

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Februar 2010 (25.02.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/020551 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

D21H 17/42 (2006.01) *D21H 17/56* (2006.01)
D21H 17/44 (2006.01) *D21H 21/18* (2006.01)
D21H 17/45 (2006.01) *D21H 17/37* (2006.01)
D21H 17/48 (2006.01) *D21H 17/55* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/060331

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. August 2009 (10.08.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08162545.1 18. August 2008 (18.08.2008) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HÄHNLE, Hans-Joachim** [DE/DE]; Böhlackerstr. 27, 67435 Neustadt (DE). **JEHN-RENDU, Christian** [FR/DE]; Julius-Leber-Straße 4, 69214 Eppelheim (DE). **BLUM, Rainer** [DE/DE]; Lissaer Weg 10, 68307 Mannheim (DE). **KRÜGER, Eilen** [DE/DE]; Autharistr. 12, 67166 Otterstadt (DE). **SCHALL, Norbert** [DE/DE]; Lindelbrunnstraße 2, 67354 Römerberg (DE). **RÜBENACKER, Martin** [DE/DE]; Emil-Nolde-Weg 35, 67122 Altrip (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR INCREASING THE DRY STRENGTH OF PAPER, PAPERBOARD AND CARDBOARD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ERHÖHUNG DER TROCKENFESTIGKEIT VON PAPIER, PAPPE UND KARTON

(57) Abstract: Method for producing paper, paperboard and cardboard having a high dry strength by adding at least one water-soluble (a) polymer comprising vinyl amine units and at least one (b) polymer comprising ethylene imine units and at least one water-soluble polymeric anionic compound to form a paper material, dewatering the paper material during the formation of sheets, and drying the paper product, wherein the water-soluble cationic polymers (a) and (b) are metered in an arbitrary sequence or as a mixture to form a paper material, and paper products obtained according to the method.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch Zugabe mindestens eines wasserlöslichen (a) Vinylamineinheiten enthaltenden Polymers und mindestens eines (b) Ethylenimineinheiten enthaltenden Polymers sowie mindestens einer wasserlöslichen polymeren anionischen Verbindung zu einem Papierstoff, Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung und Trocknen der Papierprodukte, wobei man die wasserlöslichen kationischen Polymeren (a) und (b) in beliebiger Reihenfolge oder als Mischung zu einem Papierstoff dosiert sowie Papiere, die nach diesem Verfahren erhältlich sind.



WO 2010/020551 A1

Verfahren zur Erhöhung der Trockenfestigkeit von Papier, Pappe und Karton

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch Zugabe mindestens eines kationischen Polymeren und einer polymeren anionischen Verbindung zu einem Papierstoff, Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung und Trocknen der Papierprodukte.
- 10 Aus dem CA-Patent 1 110 019 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Trockenfestigkeit bekannt, bei dem man zum Papierstoff zunächst ein wasserlösliches kationisches Polymerisat zugibt, danach ein wasserlösliches anionisches Polymerisat dosiert, anschließend den Papierstoff auf der Papiermaschine unter Blattbildung entwässert und die Papierprodukte trocknet. Als anionische Polymerisate kommen be-
- 15 spielsweise hydrolysierte Polyacrylamide in Betracht, die bis zu 30 Mol-% Acrylsäure-Einheiten aufweisen können. Als kationische Polymere werden beispielsweise wasserlösliche Homo- und Copolymerisate von kationischen Monomeren wie Vinylpyridin, Vinylimidazolidin, Diallylamine, Ethylenimin sowie basische Acrylate und basische Methacrylate eingesetzt. Die basischen (Meth)acrylate können jeweils mit Acrylamid oder
- 20 Methacrylamid copolymerisiert werden. Diese kationischen Polymeren sowie Polyacrylamide können zu weiteren, für das beschriebene Verfahren geeigneten kationischen Polymeren modifiziert werden, beispielsweise kann man sie einer Mannich-Reaktion oder einem Hofmann-Abbau unterwerfen.
- 25 Aus der DE-A 35 06 832 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Trockenfestigkeit bekannt, bei dem man zum Papierstoff zunächst ein wasserlösliches kationisches Polymerisat und anschließend ein wasserlösliches anionisches Polymerisat zugibt. Als anionische Polymerisate kommen beispielsweise Homo- oder Copoly-
- 30 merisate von ethylenisch ungesättigten C₃ – C₅-Carbonsäuren in Betracht. Die Copolymerisate enthalten mindestens 35 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten C₃ – C₅-Carbonsäure (z.B. Acrylsäure) einpolymerisiert. Als kationische Polymerisate werden in den Beispielen Polyethylenimin, Polyvinylamin, Polydiallyldimethylammoniumchlorid und mit Epichlorhydrin vernetzte Kondensationsprodukte aus Adipinsäure und Diethyl-
- 35 Copolymerisaten des N-Vinylformamids ist in Betracht gezogen worden.

Die JP-A 1999-140787 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Wellpappe, wobei man zur Verbesserung der Festigkeitseigenschaften eines Papierprodukts zum Papier-

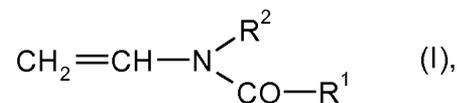
40 stoff 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, eines Polyvinylamins, das durch Hydrolyse von Polyvinylformamid mit einem Hydrolysegrad von 25 bis 100 % zugänglich ist, in Kombination mit einem anionischen Polyacrylamid zugibt, den Papierstoff dann unter Blattbildung entwässert und das Papier trocknet.

Aus der WO 03/052206 ist ein Papierprodukt mit verbesserten Festigkeitseigenschaften bekannt, dass dadurch erhältlich ist, dass man auf die Oberfläche eines Papierprodukts ein Polyvinylamin und eine polymere anionische Verbindung, die mit Polyvinylamin einen Polyelektrolytkomplex bilden kann, oder eine polymere Verbindung mit Aldehydfunktionen wie Aldehydgruppen enthaltende Polysaccharide aufbringt. Man erhält nicht nur eine Verbesserung der Trocken- und Nassfestigkeit des Papiers, sondern beobachtet auch eine Leimungswirkung der Behandlungsmittel.

Aus der WO 2004/061235 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier, insbesondere Tissue, mit besonders hohen Naß- und/oder Trockenfestigkeiten bekannt, bei dem man zum Papierstoff zunächst ein wasserlösliches kationisches Polymerisat zugibt, dass mindestens 1,5 meq/g Polymer an primären Aminofunktionalitäten enthält und ein Molekulargewicht von wenigstens 10.000 Dalton aufweist. Besonders hervorgehoben werden hierbei partiell- und vollhydrolysierte Homopolymerisate des N-Vinylformamids. Anschließend wird ein wasserlösliches anionisches Polymerisat zugegeben, dass anionische und/oder aldehydische Gruppen enthält.

In der DE-A 10 2004 056 551 wird ein weiteres Verfahren zur Verbesserung der Trockenfestigkeit von Papier beschrieben. Bei diesem Verfahren erfolgt eine getrennte Zugabe eines Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren und einer polymeren anionischen Verbindung zu einem Papierstoff, Entwässern des Papierstoffs und Trocknen der Papierprodukte, wobei man als polymere anionische Verbindung mindestens ein Copolymerisat einsetzt, das erhältlich ist durch Copolymerisieren von

(a) mindestens eines N-Vinylcarbonsäureamids der Formel



in der R¹, R² = H oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeuten,

- (b) mindestens eines Säuregruppen enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen und gegebenenfalls
- (c) anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, und gegebenenfalls
- (d) Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisen.

Aus der WO 2006/075115 ist die Verwendung von Hofmann-Abbauprodukten von Copolymeren des Acrylamids oder Methacrylamids in Kombination mit anionischen Polymeren mit einer anionischen Ladungsdichte von > 0,1 meq/g zur Herstellung von Papier und Karton mit einer hohen Trockenfestigkeit bekannt.

In WO 2006/120235 wird ein Verfahren zur Herstellung von Papieren mit einem Füllergehalt von mindestens 15 Gew.-% beschrieben, bei dem Füller und Fasern gemeinsam mit kationischen und anionischen Polymeren behandelt werden, wobei die Behandlung abwechselnd mit kationischen und anionischen Polymeren erfolgt und mindestens 3 Schritte umfasst.

Die WO 2006/090076 betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Papier und Pappe mit hoher Trockenfestigkeit, wobei dem Papierstoff 3 Komponenten zugesetzt werden:

- a) ein Polymer mit primären Aminogruppen und einer Ladungsdichte von $> 1,0$ meq/g
- b) ein zweites, anderes kationisches Polymer mit einer Ladungsdichte von $> 0,1$ meq/g, das durch radikalische Polymerisation von kationischen Monomeren erhältlich ist, und
- c) ein anionisches Polymer mit einer Ladungsdichte von $> 0,1$ meq/g.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit zur Verfügung zu stellen, wobei die Trockenfestigkeitseigenschaften der Papierprodukte gegenüber denjenigen bekannter Produkte möglichst weiter verbessert sind. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, gegenüber bekannten Verfahren eine schnellere Entwässerung des Papierstoffs zu erreichen.

