

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82102280.3

(51) Int. Cl.³: **D 21 H 3/80**

(22) Anmeldetag: 19.03.82

(30) Priorität: 25.03.81 DE 3111712

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.09.82 Patentblatt 82/39

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Degen, Hans-Juergen, Dr.
Schillerstrasse 6
D-6143 Lorsch(DE)

(72) Erfinder: Guender, Wolf, Dr.
Walter-Bruch-Strasse 25
D-6730 Neustadt(DE)

(72) Erfinder: Frey, Guenter, Dr.
Mainstrasse 13
D-6701 Dannstadt-Schauernheim(DE)

(72) Erfinder: Streit, Werner, Dr.
Im Woogtal 11
D-6719 Bobenheim(DE)

(72) Erfinder: Fikentscher, Rolf, Dr.
Von-Stephan-Strasse 27
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Wulz, Klaus, Dr.
Gerolfstrasse 9
D-6715 Lamsheim(DE)

(54) Verfahren zum Färben von Papier.

(57) Verfahren zum Färben von Papier mit sauren Farbstoffen und/oder Direktfarbstoffen in wässrigem Medium in Gegenwart von wasserlöslichen Umsetzungsprodukten, die durch Reaktion von Alkylierungsmitteln, die einen aromatischen Substituenten aufweisen, mit kationischen Polyelektrolyten erhältlich sind.

Verfahren zum Färben von Papier

Aus der DE-OS 24 58 443 ist ein Verfahren zur Herstellung eines gefärbten Papiers bekannt, bei dem als Farbstoff

5 Reaktivfarbstoffe und als Hilfsmittel Polyalkylenimine, die gegebenenfalls quaternisiert sein können, verwendet. Die Färbung kann sowohl in der Masse als auch nach der Blattbildung vorgenommen werden.

10 Zur Verringerung bzw. Beseitigung der farblichen Zweiseitigkeit füllstoffhaltiger, mit kationischen Farbstoffen in der Masse gefärbter Papiere, ist aus der DE-OS 20 12 217 bekannt, die Färbung in Gegenwart kationischer polymerer Verbindungen durchzuführen und die kationischen Farbstoffe

15 erst nach dem Zusatz der kationischen polymeren Verbindung dem Stoff zuzugeben. Die bekannten Hilfsmittel für Verfahren zum Färben von Papier besitzen jedoch bei Einsatz von sauren Farbstoffen oder Direktfarbstoffen nur eine ungenügende Wirksamkeit.

20 Aufgabe der Erfindung ist es, ein wirksames Hilfsmittel für ein Verfahren zum Färben von Papier mit sauren Farbstoffen und/oder Direktfarbstoffen in wäbrigem Medium zur Verfügung zu stellen, das es gestattet, Papiere unter

25 weitgehender Vermeidung der Zylinderzweiseitigkeit der Färbung mit hoher Farbstärke zu färben.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man als kationische Hilfsmittel wasserlösliche Umsetzungsprodukte verwendet, die durch Reaktion von Alkylierungsmitteln, die einen aromatischen Substituenten aufweisen, mit

30 kationischen Polyelektrolyten erhältlich sind. Besonders wirksame Hilfsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren erhält man, wenn man die wasserlöslichen Umsetzungsproduk-

te aus Alkylierungsmitteln, die einen aromatischen Substituenten aufweisen, und den kationischen Polyelektrolyten in einer zweiten Stufe durch Umsetzung mit Cyanamid und/oder Dicyandiamid modifiziert.

5

Als Farbstoffe kommen für das erfindungsgemäße Verfahren saure Farbstoffe oder Direktfarbstoffe sowie auch Mischungen der beiden genannten Farbstoffklassen in Betracht. Die Farbstoffe der genannten Klassen können dem Color-Index entnommen werden. Saure Farbstoffe sind beispielsweise im Color-Index, Band 1, 3. Auflage, The Society of Dyers and Colorists and American Association of Textile Chemists and Colorists, Seiten 1003-1560 angegeben. Einige typische saure Farbstoffe, die zum Färben von Papier besonders geeignet sind, sind beispielsweise die sauren Gelbfarbstoffe CI 13 065 und 47 035, die Orangefarbstoffe CI 13 090, CI 15 575 und CI 15 510 sowie die roten sauren Farbstoffe CI 45 380 und CI 15 620. Direktfarbstoffe sind im Color Index, Band 2, auf den Seiten 2007 bis 2477 angegeben. Typische Direktfarbstoffe, die zum Färben von Papier üblicherweise verwendet werden, sind die gelben Direktfarbstoffe CI 29 000, CI 24 895, CI 13 950, CI 29 025, CI 40 000, CI 40 001 und CI 24 890, die orangen Direktfarbstoffe CI 40 215, CI 40 265 und 29 156, die roten Direktfarbstoffe CI 29 175, CI 28 160, CI 22 120 und CI 25 410, die blauen Direktfarbstoffe CI 23 155 und CI 24 340 sowie der violette Direktfarbstoff CI 25 410.

Die kationischen Hilfsmittel, die für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet werden, sind in Wasser löslich und werden durch Reaktion von Alkylierungsmitteln, die einen aromatischen Substituenten aufweisen, mit kationischen Polyelektrolyten hergestellt. Geeignete Alkylierungsmittel sind beispielsweise Benzylhalogenide, wie Benzylchlorid, Benzylbromid und Benzyljodid, Styroloxid, Chlormethylbi-

phenyle und Bischlormethylbiphenyle z.B. 4-Chlormethylbiphenyl und 4,4'-Bischlormethylbiphenyl und α -, bzw. β -Halogenmethylnaphthaline, z.B. α -Chlormethylnaphthalin, β -Chlormethylnaphthalin, α -Brommethylnaphthalin und β -Brommethylnaphthalin. Die aromatischen Substituenten der Alkylierungsmittel können außer den genannten Gruppierungen weitere Substituenten tragen, z.B. C_1 - bis C_{12} -Alkylgruppen, Chlor, Brom, Phenyl, p-Chlormethylphenyl, Hydroxymethyl und Chlormethyl. Vorzugsweise verwendet man als Alkylierungsmittel Benzylchlorid.

