



PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : D21H 17/72, 21/16 // 17:17, 17:29, 17:23, 17:09, 17:10</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/17491</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Mai 1997 (15.05.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/04638</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 25. Oktober 1996 (25.10.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 40 998.1 3. November 1995 (03.11.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): Ettl, Roland [DE/DE]; Fritz-Haber-Strasse 3b, D-67454 Haßloch (DE). Reuther, Wolfgang [DE/DE]; Am Pferchelhang 16, D-69118 Heidelberg (DE). Lorencak, Primoz [SI/DE]; Göteborger Weg 37, D-67069 Ludwigshafen (DE). Bonn, Johann [DE/DE]; Haardtstrasse 12, D-67258 Heßheim (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: AQUEOUS ALKYLDIKETENE DISPERSIONS AND THEIR USE AS SIZE FOR PAPER</p> <p>(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE ALKYLDIKETEN-DISPERSIONEN UND IHRE VERWENDUNG ALS LEIMUNGSMITTEL FÜR PAPIER</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns aqueous alkyldiketene dispersions containing an alkyldiketene, cationic starch with an amylopectin content of at least 95 % by wt. and the following anionic dispersants: (a) 0.05 to 1.0 % by wt. of lignin sulphonic acid, condensation products of naphthalene sulphonic acid and formaldehyde, sulphonated polystyrene or salts or mixtures of such polymers and (b) 0.05 to 1.5 % by wt. of sulphuric acid half esters of alcohols with at least 10 C-atoms, mono- or diphosphoric acid half esters of alkoxyated alcohols with at least 10 C-atoms, sulphuric acid half esters of alkoxyated alcohols with at least 10 C-atoms, mono- or diphosphoric acid esters of alkoxyated alcohols with at least 10 C-atoms, C₁₂-C₃₀ alkyl sulphonic acids or salts or mixtures of such compounds. The invention also concerns the use of such alkyldiketene dispersions as bulk size in the manufacture of paper, paperboard and cardboard, as well as in making cellulose fibres water-repellent.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen, die ein Alkyldiketen, kationische Stärke mit einem Amylopektin Gehalt von mindestens 95 Gew.-% und anionische Dispergiemittel (a) 0,05 bis 1,0 Gew.-% Ligninsulfonsäure, Kondensate aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, sulfoniertes Polystyrol, Salze und Mischungen der genannten Polymeren und (b) 0,05 bis 1,5 Gew.-% Schwefelsäurehalbester von Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, Mono- oder Diphosphorsäureester von Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, Schwefelsäurehalbester von alkoxylierten Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, Mono- oder Diphosphorsäureester von alkoxylierten Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, C₁₂- bis C₃₀-Alkylsulfonsäuren, Salze und Mischungen der genannten Verbindungen enthalten sowie die Verwendung der wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen als Masseleimungsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton sowie Hydrophobierung von Cellulosefasern.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen und ihre Verwendung als
Leimungsmittel für Papier

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen, die ein Alkyldiketen, kationische Stärke und anionische Dispergiermittel enthalten, sowie die Verwendung der wäßrigen Alkyldiketen-Disper-
10 sionen als Masseleimungsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton sowie zur Hydrophobierung von Cellulosefasern.

Aus der EP-B-0 353 212 sind Leimungsmittel in Form von wäßrigen Emulsionen bekannt, die ein hydrophobes Cellulose-reaktives
15 Leimungsmittel, z.B. Fettalkyldiketen, und eine kationische Stärke mit einem Amylopektin Gehalt von mindestens 85 % und einem Kationisierungsgrad (D.S.) von 0,045 bis 0,4 enthalten. Der Anteil an Amylopektin in der kationischen Stärke beträgt vorzugs-
weise 98 bis 100 %.

20

Aus der EP-B-0 369 328 sind wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen bekannt, die bis zu 30 Gew.-% Ketendimer enthalten. Weitere
essentielle Bestandteile dieser Alkyldiketen-Dispersionen sind kationische Stärke, bevorzugt kationische Wachsmaisstärke,
25 Aluminiumsulfat, Carbonsäuren mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, und Sulfonate wie das Natriumsalz von Ligninsulfonsäure oder Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäuren.

Aus der EP-B-0 437 764 sind stabilisierte wäßrige Alkyldiketen-
30 Dispersionen bekannt, die außer einem Alkyldiketen ein Schutzkolloid und einen Ester einer langkettigen Carbonsäure und einen langkettigen Alkohol enthalten. Als Schutzkolloid kommen bevorzugt kationische Stärken in Betracht. Daneben können auch Sorbitanester, Seifen, synthetische Detergentien und Verdickungs-
35 mittel wie Polymere von Acrylamid, Vinylpyrrolidon und N-Vinyl-2-methylimidazolin eingesetzt werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen zur Verfügung zu stellen, die lange gelagert
40 werden können und nach Möglichkeit scherstabil sind und eine hohe Konzentration an dispergiertem Alkyldiketen enthalten.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen, die ein Alkyldiketen, kationische Stärke
45 und anionische Dispergiermittel enthalten, wenn die kationische

Stärke einen Amylopektingehalt von mindestens 95 Gew.-% hat und daß die Dispersionen als anionische Dispergiermittel

- 5 (a) 0,05 bis 1,0 Gew.-% Ligninsulfonsäure, Kondensate aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, sulfoniertes Polystyrol, Salze und Mischungen der genannten Polymeren und
- 10 (b) 0,05 bis 1,5 Gew.-% Schwefelsäurehalbester von Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, Mono- oder Diphosphorsäureester von Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, Schwefelsäurehalbester von alkoxylierten Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, Mono- oder Diphosphorsäureester von alkoxylierten Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, C₁₂- bis C₃₀-Alkylsulfonsäuren, Salze und Mischungen der genannten Verbindungen
- 15 enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung der oben beschriebenen wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen als Masseleimungs-
20 mittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton sowie zur Hydrophobierung von Cellulosefasern.