Die Aufgaben werden erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch Zugabe mindestens eines wasserlöslichen kationischen Polymeren und mindestens einer wasserlöslichen polymeren anionischen Verbindung zu einem Papierstoff, Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung und Trocknen der Papierprodukte, wenn man als wasserlösliche kationische Polymere

- (a) Vinylamineinheiten enthaltende Polymere und
- (b) Ethylenimineinheiten enthaltende Polymere

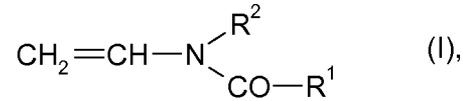
in beliebiger Reihenfolge oder als Mischung zu einem Papierstoff dosiert.

Gegenstand der Erfindung sind außerdem Papiere, die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhältlich sind.

Polymerisate, die Vinylamineinheiten enthalten, sind bekannt, vgl. die zum Stand der Technik genannten DE-A 35 06 832 und DE-A 10 2004 056551. Bei dem erfindungs-

gemäßem Verfahren setzt man als (a) Vinylamineinheiten enthaltende Polymere beispielsweise die Reaktionsprodukte ein, die erhältlich sind

- 5 - durch Polymerisieren mindestens eines Monomeren der Formel



in der $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ oder C_1 - bis C_6 -Alkyl bedeuten,

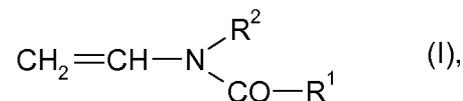
- 10 und anschließende teilweise oder vollständige Abspaltung der Gruppen $-\text{CO}-\text{R}^1$ aus den in das Polymerisat einpolymerisierten Einheiten der Monomeren (I) unter Bildung von Aminogruppen

und/oder

- 15 - durch Hofmann-Abbau von Polymeren, die Acrylamid- und/oder Methacrylamid-einheiten aufweisen.

20 Als (a) Vinylamineinheiten enthaltende Polymere setzt man beispielsweise die Reaktionsprodukte ein, die erhältlich sind durch Polymerisieren von

- (i) mindestens eines Monomeren der Formel



25 in der $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ oder C_1 - bis C_6 -Alkyl bedeuten,

- (ii) mindestens eines anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und gegebenenfalls
30 (iii) mindestens eines vernetzend wirkenden Monomeren mit mindestens zwei Doppelbindungen im Molekül

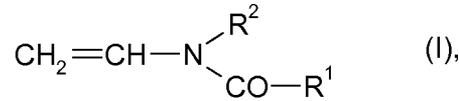
35 und anschließende teilweise oder vollständige Abspaltung der Gruppen $-\text{CO}-\text{R}^1$ aus den in das Polymerisat einpolymerisierten Einheiten der Monomeren (I) unter Bildung von Aminogruppen.

Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate können auch amphoter sein, wenn sie eine kationische Gesamtladung aufweisen. Der Gehalt an kationischen Gruppen im Polymeren soll dabei mindestens 5 Mol-%, vorzugsweise mindestens 10 Mol-% über

dem Gehalt an anionischen Gruppen liegen. Solche Polymere sind beispielsweise erhältlich durch Polymerisieren von

- (i) mindestens eines Monomeren der Formel

5



in der $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ oder C_1 - bis C_6 -Alkyl bedeuten,

- 10 (ii,a) mindestens jeweils einer monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäure, einer monoethylenisch ungesättigten Phosphonsäure, einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen im Molekül und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen und gegebenenfalls

- 15 (ii,b) mindestens eines anderen neutralen und/oder eines kationischen Monomeren und gegebenenfalls

- (iii) mindestens eines vernetzend wirkenden Monomeren mit mindestens zwei Doppelbindungen im Molekül

20

und anschließende teilweise oder vollständige Abspaltung von Gruppen $-\text{CO}-\text{R}^1$ aus den in das Polymerisat einpolymerisierten Monomeren der Formel I unter Bildung von Aminogruppen, wobei der Gehalt an Aminogruppen im Copolymerisat mindestens 5 Mol-% über dem Gehalt an einpolymerisierten Säuregruppen der Monomere (ii,a) beträgt.

25

Vorzugsweise setzt man als (a) Vinylamineinheiten enthaltende Polymere die Reaktionsprodukte ein, die durch Polymerisieren von N-Vinylformamid und anschließende Abspaltung von Formylgruppen aus den in das Polymerisat einpolymerisierten Vinylformamideinheiten unter Bildung von Aminogruppen erhältlich sind oder man verwendet die Reaktionsprodukte, die durch Copolymerisieren von

30

- (i) N-Vinylformamid und
(ii) Acrylnitril

35

und anschließende Abspaltung von Formylgruppen aus den in das Copolymerisat einpolymerisierten Vinylformamideinheiten unter Bildung von Aminogruppen erhältlich sind.

Von Interesse sind außerdem amphotere Vinylamineinheiten enthaltende Polymere, die eine kationische Gesamtladung tragen und die beispielsweise durch Copolymerisieren von

- 5 (i) N-Vinylformamid,
(ii,a) Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen und gegebenenfalls
(ii,b) Acrylnitril und/oder Methacrylnitril

10 und anschließende teilweise oder vollständige Abspaltung von Formylgruppen aus dem in das Polymerisat einpolymerisierten N-Vinylformamid unter Bildung von Aminogruppen erhältlich sind, wobei der Gehalt an Aminogruppen im Copolymerisat mindestens 5 Mol-% über dem Gehalt an einpolymerisierten Säuregruppen der Monomere (ii,a) beträgt.

15

Beispiele für Monomere der Formel I sind N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinylpropionamid und N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinylbutyramid. Die Monomeren der Gruppe (i) können allein oder in Mischung bei der Copolymerisation mit den
20 Monomeren der anderen Gruppen eingesetzt werden. Bevorzugt eingesetztes Monomer dieser Gruppe ist N-Vinylformamid.

Diese Polymere können gegebenenfalls modifiziert sein, indem die N-Vinylcarbonsäureamide (i) zusammen mit (ii) mindestens einem anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren copolymerisiert und die Copolymerisate anschließend unter Bildung von Aminogruppen hydrolysiert werden. Falls bei der Copolymerisation anionische Monomere eingesetzt werden, so wird die Hydrolyse der einpolymerisierten Vinylcarbonsäureamideinheiten so weit geführt, dass der molare Überschuss an Aminoeinheiten gegenüber den anionischen Einheiten im Polymerisat mindestens 5 Mol-%
30 beträgt.

Beispiele für Monomere der Gruppe (ii) sind Ester von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit C_1 - C_{30} -Alkanolen, C_2 - C_{30} -Alkandiolen und C_2 - C_{30} -Aminoalkoholen, Amide von α,β -ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivate, Nitrile von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, Ester von Vinylalkohol und Allylalkohol mit C_1 - C_{30} -Monocarbonsäuren, N-Vinyllactame, stickstoffhaltige Heterocyclen mit α,β -ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, Vinylaromaten, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, C_2 - C_8 -Monoolefine und Mischungen davon.

40

Geeignete Vertreter sind z.B. Methyl(meth)acrylat (diese Schreibweise symbolisiert hier wie auch im folgenden Text sowohl „Acrylate“ als auch „Methacrylate“), Methy-

lethacrylat, Ethyl(meth)acrylat, Ethylethacrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butylethacrylat, n-Octyl(meth)acrylat, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat und Mischungen davon. Geeignete zusätzliche Monomere der Gruppe (ii) sind weiterhin die Ester von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen, vorzugsweise C₂-C₁₂-Aminoalkoholen. Diese können am Aminstickstoff C₁-C₈-monoalkyliert oder -dialkyliert sein. Als Säurekomponente dieser Ester eignen sich z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid, Monobutylmaleat und Gemische davon. Bevorzugt werden Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Gemische eingesetzt. Dazu zählen beispielsweise N-Methylaminomethyl(meth)acrylat, N-Methylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminopropyl(meth)acrylat und N,N-Dimethylaminocyclohexyl(meth)acrylat.

Weiterhin sind als Monomere der Gruppe (ii) geeignet 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethylethacrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 6-Hydroxyhexyl(meth)acrylat und Mischungen davon.

Geeignete zusätzliche Monomere der Gruppe (ii) sind weiterhin Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, n-Propyl(meth)acrylamid, N-(n-Butyl)(meth)acrylamid, tert.-Butyl(meth)acrylamid, n-Octyl(meth)acrylamid, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylamid, Ethylhexyl(meth)acrylamid und Mischungen davon.

Darüber hinaus sind als weitere Monomere der Gruppe (ii) N-[2-(Dimethylamino)ethyl]acrylamid, N-[2-(Dimethylamino)ethyl]methacrylamid, N-[3-(Dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(Dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-[4-(Dimethylamino)butyl]acrylamid, N-[4-(Dimethylamino)butyl]methacrylamid, N-[2-(Diethylamino)ethyl]acrylamid, N-[2-(Diethylamino)ethyl]methacrylamid und Mischungen davon geeignet.

Weitere Beispiele für Monomere der Gruppe (ii) sind Nitrile von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren wie beispielsweise Acrylnitril und Methacrylnitril. Die Anwesenheit von Einheiten dieser Monomeren im Copolymerisat führt während bzw. nach der Hydrolyse zu Produkten, die Amidineinheiten aufweisen, vgl. z.B. EP-A 0 528 409 oder DE-A 43 28 975. Bei der Hydrolyse von N-Vinylcarbonsäureamidpolymeren entstehen nämlich in einer sekundären Reaktion Amidineinheiten, indem Vinylamineinheiten mit einer benachbarten Vinylformamideinheit oder – sofern eine Nitrilgruppe als benachbarte Gruppe im Polymerisat vorhanden ist – damit reagieren. Im Folgenden bedeutet die Angabe von Vinylamineinheiten in den amphoteren

Copolymerisaten oder in nicht modifizierten Homo- bzw. Copolymerisaten immer die Summe aus Vinylamin- und Amidineinheiten.

