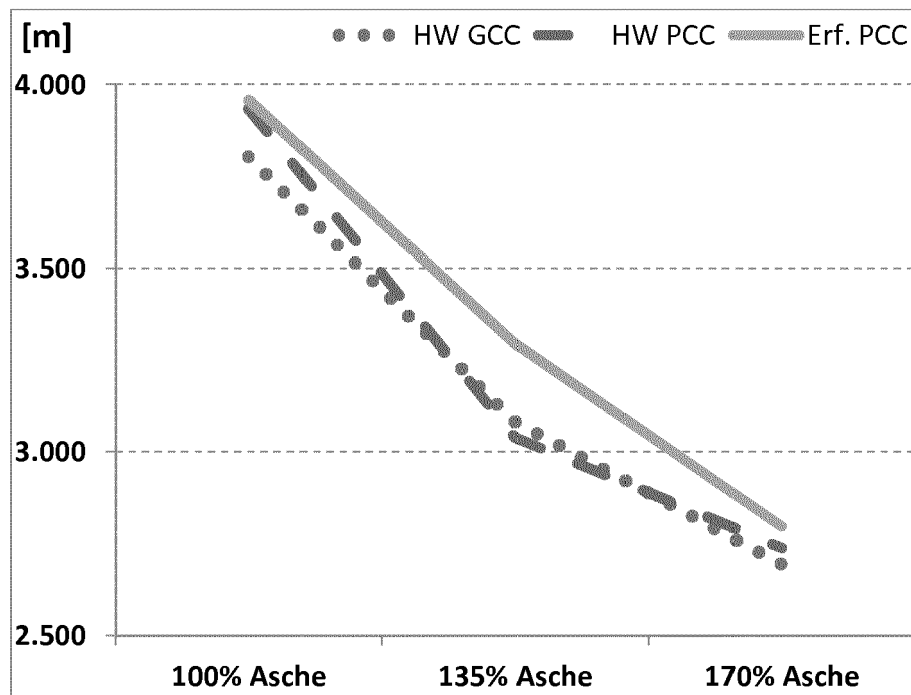


Fig. 9

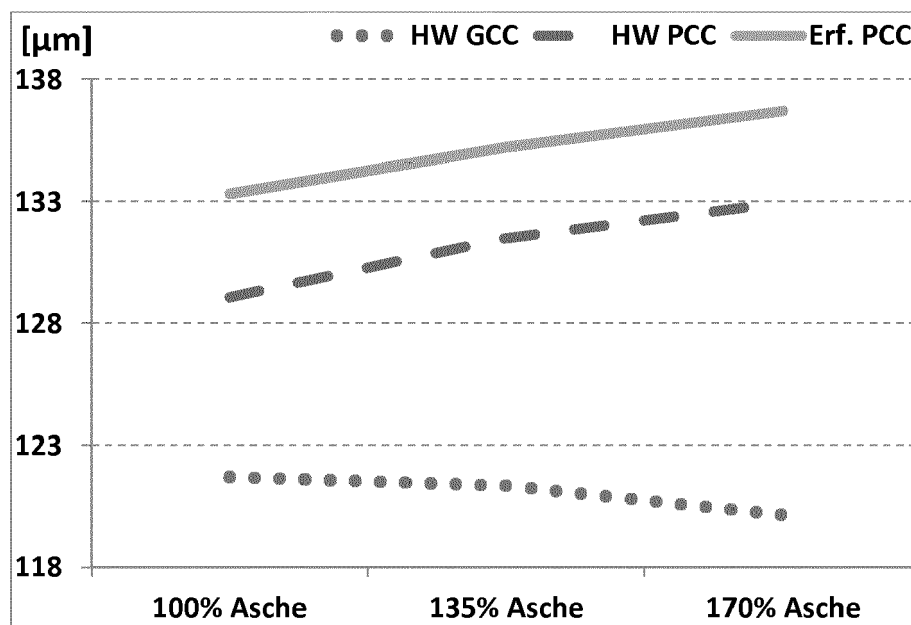


Fig. 10



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
 EP 16 17 2231

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	FENG ET AL: "Effect of various factors on the particle size of calcium carbonate formed in a precipitation process", MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A: STRUCTURAL MATERIALS: PROPERTIES, MICROSTRUCTURES AND PROCESSING, ELSEVIER BV, NL, Bd. 445-446, 18. Januar 2007 (2007-01-18), Seiten 170-179, XP005821990, ISSN: 0921-5093, DOI: 10.1016/J.MSEA.2006.09.010 * das ganze Dokument *	1-7	INV. D21H17/67 D21H19/38 D21H21/52
X	EP 2 287 398 A1 (VOITH PATENT GMBH [DE]) 23. Februar 2011 (2011-02-23) * Absätze [0007], [0008] - [0017], [0044], [0045]; Ansprüche *	1-7	
A	WO 2013/142473 A1 (OMYA DEVELOPMENT AG [CH]; WENK JOE [US]; SAUNDERS GEORGE [US]; MAURER) 26. September 2013 (2013-09-26) * das ganze Dokument *	1-7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			D21H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 25. November 2016	Prüfer Koegler-Hoffmann, S
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 Patentdokument, 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	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 16 17 2231

5 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.

25-11-2016

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
	EP 2287398	A1	23-02-2011		KEINE			

15	WO 2013142473	A1	26-09-2013		AU	2013235257 A1	18-09-2014	
					AU	2016203777 A1	23-06-2016	
					CA	2865647 A1	26-09-2013	
					CN	104204351 A	10-12-2014	
					CO	7051025 A2	10-09-2014	
20					EP	2828434 A1	28-01-2015	
					JP	5893795 B2	23-03-2016	
					JP	2015516358 A	11-06-2015	
					JP	2016164116 A	08-09-2016	
					KR	20140143183 A	15-12-2014	
					RU	2014142635 A	20-05-2016	
25					US	2015056124 A1	26-02-2015	
					US	2016023915 A1	28-01-2016	
					WO	2013142473 A1	26-09-2013	

30								
35								
40								
45								
50								
55								

EPO FORM P0461

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

- US 6251356 B1 [0019]
- EP 1222146 B1 [0020]
- EP 1712597 A1 [0025]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **LAUT GERNOT KRAMMER et al.** *Syst. Charact.*, 2002, vol. 19, 348-353 [0021]
- **BO FENG et al.** Effect of various factors on the particle size of calcium carbonate formed in a precipitation process. *Materials Science and Engineering A*, 2007, vol. 445- 446, 170-179 [0021]
- **KRALJ.** On Calcium Carbonates from fundamental research to application. *Brevic aus Croatica Chimica Acta*, 2007, vol. 80 (3-4), 467-484 [0022]
- **RWTH AACHEN.** Die Herstellung von gefälltem Calciumcarbonat - PCC. *Dissertation*, 1992 [0024]