Als zweite Komponente für die Herstellung der kationischen Hilfsmittel können prinzipiell alle kationischen Polyelektrolyte verwendet werden. Vorzugsweise enthalten die kationischen Polyelektrolyte Aminoalkylgruppierungen. Beispiele für kationische Polyelektrolyte sind Polyethylenimine, die mindestens 5 Aminoalkylgruppen besitzen, Polyvinylamine und Vernetzungsprodukte von Ammoniak oder Aminen, insbesondere von Diaminen oder Oligoaminen mit 1,2-Dichlorethan, Epichlorhydrin, Dichlorhydrinether oder Chlorhydrinether von mindestens zweiwertigen Alkoholen. Dichlorhydrinether erhält man beispielsweise durch Umsetzung von 2 Mol Epichlorhydrin mit einem Mol Wasser. Chlorhydrinether von mindestens zweiwertigen Alkoholen leiten sich von Glykolen bzw. Polyolen ab, deren Molekulargewicht höchstens 300 beträgt und die durch Umsetzung von 1 bis 1,5 Mol Epichlorhydrin pro Mol OH-Gruppen im mehrwertigen Alkohol bzw. Polyglykol unter Säurekatalyse (z.B. H_2SO_4 oder BF_3) erhalten werden. Geeignete Diamine bzw. Oligoamine sind beispielsweise Ethylendiamin, Propylendiamin, Diethylentriamin, Dipropylentriamin, Triethylentetramin, Bis-Aminopropyl-ethylendiamin, Tetraethylenpentamin, Piperazin, Aminoethylpiperazin, Aminopropylpiperazin, Diaminoethylpiperazin und Diaminopropylpiperazin. Die Viskosität der Vernetzungsprodukte von Ammoniak und den

Diaminen bzw. Oligoaminen beträgt in 40 %iger wässriger Lösung höchstens 40 000 mPas.

5 Polyvinylamine werden hergestellt, indem man beispielsweise Vinylformamid radikalisch polymerisiert und das Polymerisat im sauren Milieu verseift.

10 Weitere kationische Polyelektrolyte sind Carbonamid-Gruppen enthaltende Kondensationsprodukte, auf die Alkylenimineinheiten aufgepfropft sind. Es handelt sich bei dieser Substanzklasse in erster Linie um Polyamidoamine, die durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen mit Polyalkylenpolyaminen erhalten werden, die 3 bis 10 basische Stickstoffatome im Molekül aufweisen.

15 Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure, Maleinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Korksäure, Sebazinsäure oder Terephthalsäure. Für die Herstellung der Polyamide ist es auch möglich, Mischungen von Dicarbonsäuren zu verwenden, z.B. Mischungen aus Adipinsäure und

20 Glutarsäure oder Maleinsäure und Adipinsäure. Vorzugsweise verwendet man Adipinsäure. Diese Carbonsäuren werden mit Polyalkylenpolyaminen oder Gemischen davon kondensiert, die 3 bis 10 basische Stickstoffatome im Molekül enthalten, z.B. Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin oder

25 Dihexamethylentriamin. Die Amine können gegebenenfalls bis zu 10 Gew.% eines Diamins, wie Ethylendiamin oder Hexamethylendiamin, enthalten. Die Kondensation der Dicarbonsäuren mit den Polyalkylenpolyaminen wird vorzugsweise in

30 Substanz durchgeführt, kann jedoch auch in einem gegenüber diesen Substanzen inerten Lösungsmittel vorgenommen werden. Die Kondensation erfolgt in dem Temperaturbereich von 80 bis 200°C. Das bei der Reaktion entstehende Wasser wird aus dem System abdestilliert. Die Kondensation kann auch

35 in Gegenwart von Lactonen oder Lactamen von Carbonsäuren

mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen vorgenommen werden. Diese Produkte werden in das Polyamidoamin eingebaut. Pro Mol Dicarbonsäure verwendet man 0,8 bis 1,4 Mol eines Polyalkylenpolyamins.

5

Carbonamidgruppen enthaltende Kondensationsprodukte werden auch durch Umsetzung von (Meth)Acrylester mit Diaminen, wie Ethylendiamin und Hexamethyldiamin, oder Oligoaminen erhalten, eine weitere Herstellmöglichkeit solcher Verbindungen besteht darin, Harnstoff mit Bis-Aminoethylmethylamin zu kondensieren.

10

Die genannten Carbonamidgruppen enthaltenden wasserlöslichen Kondensationsprodukte werden kationisch modifiziert, indem man Alkylenimin-Einheiten einführt. Dies geschieht am einfachsten z.B. in der Weise, daß man auf die Kondensationsprodukte in Gegenwart von Lewis-Säuren, z.B. Bortrifluoridetherat oder Schwefelsäure, Alkylenimine, insbesondere Ethylenimin, aufpfropft. Bei der Pffropfungsreaktion verwendet man, bezogen auf 100 Gewichtsteile eines Carbonamidgruppen enthaltenden Kondensats 20 bis 400, vorzugsweise 50 bis 300 Gewichtsteile Ethylenimin. Produkte dieser Art sind beispielsweise aus der DE-AS 24 34 816 bekannt.

15

20

25

30

Alkyleniminingruppen können auch durch Reaktion von Aminoalkylschwefelsäurehalbestern mit den Carbonamidgruppen enthaltenden Kondensaten im alkalischen pH-Bereich hergestellt werden. Eine Aminoethylierung der Carbonamidgruppen enthaltenden Kondensate ist beispielsweise möglich, indem man diese Produkte mit β -Aminoethylschwefelsäurehalbester zur Reaktion bringt.

35

Die kationischen Polyelektrolyte werden vollständig oder nur teilweise mit den Alkylierungsmitteln, die einen

aromatischen Substituenten aufweisen, umgesetzt. Mindestens 10 % der Aminoalkylgruppen des kationischen Polyelektrolyten sollen mit den einen aromatischen Substituenten enthaltenden Alkylierungsmitteln umgesetzt werden.