5 Geeignete Monomere der Gruppe (ii) sind weiterhin N-Vinyllactame und deren Derivate, die z. B. einen oder mehrere C₁-C₆-Alkylsubstituenten (wie oben definiert) aufweisen können. Dazu zählen N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-5-methyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-5-ethyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-6-methyl-2-piperidon, N-Vinyl-6-ethyl-2-piperidon, N-Vinyl-7-methyl-2-caprolactam, N-Vinyl-7-ethyl-2-caprolactam und deren Mischungen.

10

Weiterhin sind als Monomere der Gruppe (ii) N-Vinylimidazole und Alkylvinylimidazole geeignet, insbesondere Methylvinylimidazole wie beispielsweise 1-Vinyl-2-methylimidazol, 3-VinylimidazolN-oxid, 2- und 4-Vinylpyridin-N-oxide sowie betainische Derivate und Quaternisierungsprodukte dieser Monomere sowie Ethylen, Propylen, 15 Isobutylen, Butadien, Styrol, α -Methylstyrol, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid und Mischungen davon.

Die zuvor genannten Monomeren können einzeln oder in Form von beliebigen Mischungen eingesetzt werden. Typischerweise werden sie in Mengen von 1 bis 90 20 Mol-%, bevorzugt 10 bis 80 Mol-% und besonders bevorzugt 10 bis 60 Mol-% eingesetzt.

Zur Herstellung von amphoteren Copolymerisaten kommen als andere monoethylenisch ungesättigte Monomere der Gruppe (ii) auch anionische Monomere in Betracht, 25 die oben als Monomere (ii,a) bezeichnet sind. Sie können gegebenenfalls mit den oben beschriebenen neutralen und/oder kationischen Monomeren (ii,b) copolymerisiert werden. Die Mengen an anionischen Monomeren (ii,a) beträgt jedoch höchstens 45 Mol-%, damit das entstehende amphotere Copolymerisat insgesamt eine kationische Ladung aufweist.

30

Beispiele für anionische Monomere der Gruppe (ii,a) sind ethylenisch ungesättigte C₃- bis C₈-Carbonsäuren wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itoconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Allylessigsäure, Vinylessigsäure und Crotonsäure. Als Monomere dieser Gruppe eignen sich außerdem Sulfogruppen enthaltende Monomere 35 wie Vinylsulfonsäure, Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure und Styrolsulfonsäure sowie Phosphongruppen enthaltende Monomere wie Vinylphosphonsäure. Die Monomeren dieser Gruppe können allein oder in Mischung miteinander, in teilweise oder in vollständig neutralisierter Form bei der Copolymerisation eingesetzt werden. Zur Neutralisation verwendet man beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallbasen, Ammoniak, Amine und/oder Alkanolamine. Beispiele hierfür sind Natronlauge, Kalilauge, 40 Soda, Pottasche, Natriumhydrogencarbonat, Magnesiumoxid, Calciumhydroxid, Calci-

umoxid, Triethanolamin, Ethanolamin, Morpholin, Diethylentriamin oder Tetraethylen-pentamin.

5 Eine weitere Modifizierung der Copolymerisate ist dadurch möglich, dass man bei der Copolymerisation Monomere der Gruppe (iii) einsetzt, die mindestens zwei Doppelbin-
dungen im Molekül enthalten, z. B. Triallylamin, Methylenbisacrylamid, Glykoldiacrylat, Glykoldimethacrylat, Glycerintriacrylat, Pentaerythrittriallylether, mindestens zweifach
10 mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure veresterte Polyalkylenglykole oder Polyole wie Pentaerythrit, Sobit oder Glukose. Falls mindestens ein Monomer der vorstehenden
Gruppe bei der Polymerisation eingesetzt wird, so betragen die angewendeten Mengen bis zu 2 Mol-%, z. B. 0,001 bis 1 Mol-%.

Weiterhin kann es zur Modifizierung der Polymeren sinnvoll sein, den Einsatz vorste-
15 hender Vernetzter mit dem Zusatz von Reglern zu kombinieren. Eingesetzt werden ty-
pischerweise 0,001 bis 5 Mol-%. Anwendung finden können alle literaturbekannten Reg-
ler, z. B. Schwefelverbindungen wie Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglycolat, Thi-
oglycolsäure und Dodecylmercaptan sowie Natriumhypophosphit, Ameisensäure oder
Tribromchlormethan.

20 Zu den Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren gehören auch hydrolysierte
Pffropfpolymerisate von beispielsweise N-Vinylformamid auf Polyalkylenglykolen, Poly-
vinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylformamiden, Polysacchariden wie Stärke, Oligo-
sacchariden oder Monosacchariden. Die Pffropfpolymerisate sind dadurch erhältlich,
dass man beispielsweise N-Vinylformamid in wässrigem Medium in Gegenwart min-
25 destens einer der genannten Pffropfgrundlagen gegebenenfalls zusammen mit copoly-
merisierbaren anderen Monomeren radikalisch polymerisiert und die aufgepfropften
Vinylformamideinheiten anschließend in bekannten Weise zu Vinylamineinheiten
hydrolysiert.

30 Die Hydrolyse der Copolymerisate kann in Gegenwart von Säuren oder Basen oder
auch enzymatisch durchgeführt werden. Bei der Hydrolyse mit Säuren liegen die aus
den Vinylcarbonsäureamideinheiten entstehenden Vinylamingruppen in Salzform vor.
Die Hydrolyse von Vinylcarbonsäureamidcopolymerisaten ist in der EP-A 0 438 744,
Seite 8, Zeile 20 bis Seite 10, Zeile 3, ausführlich beschrieben. Die dort gemachten
35 Ausführungen gelten entsprechend für die Herstellung der erfindungsgemäß einzuset-
zenden Vinylamineinheiten enthaltenden rein kationischen und/oder amphoteren Po-
lymeren mit einer kationischen Gesamtladung. Die Vinylamineinheiten enthaltenden
Polymeren können auch in Form der freien Basen bei dem erfindungsgemäßen Verfah-
ren eingesetzt werden. Solche Polymere fallen beispielsweise bei der Hydrolyse von
40 Vinylcarbonsäureeinheiten enthaltenden Polymeren mit Basen an.

Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren haben beispielsweise K-Werte (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger wässriger Kochsalzlösung bei pH 7, einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-% und einer Temperatur von 25°C) in dem Bereich von 20 bis 250, vorzugsweise 50 bis 150.

5

Die Herstellung der oben beschriebenen Vinylamineinheiten enthaltenden Homo- und Copolymerisate kann durch Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation erfolgen. Bevorzugt ist die Lösungspolymerisation in wässrigen Medien. Geeignete wässrige Medien sind Wasser und Gemische aus Wasser und mindestens einem wassermischbaren Lösungsmittel, z. B. einem Alkohol, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol oder Isopropanol. Die kationischen Polymerisate sind wasserlöslich. Die Löslichkeit in Wasser bei einer Temperatur von 20 °C, 1013 mbar und einem pH von 7,0 beträgt beispielsweise mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%.

10

15

Die Ladungsdichte der kationischen Polymeren (ohne Gegenionen) beträgt beispielsweise mindestens 1,0 meq/g und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 4 bis 10 meq/g.

Als (a) Vinylamineinheiten enthaltende Polymere kommen außerdem die Reaktionsprodukte in Betracht, die durch Hofmann-Abbau von Homo- oder Copolymerisaten des Acrylamids oder Methacrylamids in wässrigem Medium in Gegenwart von Natronlauge und Natriumhypochlorit und anschließende Decarboxylierung der Carbamatgruppen der Umsetzungsprodukte in Gegenwart einer Säure erhältlich sind. Solche Polymere sind beispielsweise aus EP-A 0 377 313 und WO 2006/075115 bekannt. Die Herstellung von Vinylamingruppen enthaltenden Polymeren wird beispielsweise in WO 2006/075115, Seite 4, Zeile 25 bis Seite 10, Zeile 22 sowie in den Beispielen auf den Seiten 13 und 14 ausführlich behandelt. Die dort gemachten Angaben gelten für die Charakterisierung der durch Hofmann-Abbau hergestellten Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren.

20

25

30

Man geht dabei von Polymeren aus, die Acrylamid- und/oder Methacrylamideinheiten enthalten. Es handelt sich dabei um Homo- bzw. Copolymerisate von Acrylamid und Methacrylamid. Als Comonomere kommen beispielsweise Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide, Diallylamin, Methylallylamin und sowie die Salze der Amine und die quaternierten Amine in Betracht. Außerdem eignen sich als Comonomere Dimethylallylammmoniumsalze, Acrylamidpropyltrimethylammoniumchlorid und/oder Methacrylamidpropyltrimethylammoniumchlorid, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, Vinylacetat und Acrylsäure- und Methacrylsäureester. Als Comonomere kommen gegebenenfalls auch anionische Monomere wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Itaconsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Methallylsulfonsäure und Vinylsulfonsäure sowie die Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und

35

40

Ammoniumsalze der genannten sauren Monomeren in Betracht, wobei nicht mehr als 5 Mol-% dieser Monomeren bei der Polymerisation eingesetzt werden. Die Menge an wasserunlöslichen Monomeren wird bei der Polymerisation so gewählt, dass die entstehenden Polymeren in Wasser löslich sind.