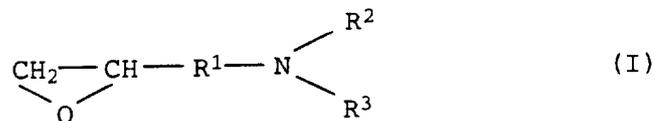
Für die Herstellung der wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen geht man vorzugsweise von C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketenen oder von
25 Mischungen solcher Alkyldiketene aus. Alkyldiketene sind bekannt und im Handel erhältlich. Sie werden beispielsweise aus den entsprechenden Carbonsäurechloriden durch Abspaltung von Chlorwasserstoff mit tertiären Aminen hergestellt. Geeignete Fettalkyldiketene sind beispielsweise Tetradecyldiketen, Palmityldiketen, Stearyldiketen und Behenyldiketen. Geeignet sind außerdem
30 Diketene mit unterschiedlichen Alkylgruppen, z.B. Stearylalmityldiketen, Behenylstearyldiketen, Behenyloleyldiketen oder Palmitylbehenyldiketen. Vorzugsweise verwendet man Stearyldiketen, Palmityldiketen, Behenyldiketen oder Mischungen aus Stearyl-
35 diketen und Palmityldiketen oder Mischungen aus Behenyldiketen und Stearyldiketen. Die Diketene sind beispielsweise in Konzentrationen von 10 bis 45, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-% in den wäßrigen Emulsionen enthalten.

40 Die Alkyldiketene werden in Wasser in Gegenwart von kationischer Stärke emulgiert, die erfindungsgemäß einen Amylopektingehalt von mindestens 95, vorzugsweise 98 bis 100 Gew.-%, aufweist. Solche Stärken können beispielsweise durch eine Fraktionierung üblicher nativer Stärken oder durch Züchtungsmaßnahmen aus solchen
45 Pflanzen gewonnen werden, die praktisch reine Amylopektinstärke produzieren, vgl. Günther Tegge, Stärke und Stärkederivate, Hamburg, Bers-Verlag 1984, Seiten 157 bis 160. Kationische

Stärken mit einem Amylopektingehalt von mindestens 95, vorzugsweise 98 bis 100 Gew.-%, sind auf dem Markt erhältlich. Die Amylopektinstärken haben eine verzweigte Struktur und besitzen einen hohen Polymerisationsgrad. Die Molekulargewichte (Zahlenmittel) betragen beispielsweise 200 Millionen bis 400 Millionen. Für Wachsmaisstärke mit einem Amylopektingehalt von 99 bis 100 % werden in der Literatur durchschnittliche Molmassen (Zahlenmittel) von etwa 320 Millionen angegeben. Gemäß der Erfindung werden kationisierte Stärken eingesetzt, deren Amylopektingehalt mindestens 95 % beträgt. Der Kationisierungsgrad der Stärke wird mit Hilfe des Substitutionsgrades (D.S.) angegeben. Dieser Wert gibt die Anzahl der kationischen Gruppen pro Monosaccharideinheit in der kationischen Stärke wieder. Der Substitutionsgrad (D.S.-Wert) der kationischen Stärken beträgt beispielsweise 0,010 bis 0,150, vorzugsweise 0,02 bis 0,1. In den meisten Fällen liegt er unterhalb von 0,045, z.B. weisen die besonders bevorzugt in Betracht kommenden kationischen Stärken einen Substitutionsgrad (D.S.) von 0,020 bis 0,040 auf.

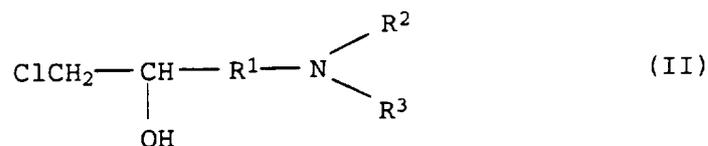
Die Kationisierung der mindestens 95 Gew.-% Amylopektin enthaltenden Stärke erfolgt durch Einführung von Gruppen, die tertiäre oder quaternäre Stickstoffatome enthalten, z.B. durch Umsetzung der in Betracht kommenden Stärken, insbesondere Wachsmaisstärke, mit Dialkylaminoalkylepoxiden der Formel

25



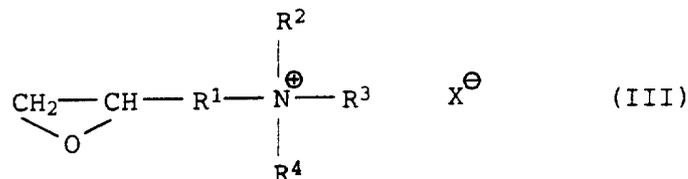
oder mit Dialkylaminoalkylchloriden der Formel