- 5 Speziell bei den Umsetzungsprodukten aus Piperazinen und Epichlorhydrin beträgt nach einer teilweisen Quaternisierung der kationischen Polyelektrolyte der Anteil der quaternären Stickstoffatome im Polyelektrolyten vorzugsweise 30 bis 60 %.

- 10 Besonders wirksame Hilfsmittel erhält man, wenn man die Umsetzungsprodukte aus Alkylierungsmitteln, die einen aromatischen Substituenten aufweisen, und den kationischen Polyelektrolyten in einer zweiten Stufe mit Cyanamid oder
- 15 Dicyandiamid oder Mischungen aus Cyanamid und Dicyandiamid modifiziert. Pro 100 Gewichtsteile eines teilweise alkylierten kationischen Polyelektrolyten verwendet man 1 bis 100, vorzugsweise 5 bis 20 Gewichtsteile Cyanamid und/oder Dicyandiamid. Die Umsetzung wird in wäßriger Lösung
- 20 bei Temperaturen in dem Bereich von 70 bis 100°C vorgenommen.

- Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird Papier in Gegenwart der oben beschriebenen kationischen Hilfsmittel gefärbt. Vorzugsweise erfolgt dabei das Färben in der Masse,
- 25 d.h. während der Herstellung des Papiers. Zu diesem Zweck setzt man dem Papierstoff saure Farbstoff, Direktfarbstoffe oder eine Mischung aus Farbstoffen der beiden genannten Klassen und das kationische Hilfsmittel zu und
- 30 entwässert den Papierstoff in üblicher Weise auf einer Papiermaschine. Man erhält dann direkt das gefärbte Papier. Zusammen mit diesem Verfahrensschritt ist es auch möglich, eine Papierleimung durchzuführen, wenn man zum Papierstoff noch ein Masseleimungsmittel zugibt. Die
- 35 Reihenfolge der Zugabe von Farbstoffen bzw. kationischem

Hilfsmittel zum Papierstoff ist für den Ausfall der Färbungen nicht entscheidend. Man kann sowohl Mischungen aus den in Betracht kommenden Farbstoffen und dem kationischen Hilfsmittel dem Papierstoff zusetzen als auch zuerst

5 Farbstoffe und dann das kationische Hilfsmittel dem Stoff zufügen oder zunächst das Hilfsmittel und dann die Farbstoffe zugeben. Für das Färben von Papier in der Masse benötigt man im allgemeinen 0,1 bis 10 % Farbstoff, bezogen auf das Gewicht der trockenen Papierfasern. Das katio-

10 nische Hilfsmittel wird in einer Menge von 10 bis 300 Gew.%, vorzugsweise 30 bis 150 Gew.%, bezogen auf Farbstoff, eingesetzt. Das Färbeverfahren kann in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt werden, z.B. von Raumtemperatur bis zu etwa 60°C, vorzugsweise von 20 bis 50°C.

15 Das Papier kann jedoch auch erfindungsgemäß nach der Blattbildung gefärbt werden, indem man das kationische Hilfsmittel und ein oder mehrere in Betracht kommende Farbstoffe nacheinander auf die Oberfläche des Papiers aufbringt,

20 z.B. durch Aufsprühen des Hilfsmittels und anschließendes Aufbringen des Farbstoffs in der Leimpresse. Ebenso ist es möglich, das Papier zunächst in der Masse mit einem der kationischen Hilfsmittel zu beaufschlagen und dann eine

25 Lösung der Farbstoffe in Wasser in der Leimpresse aufzubringen. Ebenso kann der Farbstoff der Masse zugesetzt werden und das kationische Hilfsmittel in der Leimpresse aufgetragen werden. Wichtig ist dabei lediglich, daß das Färben in Kombination mit dem kationischen Hilfsmittel

30 erfolgt. Bei der Trocknung von mit sauren Farbstoffen gefärbten Papieren tritt in der Praxis oft das Problem der farblichen Zweiseitigkeit (Zylinderzweiseitigkeit) auf. Hierunter versteht man die Tatsache, daß die Oberseite und die Unterseite des hergestellten gefärbten Papiers in der Farbstärke oder im Farbton oder in Farbstärke und Farbton

35 unterschiedlich ausfallen. Diese farbliche Zweiseitigkeit

stellt in der Regel eine erhebliche Qualitätsminderung des
Papiers dar. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält
man Färbungen mit hoher Farbstärke und praktisch gleich-
mäßige Färbungen auf Ober- und Unterseite des gebildeten
5 Papiers. Ein weiterer Vorteil gegenüber bekannten Verfah-
ren ist die Tatsache, daß nach dem erfindungsgemäßen
Verfahren, insbesondere bei sauren Farbstoffen, eine
wesentlich bessere Retention des Farbstoffs erzielt wird
als dies nach den bekannten Verfahren der Fall ist. Das
10 Papiermaschinenabwasser enthält etwa die Hälfte oder
weniger an nicht ausgenutzten Farbstoffen gegenüber Papier-
maschinenabwässern von Färbeverfahren, bei denen bekannte
Hilfsmittel verwendet werden. Schließlich besitzen erfin-
dungsgemäß gefärbte Papiere eine hohe Ausblutechtheit im
15 Kontakt mit anderen Materialien, wie z.B. Papieren, Lebens-
mitteln, Textilien in Anwesenheiten einer benetzenden
Flüssigkeit wie z.B. Wasser, Milch, wäßrigem Alkohol und
Seifenlauge.