5

Als Comonomere können gegebenenfalls auch Vernetzer eingesetzt werden, z. B. ethylenisch ungesättigte Monomere, die mindestens zwei Doppelbindungen im Molekül enthalten wie Triallylamin, Methylenbisacrylamid, Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Polyethylenglykoldimethacrylat, Triallylamin und Trimethyloltrimethacrylat. Falls ein Vernetzer angewendet wird, so betragen die eingesetzten Mengen beispielsweise 5 bis 5000 ppm. Die Polymerisation der Monomeren kann nach allen bekannten Verfahren erfolgen, z. B. durch radikalisch initiierte Lösungs-, Fällungs- oder Suspensionspolymerisation. Man kann dabei gegebenenfalls in Gegenwart üblicher Polymerisationsregler arbeiten.

15

Beim Hofmann-Abbau geht man beispielsweise von 20 bis 40 gew.-%igen wässrigen Lösungen mindestens eines Acrylamid- und/oder Methacrylamideinheiten enthaltenden Polymeren aus. Das Verhältnis von Alkalimetallhypochlorit zu (Meth)acrylamideinheiten im Polymer ist maßgebend für den entstehenden Gehalt an Amingruppen im Polymer. Das molare Verhältnis von Alkylmetallhydroxid zu Alkylmetallhypochlorit beträgt beispielsweise 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 5. Für einen bestimmten Amingruppengehalt im abgebauten Polymer berechnet man die für den Abbau des Polymeren erforderliche Menge an Alkalimetallhydroxid.

25

Der Hofmann-Abbau des Polymeren erfolgt z. B. in dem Temperaturbereich von 0 bis 45 °C, vorzugsweise 10 bis 20 °C in Gegenwart von quaternären Ammoniumsalzen als Stabilisator, um eine Nebenreaktion der entstehenden Aminogruppen mit den Amidgruppen des Ausgangspolymeren zu verhindern. Nach Beendigung der Umsetzung mit Alkylilauge/Alkalimetallhypochlorit wird die wässrige Reaktionslösung in einen Reaktor geleitet, in dem eine Säure für die Decarboxylierung des Umsetzungsprodukts vorgelegt ist. Der pH-Wert des Vinylamineinheiten enthaltenden Reaktionsprodukts wird auf einen Wert von 2 bis 7 eingestellt. Die Konzentration des Vinylamineinheiten enthaltenden Abbauprodukts beträgt beispielsweise mehr als 3,5 Gew.-%, meistens liegt sie oberhalb von 4,5 Gew.-%. Die wässrigen Polymerlösungen können beispielsweise mit Hilfe einer Ultrafiltration aufkonzentriert werden.

35

Zu den Ethylenimineinheiten enthaltenden Polymeren gehören alle Polymere, die durch Polymerisation von Ethylenimin in Gegenwart von Säuren, Lewissäuren oder Halogenalkanen erhältlich sind wie Homopolymerisate des Ethylenimins oder Pfropfpolymerisate von Ethylenimin, vgl. US 2,182,306 oder in US 3,203,910. Diese Polymeren können gegebenenfalls nachträglich einer Vernetzung unterworfen werden. Als Vernetzer kommen z. B. alle multifunktionellen Verbindungen in Betracht, die gegenüber

40

primären Aminogruppen reaktive Gruppen enthalten z.B. multifunktionelle Epoxide wie Bisglyciylether von Oligo- oder Polyethylenoxiden oder anderen multifunktionellen Alkoholen wie Glycerin oder Zuckern, multifunktionelle Carbonsäureester, multifunktionelle Isocyanate, multifunktionelle Acrylsäure- oder Methacrylsäureester, multifunktionelle Acrylsäure – oder Methacrylsäureamide, Epichlorhydrin, multifunktionelle Säurehalogenide, multifunktionelle Nitrile, α,ω -Chlorhydrinether von Oligo- oder Polyethylenoxiden oder von anderen multifunktionellen Alkoholen wie Glycerin oder Zuckern, Divinylsulfon, Maleinsäureanhydrid oder ω -Halogen-carbonsäurechloride, multifunktionelle Halogenalkane insbesondere α,ω -Dichloralkane. Weitere Vernetzer sind in WO 97/25367, Seiten 8 bis 16 beschrieben.

Ethylenimineinheiten enthaltende Polymere sind beispielsweise aus EP-A- 0411400, DE 2434816 und US 4,066,494 bekannt.

15 Als (b) Ethylenimineinheiten enthaltende Polymere verwendet man z. B. bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mindestens ein wasserlösliches kationisches Polymer aus der Gruppe der

- Homopolymerisate des Ethylenimins,
- 20 - mit mindestens bifunktionellen Vernetzern umgesetzten Polyethylenimine,
- mit Ethylenimin gepropften Polyamidoamine, die mit mindestens bifunktionellen Vernetzern umgesetzt sind,
- Umsetzungsprodukte von Polyethylenimininen mit einbasischen Carbonsäuren zu amidierten Polyethylenimininen,
- 25 - Michaeladditionsprodukte von Polyethylenimininen an ethylenisch ungesättigte Säuren, Salze, Ester, Amide oder Nitrile von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren,
- phosphonomethylierten Polyethylenimine,
- carboxylierten Polyethylenimine und
- 30 - alkoxylierten Polyethylenimine.

Polymere, die dadurch erhalten werden, dass man zunächst mindestens eine Polycarbonsäure mit mindestens einem Polyamin zu Polyamidoamine kondensiert, dann mit Ethylenimin ppropft und die Umsetzungsprodukte anschließend mit einer der oben genannten Verbindungen vernetzt, gehören zu den bevorzugt in Betracht kommenden Ethylenimineinheiten enthaltenden Verbindungen. Ein Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen ist beispielsweise in DE-A-2434816 beschrieben, wobei α,ω -Chlorhydrinether von Oligo- oder Polyethylenoxiden als Vernetzer Anwendung finden.

40 Besonders bevorzugt sind Produkte der beiden vorstehenden Typen, die einer Ultrafiltration unterzogen und so in ihrer Molekulargewichtsverteilung optimiert wurden. Sol-

che ultrafiltrierten Produkte werden ausführlich in WO 00/67884 und WO 97/ 25367 beschrieben.

Umsetzungsprodukte von Polyethyleniminen mit einbasischen Carbonsäuren zu amidierten Polyethyleniminen sind aus der WO 94/12560 bekannt. Michaeladditionsprodukte von Polyethyleniminen an ethylenisch ungesättigte Säuren, Salze, Ester, Amide oder Nitrile von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren sind Gegenstand der
5
WO 94/14873. Phosphonomethylierte Polyethylenimine werden ausführlich in der WO 97/25367 beschrieben. Carboxylierten Polyethylenimine sind beispielsweise mit Hilfe einer Steckersynthese durch Umsetzung von Polyethyleniminen mit Formaldehyd
10 und Ammoniak/Cyanwasserstoff und Hydrolyse der Umsetzungsprodukte erhältlich. Alkoxylierte Polyethylenimine sind durch Umsetzung von Polyethyleiminen mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid und/oder Propylenoxid herstellbar.

Die Ethylenimineinheiten enthaltenden Polymeren haben beispielsweise Molmassen
15 von 10 000 bis 3 000 000. Die kationische Ladung der Ethylenimineinheiten enthaltenden Polymeren beträgt z.B. mindestens 4 meq/g. Sie liegt meistens in dem Bereich von 8 bis 20 meq/g.

Das Gewichtsverhältnis von (a) Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren zu (b)
20 Ethylenimineinheiten enthaltenden Polymeren beträgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise 10 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise 5 : 1 bis 1 : 5. Die Kombination aus Ethylenimineinheiten enthaltenden Polymeren und Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Papier beispielsweise in einer Menge von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis
25 1,0 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff eingesetzt.

Zu den wasserlöslichen polymeren anionischen Verbindungen gehören alle Polymere, die Säuregruppen oder deren Salze tragen und eine Ladungsdichte von > 0,5 meq/g besitzen. Bei den Säuregruppen kann es sich um Carboxylgruppen, Sulfonsäuregruppen und Phosphonsäuregruppen handeln. Auch Ester der Phosphorsäure gehören
30 hierzu, wobei mindestens eine Säurefunktion der Phosphorsäure nicht verestert ist. Grundsätzlich Verwendung finden können Polymerisate, Polykondensate z.B. Polyasparaginsäure , Polyadditionsverbindungen und auch durch ringöffnende Polymerisation hergestellte Verbindungen mit einer Ladungsdichte von jeweils > 0,5 meq/g. Ebenfalls anwendbar sind Polymere, die durch polymeranaloge Reaktionen wie Strecker-Reaktion oder durch Phosphonomethylierung mit sauren Gruppen modifiziert wurden. Bevorzugt sind jedoch Polymerisate folgender Zusammensetzung:

- (1) wenigstens einem Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
40 (1.1) monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphorsäureestern und Derivaten davon, und

- (1.2) monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, deren Salzen und Dicarbonsäureanhydriden,
- (2) gegebenenfalls wenigstens einem von den Komponenten (1.1) und (1.2) verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomer, und
- (3) gegebenenfalls wenigstens eine Verbindung, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweist,
- mit der Maßgabe, dass das Monomeregemisch mindestens ein Monomer (1) mit mindestens einer freien Säuregruppe und/oder einer Säuregruppe in Salzform enthält.