30



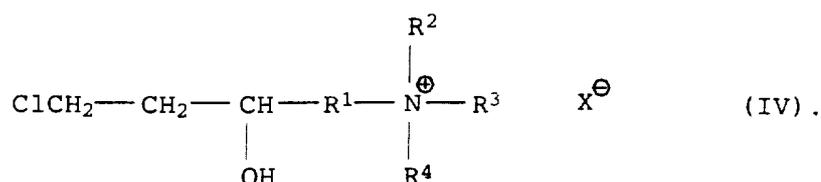
oder vorzugsweise mit epoxidgruppenhaltigen quartären Ammoniumsalzen der Formel

40



oder der entsprechenden Halogenhydrine der Formel

45



5

In den Formeln I bis IV stehen die Substituenten R², R³ und R⁴ für Alkyl, Aryl, Aralkyl oder Wasserstoff, R¹ bedeutet eine Alkylengruppe, z.B. C₁-C₆-Alkylen. Beispiele für solche Verbindungen sind
 10 3-Chlor-2-Hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid oder Glycidyl-trimethylammoniumchlorid.

Außer der bevorzugt in Betracht kommenden Wachsmaisstärke eignen sich
 15 Wachskartoffelstärke, Wachswheatstärke oder Mischungen aus den genannten Stärken in jeweils kationisierter Form.

Die kationischen Stärken mit Amylopektingehalten von mindestens 95 % sind zu 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% in der wäßrigen Alkyldiketen-Dispersion enthalten. Üblicherweise werden die
 20 feinteiligen, wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen in der Weise hergestellt, daß man zunächst die mindestens 95 % Amylopektin enthaltenden Stärken in eine in Wasser lösliche Form überführt. Dies kann beispielsweise mit Hilfe eines oxidativen oder hydrolytischen Abbaus in Gegenwart von Säuren oder durch bloßes Erhitzen
 25 der kationischen Stärken erfolgen. Das Aufschließen der Stärke wird bevorzugt in einem Jet-Kocher bei Temperaturen in dem Bereich von 100 bis 150°C vorgenommen. In der so erhältlichen wäßrigen Lösung der kationischen Stärke mit einem Mindestgehalt an Amylopektin von mindestens 95 Gew.-% dispergiert man dann mindestens ein C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketen vorzugsweise in Gegenwart der
 30 Dispergiermittel (a) und (b) bei Temperaturen oberhalb von 70°C, z.B. in dem Bereich von 70 bis 85°C. Das Dispergieren der Alkyldiketene kann jedoch gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines Dispergiermittel (a) oder (b) erfolgen. Um die erfindungsgemäßen
 35 Dispersionen zu erhalten, fügt man dann das andere Dispergiermittel zu und homogenisiert die Dispersion gegebenenfalls. Die Dispergiermittel (a) und (b) können jedoch auch nach dem Dispergieren des Alkyldiketens in der oben beschriebenen wäßrigen Lösung einer kationischen Stärke der dann erhaltenen Dispersion
 40 zugesetzt werden, wobei man die Mischung dann meistens nochmals der Einwirkung eines starken Schergefälles aussetzt, z.B. in einem Homogenisator bei Drücken bis zu 1000 bar. Die Alkyldiketen-Dispersion wird dann abgekühlt, so daß die Alkyldiketene in fester Form vorliegen. Man erhält feinteilige wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von bei-
 45 spielsweise 0,5 bis 2,5, vorzugsweise 0,8 bis 1,5 µm.

Als Dispergiermittel (a) kommen Ligninsulfonsäure, Kondensate aus Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäuren, Styrolsulfonsäuregruppen enthaltenden Polymere wie sulfonierte Polystyrole oder die Alkalimetall- und/oder Ammoniumsalze der genannten Sulfonsäuregruppen 5 enthaltenden Verbindungen in Betracht. Sie sind in Mengen von 0,05 bis 1,0, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-% in der wäßrigen Alkyldiketen-Dispersion enthalten.

Die wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen enthalten als Dispergier- 10 mittel (b) 0,05 bis 1,5 Gew.-% Schwefelsäurehalbesten von Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, Mono- oder Diphosphorsäureester von Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, Schwefelsäurehalbesten von alkoxylierten Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, Mono- oder Diester der Phosphorsäure von alkoxylierten Alkoholen mit 15 mindestens 10 C-Atomen, C₁₂- bis C₃₀-Alkylsulfonsäuren, Salze und Mischungen der genannten Verbindungen. Die Schwefelsäurehalbesten leiten sich vorzugsweise von Alkoholen mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen ab oder von Mischungen solcher Alkohole. Für die Herstellung von Schwefelsäureestern geeignete Alkohole sind 20 beispielsweise Laurylalkohol, Palmitylalkohol, Stearylalkohol, Behenylalkohol und die nach dem Oxo-Verfahren erhältlichen langkettigen Alkohole.

Die vorstehend genannten Alkohole mit mindestens 10 C-Atomen 25 eignen sich auch zur Herstellung von Mono- oder Diphosphorsäureestern, die ebenfalls Dispergiermittel sind. Die zur Herstellung der Mono- und Diphosphorsäureester bevorzugt eingesetzten Alkohole haben üblicherweise 12 bis 30 C-Atome.