20 Die Erfindung wird im folgenden näher erläutert. Die in
den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die
Angaben in Prozent beziehen sich auf das Gewicht der
Stoffe. Die Angaben über die Bewertung der Zylinderzweisei-
tigkeit in den Beispielen wurden nach folgender Labor-
25 methode ermittelt:

Auf einem Laborblattbildner wurden gefärbte Papierblätter
hergestellt, wobei man vor der Trocknung des feuchten ge-
färbten Papierblattes an einem 90°C heißen Zylinder, der
30 mit Filz bespannt war, auf die Filzseite des feuchten
Papierblattes eine wasserdampfdichte Plastikscheibe legte.
Die Plastikscheibe fungierte während des Trockenvorgangs
als Dampfsperre, so daß der Wasserdampf seitlich entdamp-
fen mußte. Da die Zylinderzweiseitigkeit durch das Wandern
35 des Farbstoffs mit dem aus dem Papierblatt entweichenden

Wasserdampf entsteht, ist dieses Phänomen mit der oben angegebenen Versuchsanordnung besonders gut zu beobachten. Bei der Zylinderzweiseitigkeit der Färbung verarmt das Papier unter der Plastikscheibe teilweise oder ganz an Farbstoff. Die Zweiseitigkeit wurde wie folgt bewertet: Die Farbstärke unter der mit der Plastikscheibe abgedeckten Fläche wurde durch Messung mit der Farbstärke des restlichen Papierblattes verglichen.

10	Bewertung der Zylinderzweiseitigkeit	Farbstärkeverlust, bezogen auf nicht abgedeckte Fläche
	sehr stark	50 - 100 %
	stark	30 - 50 %
	deutlich ausgeprägt	15 - 30 %
15	ausgeprägt	5 - 15 %
	keine	0 - 5 %

Die Bewertung "keine" für einen Farbstärkeverlust von 0 bis 5 % entspricht der Tatsache, daß Farbstärkeunterschiede dieser Größenordnung vom menschlichen Auge nur schwer wahrgenommen werden und daher in der Praxis keine Rolle spielen.

Herstellung der kationischen Hilfsmittel

25

Hilfsmittel 1

In einem 1 l-Vierhalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter versehen war, wurden 259 g einer 49,9 %igen wäßrigen Lösung eines Polyethylenimins vom Molekulargewicht 1500 vorgelegt und auf eine Temperatur von 80 bis 85°C erwärmt. Man entfernte dann das Heizbad und tropfte innerhalb von 30 Minuten 114 g Benzylchlorid zu, wobei man einen Temperaturanstieg des Reaktionsgemisches auf 92°C beobachtete. Danach gab man auf

35

- einmal eine Lösung 38 g Cyanamid in 38 g Wasser zu. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Stunden bei einer Temperatur von 90°C gehalten. Danach ließ man es abkühlen und gab 101 g destilliertes Wasser zu. Man erhielt 562 g einer wäßrigen Lösung eines teilweise benzylierten und mit Cyanamid modifizierten Polyethylenimins mit einem Feststoffgehalt von 51,1 %.

Hilfsmittel 2

10

- In einem 1 l-Vierhalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter versehen war, wurden 259 g einer 49,9 %igen wäßrigen Lösung eines Polyethylenimins vom Molekulargewicht 1500 g vorgelegt und auf eine Temperatur von 85°C erwärmt. Man tropfte dann innerhalb von 30 Minuten 114 g Benzylchlorid zu, wobei die Temperatur auf 93°C anstieg. Nach beendeter Zugabe des Benzylchlorids wurde die Reaktionslösung noch 1/2 Stunde auf 90°C erwärmt und mit 113 g destilliertem Wasser verdünnt. Man erhielt 486 g einer 50,3 %igen wäßrigen Lösung eines teilweise benzylierten Polyethylenimins.

Hilfsmittel 3

- 25 In einem 1 l-Vierhalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter versehen war, wurden 128 g technisches Piperazin und 65 ml destilliertes Wasser vorgelegt und auf eine Temperatur von 80°C erwärmt. Dazu tropfte man dann unter Kühlung des Kolbens mit einem Eisbad innerhalb von einer Stunde 88 g Epichlorhydrin und hielt die Temperatur durch Kühlen auf 80°C. Die Kondensationsdauer betrug 3 bis 4 Stunden. Man erhielt eine wäßrige Lösung mit einer Viskosität von 4500 mPas.

35

7
Zu dieser Lösung gab man dann 183 g destilliertes Wasser
und 80 g 50 %ige wäßrige Natronlauge. Bei einer Temperatur
von 70°C tropfte man dann innerhalb von 1 Stunde 126 g
Benzylchlorid zu und rührte das Reaktionsgemisch noch
5 2 Stunden bei einer Temperatur von 80°C. Die Reaktionslö-
sung wurde auf eine Temperatur von 30°C abgekühlt und
unter Rühren mit 133 g destilliertem Wasser und 200 g
100 %iger Ameisensäure versetzt. Man erhielt 999 g einer
20 %igen wäßrigen Lösung eines Piperazinharzes, deren
10 Viskosität 33 mPas betrug. Der Chloridtiter lag bei
1,45 mVal/g, der pH-Wert betrug 1,8.

Hilfsmittel 4

15 Zunächst wurden ein Polyamidoamin hergestellt, indem man
1044 Teile Wasser und 2150 Teile Diethylentriamin unter
Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur miteinander
mischte und dann unter Kühlen 2800 Teile Adipinsäure
zusetzte. Das Reaktionsgemisch wurde erhitzt, so daß das
20 Wasser, das ursprünglich zugesetzt wurde und das sich bei
der Kondensation bildete, abdestillierte. Innerhalb von
5 Stunden wurde unter kontinuierlichem Abdestillieren des
Wassers eine Sumpftemperatur von 170°C erreicht. Diese
Temperatur wurde so lange gehalten, bis das Harz eine
25 Säurezahl von weniger als 10 hatte (ca. 10 Stunden bei
170°C). Das Harz wurde abgekühlt und - sobald es eine
Temperatur von 130°C erreichte - mit 3100 Teilen Wasser
versetzt. Man erhielt eine wäßrige Lösung mit einem Fest-
stoffgehalt von 61,4 %.