Als Monomere der Gruppe (1.1) sind Verbindungen geeignet, die einen organischen Rest mit einer polymerisierbaren, α,β -ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und mindestens einer Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppe pro Molekül aufweisen. Geeignet sind weiterhin die Salze und Ester der zuvor genannten Verbindungen. Bei den Estern der Phosphonsäuren kann es sich dabei um die Mono- oder die Diester handeln. Geeignete Monomere (1.1) sind weiterhin Ester der Phosphorsäure mit Alkoholen mit einer polymerisierbaren, α,β -ethylenisch ungesättigten Doppelbindung. Dabei kann ein Proton der Phosphorsäuregruppe oder es können die beiden übrigen Protonen der Phosphorsäuregruppe durch geeignete Basen neutralisiert oder mit Alkoholen, die keine polymerisierbaren Doppelbindungen aufweisen, verestert sein.

Geeignete Basen zur teilweisen oder vollständigen Neutralisation der Säuregruppen der Monomere (1.1) sind beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallbasen, Ammoniak, Amine und/oder Alkanolamine. Beispiele hierfür sind Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Magnesiumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumhydroxid, Calciumoxid, Triethanolamin, Ethanolamin, Morpholin, Diethylentriamin oder Tetraethylenpentin. Geeignete Alkohole zur Veresterung der Phosphorsäure sind beispielsweise C_1 - C_6 -Alkanole, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol sowie deren Isomere.

Zu den Monomeren (1.1) zählen beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylenphosphonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure, $CH_2=CH-NH-CH_2-PO_3H$, Vinylphosphonsäuremonomethylester, Vinylphosphonsäuredimethylester, Allylphosphonsäure, Allylphosphonsäuremonomethylester, Allylphosphonsäuredimethylester, Acrylamidomethylpropylphosphonsäure, (Meth)acrylethylenglykolphosphat und Phosphorsäuremonoallylester.

Werden als Komponente (1.1) ausschließlich Monomere eingesetzt, bei denen alle Protonen der Säuregruppen verestert sind, wie z. B. Vinylphosphonsäuredimethylester oder Allylphosphonsäuredimethylester, so wird zur Polymerisation wenigstens eine monoethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäure oder ein Salz davon
5 eingesetzt, wie sie im Folgenden als Komponente (1.2) beschrieben werden. Somit ist sichergestellt, dass die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymerisate anionische Gruppen aufweisen.

Die zuvor genannten Monomere (1.1) können einzeln oder in Form von beliebigen Mischungen bei der Herstellung der anionischen Polymeren eingesetzt werden.
10

Als Monomere der Gruppe (1.2) kommen monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen sowie die wasserlöslichen Salze wie Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze dieser Carbonsäuren und die monoethylenisch ungesättigten
15 Carbonsäureanhydride in Betracht. Zu dieser Gruppe von Monomeren gehören beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloracrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure, Methylenmalonsäure, Allylessigsäure, Vinylessigsäure und Crotonsäure. Die Monomeren der Gruppe (1.2) können
20 allein oder in Mischung miteinander, in teilweise oder in vollständig neutralisierter Form bei der Homo- bzw. Copolymerisation eingesetzt werden. Zur Neutralisation geeignete Basen sind die oben bei der Komponente (1.1) genannten Verbindungen.

Das wasserlösliche anionische Polymerisat enthält wenigstens ein Monomer aus der
25 Gruppe (1), das ausgewählt ist aus den Untergruppen (1.1) und/oder (1.2). Selbstverständlich kann das wasserlösliche Copolymerisat auch Mischungen von Monomeren aus den Untergruppen (1.1) und (1.2) einpolymerisiert enthalten.

Die Copolymerisate können zur Modifizierung gegebenenfalls wenigstens ein weiteres
30 Monomer der Gruppe (2) in einpolymerisierter Form enthalten. Vorzugsweise sind diese Monomere ausgewählt unter Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C_1 - C_{30} -Alkanolen, C_2 - C_{30} -Alkandiolen und C_2 - C_{30} -Aminoalkoholen, Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, Estern von Vinylalkohol und Allylalkohol mit C_1 - C_{30} -
35 Monocarbonsäuren, N-Vinyllactamen, stickstoffhaltigen Heterocyclen mit α,β -ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, Vinylaromaten, Vinylhalogeniden, Vinylidenhalogeniden, C_2 - C_8 -Monoolefinen und Mischungen davon.

Geeignete Vertreter der Gruppe (2) sind z. B. Methyl(meth)acrylat, Methylethacrylat,
40 Ethyl(meth)acrylat, Ethylethacrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butylethacrylat, n-Ocetyl(meth)acrylat, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat und Mischungen davon.

Geeignete zusätzliche Monomere (2) sind weiterhin Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, n-Propyl(meth)acrylamid, N-(n-Butyl)(meth)acrylamid, tert.-Butyl(meth)acrylamid, n-Octyl(meth)acrylamid, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylamid, Ethylhexyl(meth)acrylamid und Mischungen davon.

Weiterhin sind als Monomere (2) geeignet 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethylethacrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 6-Hydroxyhexyl(meth)acrylat und Mischungen davon.

Weiterhin geeignete Monomere der Gruppe (2) sind Nitrile von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie beispielsweise Acrylnitril und Methacrylnitril.

Geeignete Monomere der Gruppe (2) sind weiterhin N-Vinylactame und deren Derivate, die z. B. einen oder mehrere C_1 - C_6 -Alkylsubstituenten (wie oben definiert) aufweisen können. Dazu zählen N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-5-methyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-5-ethyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-6-methyl-2-piperidon, N-Vinyl-6-ethyl-2-piperidon, N-Vinyl-7-methyl-2-caprolactam, N-Vinyl-7-ethyl-2-caprolactam und deren Mischungen.

Geeignete zusätzliche Monomere der Gruppe (2) sind weiterhin Ethylen, Propylen, Isobutylen, Butadien, Styrol, α -Methylstyrol, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid und Mischungen davon.

Die zuvor genannten Monomere der Gruppe (2) können bei der Copolymerisation mit mindestens einem anionischen Monomer einzeln oder in Form von beliebigen Mischungen eingesetzt werden.

Eine weitere Modifizierung der Copolymerisate ist dadurch möglich, dass man bei der Copolymerisation Monomere der Gruppe (3) einsetzt, die mindestens zwei Doppelbindungen im Molekül enthalten, z. B. Methylenbisacrylamid, Glykoldiacrylat, Glykoldimethacrylat, Glycerintriacrylat, Pentaerythrittriallylether, mindestens zweifach mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure veresterte Polyalkylenglykole oder Polyole wie Pentaerythrit, Sobit oder Glukose. Falls mindestens ein Monomer der Gruppe (3) bei der Copolymerisation eingesetzt wird, so betragen die angewendeten Mengen bis zu 2 Mol-%, z. B. 0,001 bis 1 Mol-%.

Weiterhin kann es sinnvoll sein, bei der Polymerisation den Einsatz vorstehender Vernetzter mit dem Zusatz von Reglern zu kombinieren. Eingesetzt werden typischerweise 0,001 bis 5 Mol-% mindestens eines Reglers. Anwendung finden können alle literatur-

bekannten Regler wie Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglycolat, Thioglycolsäure, Dodecylmercaptan, Natriumhypophosphit, Ameisensäure und/oder Tribromchlormethan.

Vorzugsweise verwendet man als anionische polymere Verbindung Homopolymerisate von ethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäuren, insbesondere Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure sowie hydrolysierte Homopolymerisate von Maleinsäureanhydrid und von Itaconsäureanhydrid. Bevorzugt in Betracht kommende anionische Copolymerisate enthalten beispielsweise (1) 10 bis 99 Gew.-% mindestens einer ethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäure und (2) 90 bis 1 Gew.-% mindestens eines Amids, Nitrils und/oder eines Esters einer ethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäure in einpolymerisierter Form. Die Summe der Gewichtsprozentanteile aus den Komponenten (1) und (2) beträgt dabei immer 100. Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus Acrylsäure und Acrylamid, Copolymerisate aus Acrylsäure und Acrylnitril, Copolymerisate aus Acrylsäure und N-Vinylformamid, Copolymerisate aus Methacrylsäure und Methacrylamid, Copolymerisate aus Methacrylsäure und N-Vinylformamid, Copolymerisate aus Acrylsäure und Methacrylamid, Copolymerisate aus Acrylsäure und Methacrylnitril, Copolymerisate aus Methacrylsäure und Methacrylnitril sowie Copolymerisate aus Acrylsäure, Acrylamid und Acrylnitril.

Die anionischen Polymerisate sind wasserlöslich. Sie können in Form der freien Säuren und/oder als Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder als Ammoniumsalz bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Sie haben beispielsweise einen K-Wert von 50 bis 250 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 gew.-%iger wässriger Kochsalzlösung bei 25 °C und pH 7).

Das wasserlösliche anionische Polymer wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in einer Menge von beispielsweise 0,01 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1,0 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, eingesetzt. Das Gew.-Verhältnis von kationischen Polymeren (a) Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren und (b) Ethylenimineinheiten enthaltenden Polymeren zu den wasserlöslichen polymeren anionischen Verbindungen beträgt beispielsweise 3 : 1 bis 1 : 3 und liegt vorzugsweise bei 1 : 1.