30 Die Alkohole mit mindestens 10 C-Atomen, vorzugsweise solche mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen, können auch in alkoxylierter Form mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure zu Schwefelsäurehalbestern bzw. Mono- oder Diphosphorsäureestern umgesetzt werden. Die mindestens 10 C-Atome enthaltenden Alkohole können beispielsweise 35 mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid alkoxyliert sein. Vorzugsweise verwendet man ethoxylierte Alkohole zur Herstellung der Dispergiermittel (b). Pro Mol Alkohol setzt man 1 bis 25, vorzugsweise 1 bis 10, mindestens eines Alkylenoxids, vorzugsweise Ethylenoxid, ein. Man kann die in Betracht kommenden 40 Alkohole auch mit mehreren Alkylenoxiden umsetzen, so daß Blockcopolymerisate entstehen, die beispielsweise Blöcke aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder Blöcke aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid oder Blöcke aus Ethylenoxid und Butylenoxid enthalten. Die Reihenfolge der Blöcke kann dabei beliebig sein. 45 Ebenso kann man alkoxylierte Alkohole herstellen, die die Alkylenoxid-Einheiten statistisch verteilt haben, indem man beispielsweise ein Mischgas aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit

den langkettigen Alkoholen umgesetzt. Vorzugsweise verwendet man Alkohole mit 12 bis 30 C-Atomen, die mit 2 bis 8 mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol umgesetzt worden sind.

- 5 Weitere geeignete Dispergiermittel (b) bis C₁₂- bis C₃₀-Alkylsulfonsäuren. Vorzugsweise kommen C₁₈- bis C₂₂-Alkylsulfonsäuren in Betracht.

Außer den freie Säuregruppen enthaltenden Verbindungen, die oben
10 genannt sind, eignen sich als Dispergiermittel (a) und (b) die Salze der oben unter (a) und (b) jeweils beschriebenen Säuregruppen enthaltenden Verbindungen wie Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalze. Besonders bevorzugt liegen die Dispergiermittel (a) und (b) als Natriumsalz vor. Geeignet sind
15 außerdem die Kalium-, Lithium-, Magnesium-, Kalzium- und Bariumsalze. Bevorzugt in Betracht kommende wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen enthalten beispielsweise kationische Stärke mit einem Amylopekttingehalt von mindestens 98 Gew.-% und einem Substitutionsgrad (D.S.) von 0,02 bis 0,1 und als anionische
20 Dispergiermittel

(a) 0,1 bis 0,5 Gew.-% Ligninsulfonsäure, Kondensate aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, sulfoniertes Polystyrol, Salze und Mischungen der genannten Polymeren und
25

(b) 0,1 bis 1,0 Gew.-% Schwefelsäurehalbester von Alkoholen mit mindestens 12 C-Atomen, Mono- oder Diphosphorsäureester von Alkoholen mit mindestens 12 C-Atomen, Schwefelsäurehalbester von alkoxylierten Alkoholen mit mindestens 12 C-Atomen, Mono-
30 oder Diphosphorsäureester von alkoxylierten Alkoholen mit mindestens 12 C-Atomen, C₁₂- bis C₃₀-Alkylsulfonsäuren, Salze und Mischungen der genannten Verbindungen.

Besonders bevorzugt sind solche wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen, die
35

(a) 0,1 bis 0,5 Gew.-% der Natrium- und/oder Kaliumsalze von Ligninsulfonsäure oder von Kondensaten aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd und
40

(b) 0,1 bis 1,0 Gew.-% der Natrium- und/oder Kaliumsalze von Schwefelsäurehalbestern von Alkoholen mit 16 bis 22 C-Atomen und/oder Natrium- und/oder Kaliumsalze von C₁₆- bis C₂₂-Alkylsulfonsäuren
45

enthalten.

- Bei der Herstellung der Alkyldiketen-Emulsionen kann man außer den kationischen Wachsstärken gegebenenfalls noch andere übliche Schutzkolloide mitverwenden, die bei der Herstellung von Alkyldiketen-Emulsionen bisher verwendet worden sind, z.B. wasser-
- 5 lösliche Celluloseether, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyamide, Polyamidoamine sowie Mischungen der genannten Verbindungen. Die erfindungsgemäßen Dispersionen können gegebenenfalls weitere Stoffe enthalten, die in Alkyldiketen-
- 10 Dispersionen üblich sind, z.B. C₁- bis C₁₀-Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure. Die Säuren werden, falls sie in den Alkyldiketen-Dispersionen enthalten sind, in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-% eingesetzt. Die Alkyldiketen-Dispersionen können gegebenenfalls noch übliche Biozide enthalten, die in Mengen bis zu 1 Gew.-% angewendet werden können.
- 15 Die erfindungsgemäßen wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen sind lagerstabil und gegenüber den bisher bekannten hochkonzentrierten wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen auch scherstabil. Sie können ebensogut verarbeitet werden wie niedrigkonzentrierte wäßrige
- 20 Alkyldiketen-Dispersionen.

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent, sofern nichts anderes daraus hervorgeht, die Teile sind Gewichtsteile.