30 Das so erhaltene Polyamidoamin wurde mit Ethylenimin ge-
pfropft. Hierzu wurden 326 Teile des 61,4 %igen Harzes mit
4,5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure in 70 Teilen
Wasser versetzt und auf eine Temperatur von 80°C erwärmt.
35 Innerhalb von 5 Stunden ließ man unter guter Durchmischung

200 Teile einer 50 %igen wäßrigen Ethyleniminlösung zu-
laufen und hielt anschließend die Temperatur des Reaktions-
gemisches noch 2 bis 3 Stunden in dem Bereich von 80 bis
90°C. Die Reaktion ist erst dann beendet, wenn mit p-Nitro-
5 benzylpyridin kein Ethylenimin mehr nachweisbar ist. Man
erhielt auf diese Weise eine 50,8 %ige wäßrige Lösung
eines mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamins.

Das mit Ethylenimin modifizierte Polyamidoamin wurde benzy-
10 liert, indem man 192 Teile der 50,8 %igen wäßrigen Harz-
lösung mit 311 Teilen Wasser versetzte, auf 80°C erwärmte
und innerhalb einer halben Stunde mit 76 Teilen Benzyl-
chlorid bei einer Temperatur in dem Bereich von 80 bis
90°C zusammenbrachte. Nach beendeter Zugabe des Benzyl-
15 chlorids wurde die Reaktionslösung noch 1 Stunde auf 90°C
erwärmt und danach abgekühlt. Man erhielt eine 30,1 %ige
wäßrige Lösung eines benzylierten mit Ethylenimin gepfropf-
ten Polyamidoamins.

20 Hilfsmittel 5

In einem 1 l-Vierhalskolben, der mit Rührer, Rückflußküh-
ler, Thermometer und Tropftrichter versehen war, wurden
256 g einer 50,4 %igen wäßrigen Lösung eines Polyethylen-
25 imins vom Molekulargewicht 430 vorgelegt und auf eine
Temperatur von 85°C erwärmt. Nach Entfernen des Heizbades
tropfte man 114 g Benzylchlorid zu der Vorlage, wobei die
Temperatur auf 93°C anstieg. Nach Beendigung der Benzyl-
chloridzugabe wurde das Reaktionsgemisch noch eine halbe
30 Stunde bei 90°C gerührt und anschließend mit 116 g destil-
liertem Wasser verdünnt und abgekühlt. Man erhielt 485 g
eines teilweise benzylierten Polyethylenimins mit einem
Feststoffgehalt von 50,1 %.

Hilfsmittel 6

Nach der unter Hilfsmittel 5 gegebenen Vorschrift wurden
259 g einer 49,9 %igen wäßrigen Lösung eines Polyethylen-
5 imins vom Molekulargewicht 1500 mit 228 g Benzylchlorid
quaternisiert. Nach Beendigung der Quaternisierungsreak-
tion setzte man dem Reaktionsgemisch 227 g destilliertes
Wasser zu und erhielt 713 g eines teilweise benzylierten
Polyethylenimins mit einem Feststoffgehalt von 49,6 %.

10

Hilfsmittel 7

In einem 1 l-Vierhalskolben, der mit Rührer, Rückflußküh-
ler, Thermometer und Tropftrichter versehen war, wurden
15 151 g einer 52,1 %igen wäßrigen Lösung von Polyethylenimin
eines Molekulargewichts von 258 vorgelegt und auf eine
Temperatur von 90°C erwärmt. Das Heizbad wurde dann ent-
fernt und das Reaktionsgemisch innerhalb von 20 Minuten
mit 84 g Benzylchlorid versetzt, wobei die Temperatur
20 aufgrund der exothermen Reaktion bei 90°C gehalten wurde.
Nach Zugabe des Benzylchlorids wurde die Reaktionslösung
noch eine halbe Stunde auf 90°C erhitzt. Anschließend gab
man eine Lösung von 21 g Cyanamid in 21 g destilliertem
Wasser auf einmal zur Reaktionslösung und rührte das
25 Gemisch 5 Stunden bei 90°C. Danach verdünnte man die
wäßrige Lösung mit 89 g destilliertem Wasser und erhielt
366 g einer 50 %igen wäßrigen Lösung eines mit Benzylchlorid
und Cyanamid modifizierten Polyethylenimins.

30

Hilfsmittel 8

In einem 2 l-Vierhalskolben, der mit Rührer, Rückflußküh-
ler, Thermometer und einem Tropftrichter ausgestattet war,
wurden 507 g einer 42,4 %igen wäßrigen Lösung eines Poly-
35 ethylenimins vom Molekulargewicht 860 vorgelegt und auf

ne Temperatur von 90°C erwärmt. Nachdem die Vorlage auf eine Temperatur von 90°C erhitzt worden war, gab man 300 g Styroloxid innerhalb von 3 Stunden unter guter Durchmischung zu. Die Reaktionslösung wurde nach Zugabe des Styroloxids noch eine Stunde auf 90°C erhitzt, dann abgekühlt und mit 223 g destilliertem Wasser versetzt. Man erhielt 1028 g einer 50,2 %igen wäßrigen Lösung eines mit Styroloxid modifizierten Polyethylenimins.

10 Hilfsmittel 9 (gemäß Stand der Technik)

In einem 1 l-Vierhalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Gaseinleitungsrohr versehen war, wurden 267 g eines 48,3 %igen Polyethylenimins vom Molekulargewicht 860 auf eine Temperatur von 85°C erwärmt. Danach leitete man 53 g Ethylenoxid bei 85°C innerhalb von 4 Stunden in die Lösung ein und rührte nach beendeter Ethylenoxidzugabe das Gemisch noch eine Stunde bei einer Temperatur von 85°C. Die Lösung wurde mit 44 g destilliertem Wasser verdünnt. Man erhielt 364 g einer 50 %igen wäßrigen Lösung eines mit Ethylenoxid teilweise modifizierten Polyethylenimins.