Für die Papierherstellung kommen als Faserstoffe zur Herstellung der Pulpen kommen sämtliche dafür gebräuchlichen Qualitäten in Betracht, z.B. Holzstoff, gebleichter und ungebleichter Zellstoff sowie Papierstoffe aus allen Einjahrespflanzen. Zu Holzstoff gehören beispielsweise Holzschliff, thermomechanischer Stoff (TMP), chemothermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochausbeute-Zellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP). Als Zellstoff kommen beispielsweise Sulfat-, Sulfit- und Natronzellstoffe in Betracht. Beispielsweise verwendet man ungebleichten Zellstoff, der auch als ungebleichter Kraftzellstoff bezeichnet wird. Geeignete Einjah-

respflanzen zur Herstellung von Papierstoffen sind beispielsweise Reis, Weizen, Zuckerrohr und Kenaf.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für die Herstellung von trockenfest ausgerüsteten Papieren aus Altpapier (umfassend deinked Altpapier), das entweder allein oder in Mischung mit anderen Faserstoffen eingesetzt wird. Man kann auch von Fasermischungen aus einem Primärstoff und zurückgeführtem gestrichenem Ausschuss ausgehen, z. B. gebleichtes Kiefersulfat in Mischung mit zurückgeführtem gestrichenem Ausschuss. Das erfindungsgemäße Verfahren ist für die Herstellung von Papier, Pappe und Karton aus Altpapier und in speziellen Fällen auch aus deinked Altpapier von technischem Interesse, weil es die Festigkeitseigenschaften der zurückgeführten Fasern deutlich erhöht. Es hat besondere Bedeutung für die Verbesserung von Festigkeitseigenschaften von graphischen Papieren und von Verpackungspapieren.

15

Der pH-Wert der Stoffsuspension liegt beispielsweise in dem Bereich von 4,5 bis 8, meisten bei 6 bis 7,5. Zur Einstellung des pH-Wertes kann man beispielsweise eine Säure wie Schwefelsäure oder Aluminiumsulfat verwenden.

20

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise zunächst die kationischen Polymerisate, nämlich (a) Vinylamineinheiten enthaltende Polymere und (b) Ethylenimineinheiten enthaltende Polymere, zum Papierstoff dosiert. Die Zugabe der kationischen Polymeren kann dabei zum Dickstoff (Faserkonzentration >15 g/l, z.B. in dem Bereich von 25 bis 40 g/l bis zu 60 g/l) oder vorzugsweise zu einem Dünnstoff (Faserkonzentration <15 g/l, z.B. in dem Bereich von 5 bis 12 g/l) erfolgen. Die Zugabe erfolgt vorzugsweise vor den Sieben, sie kann jedoch auch zwischen einer Scherstufe und einem Screen oder danach liegen. Die Dosierung der kationischen Polymeren (a) und (b) zum Papierstoff kann beispielsweise nacheinander, gleichzeitig oder auch als Mischung von (a) und (b) erfolgen.

30

Die anionische Komponente wird meistens erst nach der Zugabe der kationischen Polymeren (a) und (b) zum Papierstoff zugegeben, kann aber auch gleichzeitig, jedoch getrennt von den kationischen Polymeren zum Papierstoff dosiert werden. Weiterhin ist es auch möglich zuerst die anionische und nachfolgend die kationische Komponente zuzugeben oder zunächst eine der kationischen Komponenten (a) oder (b) zum Papierstoff zu dosieren, dann das anionische Polymer zuzugeben und anschließend die andere kationische Komponente zuzusetzen.

35

40

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die üblicherweise bei der Papierherstellung verwendeten Prozesschemikalien in den üblichen Mengen eingesetzt werden, z. B. Retentionsmittel, Entwässerungsmittel, andere Trockenverfestiger wie beispiels-

weise Stärke, Pigmente, Füllstoffe, optische Aufheller, Entschäumer, Biozide und Papierfarbstoffe.

5 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man trockenfest ausgerüstete Papiere, deren Trockenfestigkeit gegenüber Papieren, die nach bekannten Verfahren hergestellt werden, eine erhöhte Trockenfestigkeit aufweisen. Außerdem ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Entwässerungsgeschwindigkeit im Vergleich mit bekannten Verfahren verbessert.

10 Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten, falls nichts anderes angegeben ist, Gewichtsprozent. Der K-Wert der Polymerisate wurde nach Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58 – 64 und 71 – 74 (1932) bei einer Temperatur von 25 °C in 5 gew.-%igen wässrigen Kochsalzlösungen bei einem pH-Wert von 7 und einer Polymerkonzentration von 0,5% bestimmt.

15

Für die einzelnen Tests wurden in Laborversuchen Blätter in einem Rapid-Köthen-Laborblattbildner hergestellt. Die Blätter wurden für 24 Stunden bei 23 °C und einer Luftfeuchtigkeit von 50 % gelagert. Danach wurden folgende Festigkeitsprüfungen durchgeführt:

20

- Berstdruck nach DIN ISO 2758 (bis 600 kPa), DIN ISO 2759 (ab 600 kPa)
- SCT nach DIN 54518 (Bestimmung des Streifenstauchwiderstandes)
- CMT nach DIN EN 23035 (Bestimmung des Flachstauchwiderstandes)
- DIN EN ISO 7263 (Bestimmung des Flachstauchwiderstandes an labormäßig gewellter Wellpappe)

25

Beispiele

30 In den Beispielen und in den Vergleichsbeispielen wurden folgende Polymere verwendet:

Polymer KA

Polyethylenimin (Polymin® P, BASF SE, D-67056 Ludwigshafen)

35 Polymer KB

Verwendet wurde ein mit Ethylenimin gepropftes und mit einem Dichlorhydrinether von Polyethylenglykol vernetztes Polyamidoamin, wie in DE-A 2434816, Beispiel 13 beschrieben.

40 Polymer KC

Verwendet wurde ein mit Ethylenimin gepropftes und vernetztes Polyamidoamin, das zusätzlich noch einer Ultrafiltration unterworfen wurde, vgl. WO 00/67884, Seite 23, Beispiel B1b.

5 Polymer KD

Verwendet wurde ein zu 30 % teilhydrolysiertes Polyvinylformamid mit einem K-Wert von 90, wie in DE-A 10 2004 056551, Seite 9, letzter Abschnitt als PVAm 4 beschrieben.

10 Polymer KE

Verwendet wurde ein Polymer, das durch saure Hydrolyse eines Copolymers aus 30 Mol-% N-Vinylformamid und 70 Mol-% Acrylnitril hergestellt wurde, wie in DE 4328975 als Beispiel P auf den Seiten 8 und 9 beschrieben.

15 Polymer KF

Verwendet wurde ein handelsübliches Hofmann-Abbau Produkt der Firma SNF mit der Bezeichnung RSL HF 70D. Das Produkt hatte einen Festgehalt von 24,2 %, eine Viskosität von 19 mPas (Brookfield, LVT, Spindel 1, 60 Upm, 20°C) und eine Ladungsdichte von 57,2 meq/100 g Produkt (Polyelektrolyttitration).

20

Polymer KG

Das verwendete Polymer war identisch mit dem in WO 2006/075115 auf Seite 13 in der Tabelle als C8 béta 2 bezeichnete Hofmann-Abbauprodukt. Es wurde hergestellt durch Umsetzung von Polyacrylamid mit Natriumhypochlorit im Molverhältnis 1 : 1, und Natronlauge, wobei das Molverhältnis von Natriumhydroxid zu Natriumhypochlorit 2 : 1 betrug.

25

Polymer KH

Das verwendete Polymer war identisch mit dem in WO 2006/090076 auf Seite 15, Zeile 23 als C2 bezeichneten glyoxylierten Copolymer aus 95 Mol-% Acrylamid und 5 Mol-% Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC).

30

Polymer AA

Copolymer aus 70 % N-Vinylformamid und 30 % Acrylsäure in Form des Na-Salzes mit einem K-Wert von 85, wie in DE 10 2004 056551 auf Seite 9, letzter Abschnitt als Copolymerisat 4 beschrieben.

35

Polymer AB

Das verwendete Polymer war identisch mit dem in WO 2006/075115 auf Seite 14 in der Tabelle als A1 bezeichneten Copolymer aus 70 % Acrylamid und 30 % Acrylsäure in Form des Na-Salzes.

40

Polymer AC

Das verwendete Polymer war identisch mit dem in WO 2006/075115 auf Seite 14 in der Tabelle als A2 bezeichneten Copolymer aus 70 Mol-% Acrylamid und 30 Mol-% Acrylsäure, vernetzt mit Methylenbisacrylamid (MBA) in Form des Na-Salzes. Das Copolymer hatte eine anionische Ladung von 3,85 meq/g.

Polymer AD

Das verwendete Polymer war identisch mit dem in WO 2006/090076 auf Seite 16 in der Tabelle als A2 bezeichneten Copolymer aus 70 Mol-% Acrylamid und 30 Mol-% Acrylsäure, vernetzt mit Methylenbisacrylamid (MBA) in Form des Na-Salzes. Das Copolymer hatte eine anionische Ladung von 3,85 meq/g.

Herstellung des Papierstoffs für die Beispiele und Vergleichsbeispiele

Ein Papier aus 100 % Altpapier (Mischung der Sorten: 1.02, 1.04, 4.01) wurde mit Trinkwasser bei einer Stoffdichte von 4 % in einem Laborpulper stippenfrei aufgeschlagen und in einem Laborrefiner auf einen Mahlgrad von 40 °SR gemahlen. Dieser Stoff wurde anschließend mit Trinkwasser auf eine Stoffdichte von 0,7 % verdünnt.