25

Beispiel 1

- Man stellt zunächst eine 2,5 %ige wäßrige Lösung einer kationischen Stärke mit einem Amylopektingehalt von 98 % und einem
- 30 D.S.-Wert von 0,03 her, indem man die erforderliche Menge an Stärke in Wasser suspendiert, die Suspension auf 95°C erhitzt und solange bei dieser Temperatur rührt, bis eine klare Lösung entstanden ist.
- 35 Zu 84 Teilen der oben beschriebenen 2,5 %igen wäßrigen Lösung von Stärke gibt man nach dem Abkühlen auf eine Temperatur von 85°C 15,8 Teile einer auf 85°C erwärmten Schmelze von Stearyldiketen, 0,1 Teile des Schwefelsäurehalbesters eines Additionsprodukts von
- 40 3,5 mol Ethylenoxid an 1 mol Hexadecanol und 0,1 Teile Ligninsulfonat. Die Mischung wird anschließend eine Minute mit einem Ultraturrax behandelt und dann bei einem Druck von 200 bar zweimal in einem Homogenisator (LAB 100) homogenisiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man eine Stearyldiketen-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 18,1 %.

45

Beispiel 2

Man stellt zunächst eine 3,25 %ige wäßrige Lösung einer kationischen Stärke mit einem Amylopektingehalt von 98 % und einem D.S.-Wert von 0,035 her, indem man die erforderliche Menge an Stärke in Wasser suspendiert, die Suspension auf 95°C erhitzt und solange bei dieser Temperatur rührt, bis man eine klare Lösung erhält.

10 Zu 77 Teilen der so hergestellten 3,25 %igen wäßrigen Stärkelösung gibt man bei einer Temperatur von 85°C 20 Teile einer auf 85°C erwärmten Schmelze von Stearyldiketen, 0,3 Teile Natriumlinigninsulfonat und 0,2 Teile des Monophosphorsäureesters von Hexadecanol. Die Mischung wird anschließend eine Minute mit einem
15 Ultraturrax behandelt, dann bei einem Druck von 200 bar zweimal in einem Homogenisator (LAB 100) homogenisiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man eine Stearyldiketen-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 23 %.

20 Beispiel 3

Man stellt zunächst eine 3,90 %ige wäßrige Lösung einer kationischen Stärke mit einem Amylopektingehalt von 98 % und einem D.S.-Wert von 0,03 her, indem man die erforderliche Menge
25 an Stärke in Wasser suspendiert, die Suspension auf 95°C erhitzt und bei dieser Temperatur solange rührt, bis eine klare Lösung entstanden ist.

Zu 76 Teilen der so hergestellten 3,90 %igen wäßrigen Stärkelösung gibt man bei einer Temperatur von 85°C 20 Teile einer auf 85°C erwärmten Schmelze von Stearyldiketen, 0,1 Teile eines handelsüblichen Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensats und 0,5 Teile des Natriumsalzes von Hexadecylsulfonsäure. Die Mischung wird eine Minute mit einem Ultraturrax behandelt und
35 dann bei einem Druck von 200 bar zweimal in einem Laborhomogenisator homogenisiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man eine Stearyldiketen-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 23,6 %.

40 Beispiel 4

Das Beispiel 3 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man die wäßrige Stärkelösung in einem Jet-Kocher bei einer Temperatur von 135°C herstellt. Nach dem Homogenisieren und Abkühlen auf
45 Raumtemperatur erhält man eine Diketen-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 23,6 %.

Beispiel 5

Man stellt zunächst eine 4,20 %ige wäßrige Lösung einer kationischen Stärke mit einem Amylopektingehalt von mehr als 98 % und einem D.S.-Wert von 0,041 her, indem man die erforderliche Menge an Stärke in Wasser suspendiert und die Suspension in einem Jet-Kocher bei einer Temperatur von 135°C in Lösung bringt.

- 10 Zu 71 Teilen der so erhaltenen 4,20 %igen wäßrigen Stärkelösung gibt man nach dem Abkühlen auf eine Temperatur von 85°C 25 Teile einer auf 85°C erwärmten Schmelze von Stearyldiketen, 0,3 Teile eines handelsüblichen Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensats und 0,5 Teile des Natriumsalzes von Hexadecylsulfonsäure.
- 15 Die Mischung wird eine Minute mit einem Ultraturrax behandelt und dann bei einem Druck von 200 bar zweimal in einem Laborhomogenisator homogenisiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man eine Stearyldiketen-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 28,8 %.

20

Beispiel 6

- Das Beispiel 5 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man als Dispergiermittel 0,2 Teile Natriumligninsulfonat und 0,7 Teile des Schwefelsäurehalbesters von Octadecanol anstelle der in
- 25 Beispiel 5 angegebenen Mengen an anionischen Dispergiermitteln verwendet. Man erhält eine Stearyldiketen-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 28,9 %.

30 Beispiel 7

- Man stellt zunächst eine 3,90 %ige wäßrige Lösung einer kationischen Stärke mit einem Amylopektingehalt von 98 % und einem D.S.-Wert von 0,035 her, indem man die erforderliche
- 35 Menge an Stärke in Wasser suspendiert und die Suspension durch Behandlung in einem Jet-Kocher bei einer Temperatur von 125°C in Lösung bringt.

- Zu 76 Teilen der so erhaltenen 3,9 %igen wäßrigen Lösung von
- 40 Stärke gibt man nach dem Abkühlen auf eine Temperatur von 85°C 20 Teile einer auf 85°C erwärmten Schmelze von Stearyldiketen, 0,3 Teile eines handelsüblichen Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensats und 0,2 Teile des Schwefelsäurehalbesters eines Additionsproduktes von 5 mol Ethylenoxid an 1 mol Octa-
- 45 decanol. Die Mischung wird dann eine Minute mit einem Ultraturrax behandelt und anschließend bei einem Druck von 200 bar zweimal in einem Laborhomogenisator geschert. Nach dem Abkühlen auf Raum-

temperatur erhält man eine Stearyldiketen-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 23,5 %.