Hilfsmittel 10 (gemäß Stand der Technik)

25

In einem 1 l-Vierhalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und einem Tropftrichter ausgestattet war, wurden 259 g einer 49,9 %igen wäßrigen Lösung eines Polyethylenimins vom Molekulargewicht 1500 vorgelegt und auf 30°C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur setzte man innerhalb von 2 Stunden 378 g Dimethylsulfat tropfenweise zu, so daß eine Temperatur von 50°C nicht überschritten wurde. Nach Zugabe des Dimethylsulfats rührte man das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei einer Temperatur von 50°C und erhitzte es dann noch eine halbe Stunde lang auf

35

80°C. Man erhielt 630 g einer wäßrigen Lösung eines mit Dimethylsulfat modifizierten Polyethylenimins.

Hilfsmittel 11 (gemäß Stand der Technik)

5

In einem 2 l-Vierhalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter ausgestattet war, wurden 202 g einer 49,9 %igen wäßrigen Lösung eines Polyethylenimins vom Molekulargewicht 1500 vorgelegt und unter Rühren auf 45°C erwärmt. Innerhalb von 2 Stunden tropfte man unter Rühren 266 g Dimethylsulfat teilweise unter Kühlung so zu, daß die Reaktionstemperatur 45 bis 50°C betrug. Danach wurde die Mischung neutralisiert, indem man 174 g einer 48,5 %igen wäßrigen Natronlauge zutropfte. Die Reaktionsmischung wurde auf 90°C erwärmt und bei dieser Temperatur mit 324 g Dimethylsulfat unter den gleichen Bedingungen wie oben beschrieben versetzt. Das überschüssige Dimethylsulfat wurde mit 19 g 48,5 %iger wäßriger Natronlauge neutralisiert. Die Mischung wurde danach weitere 3 Stunden auf 90°C erhitzt. Man erhielt 984 g einer wäßrigen Lösung eines mit Dimethylsulfat quaternisierten Polyethylenimins.

10
15
20

Hilfsmittel 12

25

In einem 4 l-Vierhalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter ausgestattet war, wurden 623 g Aminoethylpiperazin und 718 g destilliertes Wasser vorgelegt und auf 80°C erhitzt. Bei dieser Temperatur tropfte man unter Kühlung innerhalb von 3 Stunden 444 g Epichlorhydrin zu und hielt danach die Reaktionstemperatur noch 4 Stunden in dem Bereich von 80 bis 85°C bis der Chloridtiter 2,68 mVal/g betrug.

30
35

5 "Zu 369 g des Aminoalkylpiperazin-Epichlorhydrinharzes
 (43,9 % Wirksubstanz) gab man 201 g destilliertes Wasser
 und 80 g 50 %ige wäßrige Natronlauge. Sodann tropfte man
 innerhalb von 1 Stunde bei einer Temperatur von 80°C 126 g
10 Benzylchlorid zu und rührte das Reaktionsgemisch anschlie-
 ßend noch 2 Stunden bei einer Temperatur von 90°C. Der
 Chloridtiter betrug 2,77 mVal/g. Die Reaktionslösung wurde
 mit 437 g destilliertem Wasser und 420 g 100 %iger Ameisen-
 säure versetzt. Sie hatte einen pH-Wert von 2,66 und
10 enthielt 20 % Wirksubstanz.

Hilfsmittel 13

15 In einem 2 l-Vierhalskolben, der mit Rührer, Rückflußküh-
 ler, Thermometer und einem Tropftrichter ausgestattet war,
 wurden 349 g N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-ethylendiamin und
 497 g destilliertes Wasser vorgelegt und auf 80°C erwärmt.
 Innerhalb von einer Stunde gab man tropfenweise 148 g
20 Epichlorhydrin zu und hielt die Reaktionstemperatur durch
 Kühlen des Kolbens in dem Bereich zwischen 80 und 85°C.
 Der Chloridtiter lag bei 1,66 mVal/g. Zu dieser Lösung
 tropfte man dann innerhalb von einer Stunde 508 g Benzyl-
 chlorid bei 80°C unter Kühlung zu und ließ die Mischung
 2 Stunden bei 80°C nachreagieren. Man erhielt 1502 g einer
25 wäßrigen Lösung eines Harzes mit einem Wirksubstanzgehalt
 von 66,7 %. Der Chloridtiter betrug 3,77 mVal/g.

Hilfsmittel 14

30 750 g des 66,7 %igen Hilfsmittels 13 wurden in einem
 1 l-Vierhalskolben bei einer Temperatur von 90°C mit einer
 Lösung von 50 g Cyanamid in 50 g destilliertem Wasser zur
 Reaktion gebracht. Die Umsetzung war nach 5 Stunden bei
 90°C beendet. Man gab dann 218 g destilliertes Wasser zu
35

und erhielt 1068 g einer 49,9 %igen wäßrigen Lösung eines mit Cyanamid modifizierten benzylierten Amin-Epichlorhydrinharzes.

5 Hilfsmittel 15

10 In einem 2 l-Vierhalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter versehen war, wurden 378 g Tetraethylenpentamin und 581 g destilliertes Wasser vorgelegt und auf 80°C erwärmt. Bei dieser Temperatur tropfte man innerhalb einer halben Stunde 203 g Dichlorhydrinether unter Kühlung zu und ließ den Ansatz 13 Stunden bei 80°C abreagieren. Der Chloridtiter betrug 1,76 mVal/g. Zu dieser Lösung tropfte man dann innerhalb von 1 Stunde unter Kühlung 630 g Benzylchlorid und hielt 15 die Reaktionstemperatur noch 6 Stunden bei 80°C. Der Chloridtiter betrug nach Beendigung der Reaktion 3,92 mVal/g. Man erhielt 1790 g einer 66,1 %igen wäßrigen Lösung des kationischen Hilfsmittels 15.

20

Hilfsmittel 16

25 896 g des kationischen Hilfsmittels 15 wurden in einem 2 l-Vierhalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter ausgestattet war, auf 90°C erwärmt und auf einmal mit einer Lösung von 63 g Cyanamid in 63 g destilliertem Wasser versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Stunden auf 90°C erhitzt und anschließend mit 327 g destilliertem Wasser versetzt. Man erhielt 1349 g einer 30 50 %igen wäßrigen Lösung eines kationischen Hilfsmittels.