Entwässerungsprüfung

In den Beispielen und Vergleichsbeispielen wurde jeweils 1 Liter des oben beschriebenen Papierstoffs verwendet und jeweils nacheinander mit den in der Tabelle jeweils angegebenen wasserlöslichen Polymeren unter Rühren versetzt und danach mit Hilfe eines Schopper-Riegler-Entwässerungsprüfers entwässert, wobei man die Zeit in Sekunden für eine Durchflussmenge (Filtrat) von 600 ml bestimmte. Die Konzentration der wasserlöslichen kationischen und anionischen Polymeren, die jeweils als Trockenverfestigungsmittel für Papier getestet wurden, betrug jeweils 1 %. Die Messergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

Blattbildung

In den Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden dem oben beschriebenen Papierstoff unter Rühren die in der Tabelle angegebenen Polymeren nacheinander zugesetzt. Die Polymerkonzentration der wässrigen Lösungen der kationischen und der anionischen Polymeren betrug jeweils 1 %. In der Tabelle sind die jeweils eingesetzten Mengen der Polymeren in Gewichtsprozent, bezogen auf den Festgehalt des Papierstoffs angegeben. Nach der letzten Zugabe eines wasserlöslichen Polymers zum Papierstoff wurde soviel Stoff abgenommen (ca. 500 ml), um auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner ein Blatt mit einem Flächengewicht von 120 g/m² (3,2 g otro = ofentrocken) herzustellen. Die Blätter wurden, wie im Rapid-Köthen-Verfahren üblich, abgegautscht und 8 Minuten bei 110 °C in einem Trockenzyylinder getrocknet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

Tabelle 1

Beispiele	Kationisches Polymer 1	Dosierung [%]	Kationisches Polymer 2	Dosierung [%]	anionisches Polymer	Dosierung [%]	Entwässerungszeit für 600 ml [s]	Berstdruck [kPa]	SCT [kN]	CMT ₃₀ [N]
Vergleich 1	ohne		ohne		ohne		87	291	1,37	137
Vergleich 2	Polymer KD	0,3	ohne		Polymer AA	0,3	72	375	2,04	180
Vergleich 3	Polymer KG	0,3	ohne		Polymer AB	0,3	79	345	1,59	163
Vergleich 4	Polymer KG	0,3	ohne		Polymer AC	0,3	76	358	1,61	170
Vergleich 5	Polymer KH	0,16	Polymer KG	0,14	Polymer AD	0,3	76	359	1,6	171
Beispiel 1	Polymer KA	0,1	Polymer KD	0,2	Polymer AA	0,3	69	376	2,06	180
Beispiel 2	Polymer KB	0,1	Polymer KD	0,2	Polymer AA	0,3	56	380	2,11	181
Beispiel 3	Polymer KC	0,1	Polymer KD	0,2	Polymer AA	0,3	50	385	2,17	186
Beispiel 4	Polymer KC	0,15	Polymer KD	0,15	Polymer AA	0,3	53	379	2,1	182

Beispiele	Kationisches Polymer 1	Dosierung [%]	Kationisches Polymer 2	Dosierung [%]	anionisches Polymer	Dosierung [%]	Entwässerungszeit für 600 ml [s]	Berstdruck [kPa]	SCT [kN]	CMT ₃₀ [N]
Beispiel 5	Polymer KC	0,2	Polymer KD	0,1	Polymer AA	0,3	60	377	2,05	181
Beispiel 6	Polymer KC	0,1	Polymer KD	0,2	Polymer AB	0,3	51	386	2,12	182
Beispiel 7	Polymer KC	0,1	Polymer KD	0,2	Polymer AC	0,3	50	388	2,16	185
Beispiel 8	Polymer KC	0,1	Polymer KE	0,2	Polymer AA	0,3	51	386	2,14	183
Beispiel 9	Polymer KF	0,2	Polymer KA	0,1	Polymer AA	0,3	77	358	1,6	170
Beispiel 10	Polymer KF	0,2	Polymer KB	0,1	Polymer AA	0,3	73	361	1,63	174
Beispiel 11	Polymer KF	0,2	Polymer KC	0,1	Polymer AA	0,3	67	368	1,67	177
Beispiel 12	Polymer KF	0,15	Polymer KC	0,15	Polymer AA	0,3	69	362	1,63	173

Beispiele	Kationisches Polymer 1	Dosierung [%]	Kationisches Polymer 2	Dosierung [%]	anionisches Polymer	Dosierung [%]	Entwässerungszeit für 600 ml [s]	Berstdruck [kPa]	SCT [kN]	CMT ₃₀ [N]
Beispiel 13	Polymer KF	0,1	Polymer KC	0,2	Polymer AA	0,3	74	359	1,6	173
Beispiel 14	Polymer KF	0,2	Polymer KC	0,1	Polymer AB	0,3	66	363	1,64	174
Beispiel 15	Polymer KF	0,2	Polymer KC	0,1	Polymer AC	0,3	64	365	1,68	177

Vergleich 2 nach Beispiel 6 der DE-A-10 2004 056551

Vergleich 3 nach Beispiel 17 der WO-A-2006/075115

Vergleich 4 nach Beispiel 1 der WO-A-2006/075115

Vergleich 5 nach Beispiel 5 der WO-A-2006/090076

Patentansprüche

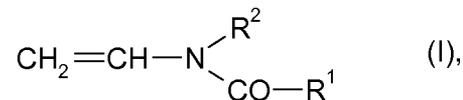
1. Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch Zugabe mindestens eines wasserlöslichen kationischen Polymeren
 5 und mindestens einer wasserlöslichen polymeren anionischen Verbindung zu einem Papierstoff, Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung und Trocknen der Papierprodukte, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliche kationische Polymere

- 10 (a) Vinylamineinheiten enthaltende Polymere und
 (b) Ethylenimineinheiten enthaltende Polymere

in beliebiger Reihenfolge oder als Mischung zu einem Papierstoff dosiert.

15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als (a) Vinylamineinheiten enthaltende Polymere die Reaktionsprodukte einsetzt, die erhältlich sind

20 - durch Polymerisieren mindestens eines Monomeren der Formel



in der R¹, R² = H oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeuten,

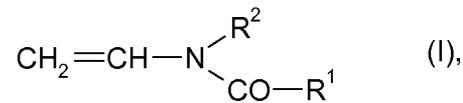
25 und anschließende teilweise oder vollständige Abspaltung der Gruppen -CO-R¹ aus den in das Polymerisat einpolymerisierten Einheiten der Monomeren (I) unter Bildung von Aminogruppen

und/oder

30 - durch Hofmann-Abbau von Polymeren, die Acrylamid- und/oder Methacrylamideinheiten aufweisen.

35 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als (a) Vinylamineinheiten enthaltende Polymere die Reaktionsprodukte einsetzt, die erhältlich sind durch Polymerisieren von

- (i) mindestens eines Monomeren der Formel



5 in der R¹, R² = H oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeuten,

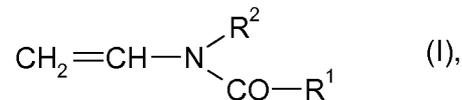
- (ii) mindestens eines anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und gegebenenfalls
 (iii) mindestens eines vernetzend wirkenden Monomeren mit mindestens zwei
 10 Doppelbindungen im Molekül

und anschließende teilweise oder vollständige Abspaltung der Gruppen –CO-R¹ aus den in das Polymerisat einpolymerisierten Einheiten der Monomeren (I) unter Bildung von Aminogruppen.

15

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als (a) Vinylamineinheiten enthaltende Polymere die Reaktionsprodukte einsetzt, die erhältlich sind durch Polymerisieren von

- 20 (i) mindestens eines Monomeren der Formel



in der R¹, R² = H oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeuten,

25

- (ii,a) mindestens jeweils einer monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäure, einer monoethylenisch ungesättigten Phosphonsäure, einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen im Molekül und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen und
 30 gegebenenfalls
 (ii,b) mindestens eines anderen neutralen und/oder eines kationischen Monomeren und gegebenenfalls
 (iii) mindestens eines vernetzend wirkenden Monomeren mit mindestens zwei
 35 Doppelbindungen im Molekül

35

und anschließende teilweise oder vollständige Abspaltung von Gruppen –CO-R¹ aus den in das Polymerisat einpolymerisierten Monomeren der Formel I unter Bildung von Aminogruppen, wobei der Gehalt an Aminogruppen im Copolymerisat mindestens 5 Mol-% über dem Gehalt an einpolymerisierten Säuregruppen der Monomere (ii,a) beträgt.