Beispiel 8

5

Man stellt zunächst eine 5,30 %ige wäßrige Lösung einer kationischen Stärke mit einem Amylopektingehalt von 98 % und einem D.S.-Wert von 0,035 her, indem man die erforderliche Menge an Stärke in Wasser suspendiert und die Suspension durch
10 Behandlung in einem Jet-Kocher bei 135°C in Lösung bringt.

Zu 66 Teilen der 5,30 %igen Stärkelösung gibt man nach dem Abkühlen auf 85°C 30 Teile einer auf 85°C erwärmten Schmelze von Stearyldiketen, 0,3 Teile eines handelsüblichen Naphthalinsulfon-
15 säure-Formaldehyd-Kondensats und 0,4 Teile des Monoesters aus Phosphorsäure und einem Additionsprodukt von 6 mol Ethylenoxid an 1 mol Octadecanol. Die Mischung wird eine Minute mit einem Ultra-
turrax behandelt und anschließend bei einem Druck von 200 bar
zweimal in einem Laborhomogenisator geschert. Nach dem Abkühlen
20 auf Raumtemperatur erhält man eine Stearyldiketen-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 34,2 %.

Vergleichsbeispiel 1

25 Man stellt zunächst eine 3,25 %ige wäßrige Dispersion einer kationischen Stärke her, bei der das Verhältnis Amylopektin zu Amylose 3:1 beträgt und die einen D.S.-Wert von 0,033 hat, indem man die erforderliche Menge an Stärke in Wasser suspendiert und die Suspension durch Rühren bei einer Temperatur von 95°C in
30 Lösung bringt.

Zu 77 Teilen einer so erhaltenen 3,25 %igen wäßrigen Stärkelösung gibt man nach dem Abkühlen auf 85°C 20 Teile einer auf 85°C erwärmten Schmelze von Stearyldiketen und 0,3 Teile Natriumlignin-
35 sulfonat. Die Mischung wird eine Minute mit einem Ultraturax behandelt und dann bei einem Druck von 250 bar zweimal in einem Laborhomogenisator geschert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man eine Stearyldiketen-Dispersion mit einem Feststoff-
gehalt von 22,8 %.

40

Vergleichsbeispiel 2

Man stellt zunächst eine 4,20 %ige wäßrige Lösung einer kationischen Stärke her, bei der das Verhältnis von Amylopektin
45 zu Amylose 3:1 beträgt und die einen D.S.-Wert von 0,040 hat.

Hierzu wird die erforderliche Menge an Stärke in Wasser suspendiert und durch Erhitzen auf 95°C in Lösung gebracht.

Zu 71 Teilen einer so erhaltenen 4,20 %igen wäßrigen Stärkelösung
5 gibt man nach dem Abkühlen auf 85°C 25 Teile einer auf 85°C erwärmten Schmelze von Stearyldiketen und 0,3 Teile eines handelsüblichen Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensats. Die Mischung wird eine Minute mit einem Ultraturrax behandelt und anschließend in einem Laborhomogenisator bei einem Druck von
10 250 bar zweimal geschert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man eine Stearyldiketen-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 28,3 %.

Vergleichsbeispiel 3

15

- Stand der Technik gemäß EP-B-0 437 764

Man stellt eine 2 %ige wäßrige Suspension einer handelsüblichen kationischen Stärke (D.S.-Wert von 0,02) durch
20 Suspendieren der erforderlichen Menge an kationischer Stärke in Wasser her und setzt danach soviel Schwefelsäure zu, daß der pH-Wert 3 beträgt. Danach erhitzt man die Stärkesuspension auf 95°C und rührt sie eine Stunde bei dieser Temperatur. Man erhält wäßrige Stärkelösung.

25

Zu 78 Teilen der so hergestellten 2 %igen wäßrigen Stärkelösung gibt man bei einer Temperatur von 85°C eine auf 90°C erhitzte Schmelze aus 20 Teilen Stearyldiketen und 2 Teilen Stearinsäureoleylester und behandelt die Mischung 3 Minuten
30 mit einem Ultraturrax. Die Emulsion wird anschließend bei einer Temperatur von 70°C in einem Laborhomogenisator unter einem Druck von 150 bar zweimal homogenisiert und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält eine stabile Stearyldiketen-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 23,5 %.

35

Vergleichsbeispiel 4

- Stand der Technik gemäß EP-B-0 353 212

40 Durch Suspendieren von 125 Teilen einer kationischen Stärke mit einem Amylopektingehalt von 99 % und einem D.S.-Wert von 0,072 in 2500 Teilen Wasser und anschließendes Erwärmen wurde eine klare, hochviskose, 4,76 %ige wäßrige Stärkelösung erhalten. Zu dieser Mischung fügte man 20 Teile des Natriumsalzes von sulfoniertem Polystyrol und 500 Teile Stearyldiketen unter Rühren zu. Die so erhaltene grobe Dispersion
45 wurde in einem Homogenisator bei 200 bar geschert, abgekühlt

und anschließend durch Zugabe von Wasser auf einen Feststoffgehalt von 12,9 % verdünnt.