35

Beispiel 1

70 g gebleichter Sulfatzellstoff (Kiefer) und 30 g gebleichter Sulfitzellstoff (Buche) jeweils Mahlgrad 35°SR wurden zu einer 0,5 %igen Stoffsuspension aufgeschlagen. Dieser Suspension setzte man 1,0 g des sauren Orangefarbstoffs CI 15 510 in Form einer 1 %igen wäßrigen Lösung zu. Nach der Homogenisierung des Farbstoffs in der Suspension wurden nach 10 Minuten 0,33 g des Hilfsmittels 1 zugesetzt und die Suspension weitere 10 Minuten gerührt. Aus dieser Suspension wurden auf einem Laborblattbildner (Laborblattbildern der Firma Frank) Blätter von 80 g/m² Flächengewicht gebildet und Proben des abfließenden Wassers genommen. Nach dem Abzentrifugieren der Faser- und Feinstoffe wurde das abfließende Wasser auf den Farbstoffgehalt untersucht. Es enthielt 14 % des eingesetzten Farbstoffs.

Zur Bestimmung der Zylinderzweiseitigkeit des gefärbten Papiers wurde das feuchte Papier zwischen zwei saugfähigen Papieren auf einem 90°C heißen Zylinder mit Filzbespannung innerhalb von 10 Minuten ohne Wenden getrocknet. Auf die dem Filz zugewandte Seite des feuchten Papiers wurde vor der Trocknung eine Plasticscheibe von 5 cm Durchmesser aufgelegt. Die Färbungen der Papierblätter lieferten ein ruhiges Färbesbild und zeigten keine Zylinderzweiseitigkeit.

Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß in Abwesenheit des kationischen Hilfsmittels gearbeitet wird. In dem abfließenden Wasser findet man dann 95 % des eingesetzten Farbstoffes. Die Färbung des Papiers ist sehr

schwach, zeigt ein unruhiges Färbebild und ist sehr stark zylinderzweiseitig.

Vergleichsbeispiel 2

5

Das Beispiel 1 wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß anstelle des Hilfsmittels 1 ein Polyethylenimin vom Molekulargewicht 1500 eingesetzt wurde, das nicht mit Benzylchlorid umgesetzt war. Im abfließenden Wasser befanden sich 32 % der eingesetzten Farbstoffe. Das Färbebild des Papiers war ruhig, die Zweiseitigkeit des Papiers jedoch deutlich ausgeprägt.

10

Beispiel 2

15

100 g Holzschliff (Kiefer) vom Mahlgrad 50°SR wurden zu einer 0,5 %igen wäßrigen Stoffsuspension aufgeschlagen und mit 1 g des sauren Orangefarbstoffes CI 15 510 in Form einer 1 %igen wäßrigen Lösung versetzt. Man gab dann 0,33 g des Hilfsmittels 1 zu und außerdem zur Leimung des Papiers 0,6 %, bezogen auf trockenen Faserstoff an Harzleim und 3 % Alaun. Auf einem Laborblattbildner wurden sodann Papierblätter vom Flächengewicht 80 g/m² gebildet. Im abfließenden Wasser waren 6 % des eingesetzten Farbstoffs. Die Färbung der Papierblätter zeigte ein ruhiges Färbebild und war nicht zylinderzweiseitig.

20

25

Vergleichsbeispiel 3

Das Beispiel 2 wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß in Abwesenheit des Hilfsmittels 1 gearbeitet wurde. Im abfließenden Wasser befanden sich 53 % des eingesetzten Farbstoffes. Das Färbebild war ruhig, zeigte aber eine ausgeprägte Zylinderzweiseitigkeit.

35

Beispiel 3

70 g gebleichter Sulfatzellstoff (Kiefer) und 30 g ge-
bleichter Sulfitzellstoff (Buche) jeweils vom Mahlgrad
5 35° SR wurden zu einer 0,5 %igen Stoffsuspension
aufgeschlagen. Dieser Suspension fügte man 1 g des roten
Direktfarbstoffs CI 28 160 in Form einer 1 %igen wäßrigen
Lösung zu. Nach der Homogenisierung des Farbstoffs in der
Dispersion wurden 0,7 g des Hilfsmittels 1 zugesetzt. Die
10 Suspension wurde danach weitere 10 Minuten gerührt und wie
im Beispiel 1 angegeben, auf einem Laborblattbildner zu
Papierblättern verarbeitet. In dem abfließenden Wasser
waren 3 % des eingesetzten Farbstoffs. Die Prüfung der
Ausblutechtheit des gefärbten Papiers nach DIN 53 991,
15 Blatt 1, ergab folgende Werte:

destilliertes Wasser	4 bis 5
1,5 %ige Essigsäure	4 und
0,5 %ige Sodalösung	3 bis 4.

20

Vergleichsbeispiel 4

Beispiel 3 wird wiederholt, jedoch wird in Abwesenheit des
Hilfsmittels 1 gearbeitet. Im abfließenden Wasser waren
25 18 % des eingesetzten Farbstoffs. Die Bestimmung der
Ausblutechtheiten nach DIN 53 991, Blatt 1 ergab folgende
Werte:

destilliertes Wasser	2
30 1,5 %ige Essigsäure	2
0,5 %ige Sodalösung	1

35

Beispiel 4

70 g gebleichter Sulfatzellstoff (Kiefer) und 30 g ge-
bleichter Sulfitzellstoff (Buche) jeweils vom Mahl-
5 grad 35°SR wurden zu einer 0,5 %igen Stoffsuspension
aufgeschlagen. Zu dieser Suspension setzte man 0,33 g des
Hilfsmittels 1 zu und homogenisierte die Suspension
10 Minuten lang. Danach gab man 1,0 g des orangefarbenen
Säurefarbstoffs CI 15 510 in Form einer 1 %igen wäßrigen
Lösung zu und homogenisierte die Mischung 10 Minuten.
Danach wurden auf dem Laborblattbildner Papierblätter
hergestellt. Bei weitgehend gleichen Echtheiten wie im
Beispiel 1 erhielt man im vorliegenden Fall eine um ca.
15 % farbstärkere Färbung. Das abfließende Wasser enthielt
weniger als 14 % des eingesetzten Farbstoffs.