40

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als (a) Vinylamineinheiten enthaltende Polymere die Reaktionsprodukte einsetzt, die durch Polymerisieren von N-Vinylformamid und anschließende Abspaltung von Formylgruppen aus den in das Polymerisat einpolymerisierten Vinylformamideinheiten unter Bildung von Aminogruppen erhältlich sind.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als (a) Vinylamineinheiten enthaltende Polymere die Reaktionsprodukte einsetzt, die durch Copolymerisieren von
- (i) Vinylformamid und
 - (ii) Acrylnitril
- und anschließende Abspaltung von Formylgruppen aus den in das Copolymerisat einpolymerisierten Vinylformamideinheiten unter Bildung von Aminogruppen erhältlich sind.
7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als (a) Vinylamineinheiten enthaltende Reaktionsprodukte die Reaktionsprodukte einsetzt, die durch Copolymerisieren von
- (i) N-Vinylformamid,
 - (ii,a) Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen und gegebenenfalls
 - (ii,b) Acrylnitril und/oder Methacrylnitril
- und anschließende teilweise oder vollständige Abspaltung von Formylgruppen aus dem in das Polymerisat einpolymerisierten N-Vinylformamid unter Bildung von Aminogruppen, wobei der Gehalt an Aminogruppen im Copolymerisat mindestens 5 Mol-% über dem Gehalt an einpolymerisierten Säuregruppen der Monomere (ii,a) beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als (a) Vinylamineinheiten enthaltende Polymere die Reaktionsprodukte einsetzt, die durch Hofmann-Abbau von Homo- oder Copolymerisaten des Acrylamids oder Methacrylamids in wässrigem Medium in Gegenwart von Natronlauge und Natriumhypochlorit und anschließende Decarboxylierung der Carbamatgruppen des Umsetzungsprodukts in Gegenwart einer Säure erhältlich sind.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als (b) Ethylenimineinheiten enthaltende Polymere mindestens ein wasserlösliches kationisches Polymer aus der Gruppe der
- 5 - Homopolymerisate des Ethylenimins,
 - mit mindestens bifunktionellen Vernetzern umgesetzten Polyethylenimine,
 - mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine, die mit mindestens bifunktionellen Vernetzern umgesetzt sind,
 - Umsetzungsprodukte von Polyethylenimininen mit einbasischen Carbonsäuren zu amidierten Polyethylenimininen,
- 10 - Michaeladditionsprodukte von Polyethylenimininen an ethylenisch ungesättigte Säuren, Salze, Ester, Amide oder Nitrile von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren,
 - phosphonomethylierten Polyethylenimine,
- 15 - carboxylierten Polyethylenimine und
 - alkoxylierten Polyethylenimine
- einsetzt.
- 20 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als (b) Ethylenimineinheiten enthaltende Polymere Homopolymerisate des Ethylenimins und/oder mit Ethylenimin gepfropfte und anschließend mit mindestens bifunktionellen Vernetzern umgesetzte Polyamidoamine einsetzt.
- 25 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als polymere anionische Verbindung ein wasserlösliches, Säuregruppen aufweisendes Polymer mit einer Ladungsdichte von $>0,5$ meq/g oder deren Salze einsetzt.
- 30 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man als polymere anionische Verbindung mindestens eine wasserlösliche Verbindung aus der Gruppe bestehend aus Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Copolymerisaten aus Acrylamid und Acrylsäure, Copolymerisaten aus N-Vinylformamid und Acrylsäure, hydrolysierten Copolymerisaten aus N-Vinylformamid und Acrylsäure und
- 35 jeweils deren Salzen einsetzt.
13. Papiere, die nach den Verfahren der Patentansprüche 1 bis 12 erhältlich sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/060331

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
INV.	D21H17/42	D21H17/44	D21H17/45	D21H17/48	D21H17/56
	D21H21/18	D21H17/37	D21H17/55		

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)
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)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 41 05 919 A1 (BASF AG [DE]) 27 August 1992 (1992-08-27)	1, 13
Y	claims 1, 4, 5 page 3, line 1 - line 7 page 3, line 49 - page 4, line 1	1-3, 5, 11-13
X	EP 0 223 223 A (BASF AG [DE]) 27 May 1987 (1987-05-27)	1, 13
Y	claims 1, 2, 4, 5	1-3, 5, 11-13
X	DE 10 2005 022799 A (KLIER MICHAEL [DE]) 15 November 2001 (2001-11-15)	1, 13
Y	claims 1-3, 7, 11, 12 paragraph [0047]	1-3, 5, 11-13
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family 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

26 November 2009

Date of mailing of the international search report

02/12/2009

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Ponsaud, Philippe

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/060331

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 13 755 A1 (BASF AG [DE])	1, 13
Y	8 October 1998 (1998-10-08) claims 1,2,10	1-3,5, 11-13
Y	----- DE 10 2004 056551 A1 (BASF AG [DE])	1-3,5, 11-13
	24 May 2006 (2006-05-24) claims 1-12	
Y	----- EP 0 193 111 A (BASF AG [DE])	12
	3 September 1986 (1986-09-03) claims 1-5	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/060331

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4105919	A1	27-08-1992	AT 124484 T 15-07-1995 WO 9214881 A1 03-09-1992 EP 0573458 A1 15-12-1993
EP 0223223	A	27-05-1987	AU 578404 B2 20-10-1988 AU 6397786 A 28-05-1987 CA 1278403 C 02-01-1991 DE 3541163 A1 27-05-1987 FI 864294 A 22-05-1987 JP 1059399 B 18-12-1989 JP 1572276 C 25-07-1990 JP 62125098 A 06-06-1987 NO 864644 A 22-05-1987 NZ 217951 A 28-10-1988 US 4749444 A 07-06-1988
DE 102005022799	A	16-11-2006	NONE
DE 19713755	A1	08-10-1998	AT 268410 T 15-06-2004 AU 730063 B2 22-02-2001 AU 7427598 A 30-10-1998 CA 2284931 A1 15-10-1998 WO 9845536 A1 15-10-1998 EP 0972110 A1 19-01-2000 ES 2222591 T3 01-02-2005 JP 2001518988 T 16-10-2001 NZ 338029 A 28-04-2000 PT 972110 E 29-10-2004 US 6616807 B1 09-09-2003 ZA 9802842 A 20-01-1999
DE 102004056551	A1	24-05-2006	BR PI0518485 A2 18-11-2008 CA 2586076 A1 01-06-2006 CN 101065538 A 31-10-2007 EP 1819877 A1 22-08-2007 WO 2006056381 A1 01-06-2006 JP 2008520844 T 19-06-2008 US 2009145566 A1 11-06-2009
EP 0193111	A	03-09-1986	AU 577448 B2 22-09-1988 AU 5409786 A 04-09-1986 DE 3506832 A1 28-08-1986 FI 860787 A 28-08-1986 JP 61201097 A 05-09-1986 NZ 215254 A 24-02-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/060331

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	D21H17/42 D21H21/18	D21H17/44 D21H17/37
	D21H17/45 D21H17/55	D21H17/48 D21H17/56
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) 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) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 41 05 919 A1 (BASF AG [DE]) 27. August 1992 (1992-08-27)	1, 13
Y	Ansprüche 1, 4, 5 Seite 3, Zeile 1 - Zeile 7 Seite 3, Zeile 49 - Seite 4, Zeile 1	1-3, 5, 11-13
X	EP 0 223 223 A (BASF AG [DE]) 27. Mai 1987 (1987-05-27)	1, 13
Y	Ansprüche 1, 2, 4, 5	1-3, 5, 11-13
X	DE 10 2005 022799 A (KLIER MICHAEL [DE]) 15. November 2001 (2001-11-15)	1, 13
Y	Ansprüche 1-3, 7, 11, 12 Absatz [0047]	1-3, 5, 11-13
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer 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		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
26. November 2009		02/12/2009
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Ponsaud, Philippe

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 197 13 755 A1 (BASF AG [DE]) 8. Oktober 1998 (1998-10-08)	1, 13
Y	Ansprüche 1, 2, 10	1-3, 5, 11-13
Y	----- DE 10 2004 056551 A1 (BASF AG [DE]) 24. Mai 2006 (2006-05-24)	1-3, 5, 11-13
Y	Ansprüche 1-12	
Y	----- EP 0 193 111 A (BASF AG [DE]) 3. September 1986 (1986-09-03)	12
	Ansprüche 1-5	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/060331

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4105919 A1	27-08-1992	AT 124484 T	15-07-1995
		WO 9214881 A1	03-09-1992
		EP 0573458 A1	15-12-1993
EP 0223223 A	27-05-1987	AU 578404 B2	20-10-1988
		AU 6397786 A	28-05-1987
		CA 1278403 C	02-01-1991
		DE 3541163 A1	27-05-1987
		FI 864294 A	22-05-1987
		JP 1059399 B	18-12-1989
		JP 1572276 C	25-07-1990
		JP 62125098 A	06-06-1987
		NO 864644 A	22-05-1987
		NZ 217951 A	28-10-1988
		US 4749444 A	07-06-1988
DE 102005022799 A	16-11-2006	KEINE	
DE 19713755 A1	08-10-1998	AT 268410 T	15-06-2004
		AU 730063 B2	22-02-2001
		AU 7427598 A	30-10-1998
		CA 2284931 A1	15-10-1998
		WO 9845536 A1	15-10-1998
		EP 0972110 A1	19-01-2000
		ES 2222591 T3	01-02-2005
		JP 2001518988 T	16-10-2001
		NZ 338029 A	28-04-2000
		PT 972110 E	29-10-2004
		US 6616807 B1	09-09-2003
ZA 9802842 A	20-01-1999		
DE 102004056551 A1	24-05-2006	BR PI0518485 A2	18-11-2008
		CA 2586076 A1	01-06-2006
		CN 101065538 A	31-10-2007
		EP 1819877 A1	22-08-2007
		WO 2006056381 A1	01-06-2006
		JP 2008520844 T	19-06-2008
		US 2009145566 A1	11-06-2009
EP 0193111 A	03-09-1986	AU 577448 B2	22-09-1988
		AU 5409786 A	04-09-1986
		DE 3506832 A1	28-08-1986
		FI 860787 A	28-08-1986
		JP 61201097 A	05-09-1986
		NZ 215254 A	24-02-1989