Vergleichsbeispiel 5

5

- Stand der Technik gemäß EP-B-0 369 328

Man stellt zunächst eine 5,05 %ige wäßrige Lösung von kationischer Stärke (Amaizo 2187) her, indem man 67,5 g der handelsüblichen Stärke mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 13 % und 6 g Natriumligninsulfonat in 1090,2 g Wasser suspendiert und erhitzt. Anschließend werden 15 g einer 5 %igen wäßrigen Essigsäurelösung und 300 g Stearyldiketen zugegeben. Die so erhaltene grobe Dispersion wird auf 70°C abgekühlt und in einem Laborhomogenisator unter einem Druck von 200 bar homogenisiert. Zu der noch heißen Emulsion fügt man unter Rühren 19,6 g einer 5 %igen Aluminiumsulfatlösung zu und kühlt die Mischung auf 25°C ab. Die Stearyldiketen-Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 24,5 %.

20

In der Tabelle sind die Viskositäten der wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen unmittelbar nach der Herstellung und nach einer Lagerung von 90 Tagen bei 25°C angegeben. In der Tabelle sind außerdem Leimungswerte angegeben, die bei Einsatz der Alkyldiketen-Dispersionen nach den Beispielen und Vergleichsbeispielen mit folgendem Stoffmodell erhalten wurden: holzfrei, 100 % gebl. Birkensulfat mit einem Mahlgrad von 35° Schopper-Riegler, 40 % Kreide und 0,025 % eines handelsüblichen hochmolekularen Polyacrylamids als Retentionsmittel. Auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner wurden Papierblätter mit einem Flächengewicht von 80 g/m² hergestellt. Der Aschegehalt betrug 17 %. Die Leimungswerte wurden nach einer Lagerung von 48 Stunden bei 23°C bestimmt.

Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, gab man in allen Fällen zu dem Stoffmodell 0,1 % der gemäß den Beispielen oder Vergleichsbeispielen hergestellten Alkyldiketen-Dispersionen, bezogen auf festes Alkyldiketen.

40

45

Tabelle

Beispiel	Viskosität [mPas]		Cobb	Tintenschwimmzeit [min]
	unmittelbar nach Her- stellung der Dispersion	nach 90tägiger Lagerung der Dispersion		
1	14,1	87,6	24	60
2	19,7	78,3	23	55
3	23,2	152,5	26	56
4	18,6	84,0	25	60
5	34,7	248,7	24	60
6	31,6	212,4	26	53
7	25,9	189,9	28	60
8	54,8	545	28	52
Vergleichsbeispiel				
1	89,8	> 2000	25	60
2	237,1	- 1)	26	48
3	265,2	- 1)	26	53
4	14,0	65,6	25	55
5	33,2	217,5	27	55

1) Viskosität konnte nicht bestimmt werden, weil der Ansatz fest war

Patentansprüche

1. Wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen, die ein Alkyldiketen,
5 kationische Stärke und anionische Dispergiermittel enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die kationische Stärke einen Amylopektingehalt von mindestens 95 Gew.-% hat und daß die Dispersionen als anionische Dispergiermittel
- 10 (a) 0,05 bis 1,0 Gew.-% Ligninsulfonsäure, Kondensate aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, sulfoniertes Polystyrol, Salze und Mischungen der genannten Polymeren und
- 15 (b) 0,05 bis 1,5 Gew.-% Schwefelsäurehalbester von Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, Mono- oder Diphosphorsäureester von Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, Schwefelsäurehalbester von alkoxylierten Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, Mono- oder Diphosphorsäureester von alkoxylierten Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, C₁₂- bis
20 C₃₀-Alkylsulfonsäuren, Salze und Mischungen der genannten Verbindungen
- enthalten.
- 25 2. Wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kationische Stärke einen Amylopektin- gehalt von mindestens 98 Gew.-% und einen Substitutionsgrad (D.S.) von 0,02 bis 0,1 hat und daß sie als anionische Dispergiermittel
- 30 (a) 0,1 bis 0,5 Gew.-% Ligninsulfonsäure, Kondensate aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, sulfoniertes Polystyrol, Salze und Mischungen der genannten Polymeren und
- 35 (b) 0,1 bis 1,0 Gew.-% Schwefelsäurehalbester von Alkoholen mit mindestens 12 C-Atomen, Mono- oder Diphosphorsäureester von Alkoholen mit mindestens 12 C-Atomen, Schwefelsäurehalbester von alkoxylierten Alkoholen mit mindestens 12 C-Atomen, Mono- oder Diphosphorsäureester von alkoxylierten Alkoholen mit mindestens 12 C-Atomen, C₁₂- bis
40 C₃₀-Alkylsulfonsäuren, Salze und Mischungen der genannten Verbindungen

enthalten.

3. Wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie kationische Wachsmaisstärken enthalten.
- 5 4. Wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Substitutionsgrad (D.S.) der kationischen Stärken unterhalb von 0,045 liegt.
- 10 5. Wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Substitutionsgrad (D.S.) der kationischen Stärken 0,02 bis 0,040 beträgt.
- 15 6. Wäßrige Alkyldiketen-Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie
- (a) 0,1 bis 0,5 Gew.-% der Natrium- und/oder Kaliumsalze von Ligninsulfonatsäure oder von Kondensaten aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd und
- 20 (b) 0,1 bis 1,0 Gew.-% der Natrium- und/oder Kaliumsalze von Schwefelsäurehalbestern von Alkoholen mit 16 bis 22 C-Atomen und/oder Natrium- und/oder Kaliumsalze von C₁₆- bis C₂₂-Alkylsulfonsäuren
- 25 enthalten.
7. Verwendung der wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Masseleimungsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton sowie zur
- 30 Hydrophobierung von Cellulosefasern.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PC 17/EP 96/04638

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 D21H17/72 D21H21/16 //D21H17:17,D21H17:29,D21H17:23,
D21H17:09,D21H17:10

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 D21H

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 96 31650 A (BASF AG) 10 October 1996 see the whole document ---	1-7
A	EP 0 353 212 A (GRACE W R & CO) 31 January 1990 cited in the application see the whole document ---	1-7
A	DATABASE PAPERCHEM THE INSTITUTE OF PAPER SCIENCE AND TECHNOLOGY, ATLANTA, GA, US GOSHIKI, K. ET AL: "Sizing Composition for Papermaking" XP002024597 see abstract & JAP. PAT. KOKAI 250,499/89. OCT. 5, 1989. 8 P. CL.D21H3/02. FILED: JAP. APPLN. 74,592/88 (MARCH 30, 1988)., ---	1,2,6,7
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

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

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 February 1997

Date of mailing of the international search report

10.03.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Songy, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC 1/EP 96/04638

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 861 376 A (EDWARDS DEREK W ET AL) 29 August 1989 see the whole document & EP 0 369 328 A cited in the application -----	1,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC1/EP 96/04638

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9631650	10-10-96	DE-A- 19512399	10-10-96
EP-A-0353212	31-01-90	SE-B- 461404	12-02-90
		AT-B- 396131	25-06-93
		AU-B- 599539	19-07-90
		AU-A- 3656089	04-01-90
		BE-A- 1001708	13-02-90
		CA-A- 1325315	21-12-93
		CN-A- 1039607	14-02-90
		DE-A- 3920356	28-12-89
		ES-T- 2044222	01-01-94
		FI-B- 95825	15-12-95
		FR-A- 2633304	29-12-89
		GB-A,B 2221228	31-01-90
		JP-C- 1749322	08-04-93
		JP-A- 2041496	09-02-90
		JP-B- 4037200	18-06-92
		PL-B- 162951	31-01-94
		PL-B- 163115	28-02-94
		SE-A- 8802355	23-12-89
		US-A- 4964915	23-10-90
US-A-4861376	29-08-89	AU-B- 620170	13-02-92
		AU-A- 4456489	31-05-90
		CA-A- 1328712	26-04-94
		DE-D- 68910473	09-12-93
		DE-T- 68910473	03-03-94
		EP-A- 0369328	23-05-90
		ES-T- 2045350	16-01-94
		JP-A- 2264099	26-10-90

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC./EP 96/04638

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 D21H17/72 D21H21/16 //D21H17:17,D21H17:29,D21H17:23,
 D21H17:09,D21H17:10

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 D21H

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	WO 96 31650 A (BASF AG) 10.Oktober 1996 siehe das ganze Dokument	1-7
A	EP 0 353 212 A (GRACE W R & CO) 31.Januar 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1-7
A	DATABASE PAPERCHEM THE INSTITUTE OF PAPER SCIENCE AND TECHNOLOGY, ATLANTA, GA, US GOSHIKI, K. ET AL: "Sizing Composition for Papermaking" XP002024597 siehe Zusammenfassung & JAP. PAT. KOKAI 250,499/89. OCT. 5, 1989. 8 P. CL.D21H3/02. FILED: JAP. APPLN. 74,592/88 (MARCH 30, 1988)., -/--	1,2,6,7

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

* "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

* "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

* "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

* "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

* "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

* "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Februar 1997

Abenddatum des internationalen Recherchenberichts

10.03.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Songy, O

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC 1/EP 96/04638

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 861 376 A (EDWARDS DEREK W ET AL) 29. August 1989 siehe das ganze Dokument & EP 0 369 328 A in der Anmeldung erwähnt -----	1,7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PC 1/EP 96/04638

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9631650	10-10-96	DE-A- 19512399	10-10-96

EP-A-0353212	31-01-90	SE-B- 461404	12-02-90
		AT-B- 396131	25-06-93
		AU-B- 599539	19-07-90
		AU-A- 3656089	04-01-90
		BE-A- 1001708	13-02-90
		CA-A- 1325315	21-12-93
		CN-A- 1039607	14-02-90
		DE-A- 3920356	28-12-89
		ES-T- 2044222	01-01-94
		FI-B- 95825	15-12-95
		FR-A- 2633304	29-12-89
		GB-A, B 2221228	31-01-90
		JP-C- 1749322	08-04-93
		JP-A- 2041496	09-02-90
		JP-B- 4037200	18-06-92
		PL-B- 162951	31-01-94
		PL-B- 163115	28-02-94
		SE-A- 8802355	23-12-89
		US-A- 4964915	23-10-90

US-A-4861376	29-08-89	AU-B- 620170	13-02-92
		AU-A- 4456489	31-05-90
		CA-A- 1328712	26-04-94
		DE-D- 68910473	09-12-93
		DE-T- 68910473	03-03-94
		EP-A- 0369328	23-05-90
		ES-T- 2045350	16-01-94
		JP-A- 2264099	26-10-90