Beispiel 5

Das Beispiel 1 wurde mehrfach wiederholt, jedoch wurden
20 anstelle von 0,33 g des Hilfsmittels 1 die in Tabelle 1
angegebenen Mengen an Hilfsmittel sowie die ebenfalls in
der Tabelle 1 angegebenen anderen Hilfsmittel in den ange-
gebenen Mengen eingesetzt. In Tabelle 1 ist außerdem der
Farbstoffgehalt im Abwasser, bezogen auf die eingesetzten
25 Farbstoffe angegeben.

30

35

Tabelle 1

	Hilfsmittel Nr.	% an Hilfsmittel, bezogen auf einge- setzten Farbstoff	% Farbstoff im Abwasser
5	1	25	40
	1	50	16
	1	100	11
	1	175	6
10	2	25	38
	2	50	23
	2	100	10
	2	175	4
15	3	25	39
	3	50	15
	3	100	6
	3	175	4
20	4	25	45
	4	50	21
	4	100	11
	4	175	5
25	5	50	24
	6	50	26
	7	50	23
	8	50	28
30	12	50	29
	13	50	27
	14	50	28
	15	50	24
	16	50	26

Vergleichsbeispiel 5

Wiederholt man das Beispiel 1 mit der Ausnahme, daß man in Abwesenheit des Hilfsmittels 1 arbeitet, jedoch als Hilfs-
 5 mittel Polyethylenimin eines Molekulargewichts von 1500 bzw. 860, so verdoppelt sich etwa der Farbstoffgehalt im Abwasser, verglichen mit den in Tabelle 1 verwendeten Hilfsmitteln.
 Im Gegensatz zu den erfindungsgemäß zu verwendenden katio-
 nischen Hilfsmitteln tritt bei den Polyethylenimininen keine
 10 weitere entscheidende Verbesserung der Farbstoffretention ein auch wenn diese Produkte in einer höheren Menge einge-
 setzt werden.

Tabelle 2

15	Hilfsmittel	% Hilfsmittel, be- zogen auf einge- setzten Farbstoff	% Farbstoff im Abwasser
20	Polyethylenimin, MG 1500	25	69
	"	50	40
	"	100	23
	"	175	19
25	Polyethylenimin, MG 860	25	59
	"	5	30
	"	100	18
	"	175	16

Beispiel 6

30 Beispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß die in
 Tabelle 3 angegebenen Hilfsmittel in den dort bezeichneten
 Mengen eingesetzt wurden. Dieses Beispiel zeigt, daß bei
 Verwendung der erfindungsgemäß einzusetzenden Hilfsmittel
 35 eine bestimmte Farbstärke des Papierblatts schneller er-

reicht wird als bei Verwendung bekannter Hilfsmittel. Die Farbstärke des gefärbten Papiers wurde aus dessen Remissionskurve bestimmt. Die mit den erfindungsgemäßen Hilfsmitteln bei einer bestimmten Konzentration, bezogen auf eingesetzten Faserstoff, erhaltene Farbstärke wird jeweils 100 gesetzt und mit der Farbstärke verglichen, die bei Einsatz der jeweils entsprechenden nicht mit Benzylchlorid umgesetzten Vorstufe der erfindungsgemäßen Hilfsmittel erreicht wird.

10 Tabelle 4

	Hilfsmittel Nr.	% Hilfsmittel, bezogen auf Farbstoff	relative Farbstärke des Papierblattes
15	1	50	100
	Polyethylenimin, MG 1500	50	70
	2	50	100
	Polyethylenimin, MG 860	50	60
20	3	50	100
	(Umsetzungsprodukt aus Piperazin und Epichlorhydrin)	50	65

25

Vergleichsbeispiel 6

Wiederholt man das Beispiel 1 mit der Ausnahme, daß man anstelle des erfindungsgemäßen Hilfsmittels 1 die Hilfsmittel 9 bis 11 einsetzt, für deren Herstellung Alkylierungsmittel verwendet wurden, die keine aromatischen Gruppen tragen, so findet man im Abwasser des Laborblattbildners deutliche höhere Gehalte an Farbstoff als bei Verwendung erfindungsgemäßer Hilfsmittel. Dies wird deutlich bei

35

• einem Vergleich der Ergebnisse aus Tabelle 1 mit
Tabelle 5.

Tabelle 5

	Hilfsmittel gemäß Stand der Technik Nr.	% an Hilfsmittel, bezogen auf einge- setzten Farbstoff	% Farbstoff im Abwasser, bezogen auf eingesetzten Farbstoff
5			
10	9	50	42
	9	100	26
	10	50	27
	10	100	31
	11	50	44
15	11	100	28

Beispiel 7

20 Wird bei der Herstellung des Hilfsmittels 4 statt 0,6 Mol
Benzylchlorid pro Val Stickstoff mit

a) 0,1 Mol Benzylchlorid pro Val Stickstoff (Hilfsmittel
4a)

b) 0,2 Mol Benzylchlorid pro Val Stickstoff (Hilfsmittel
25 4b)

c) 0,3 Mol Benzylchlorid pro Val Stickstoff (Hilfsmittel
4c)

umgesetzt und diese Hilfsmittel gemäß den Angaben in Bei-
spiel 1 anstelle des Hilfsmittels 1 geprüft, so erhält man
30 folgende Werte:

Tabelle 6

Hilfsmittel Nr.	% Hilfsmittel, bezogen auf eingesetzten Farb- stoff	% Farbstoff im Abwasser, bezo- gen auf einge- setzten Farb- stoff
5		
4a	100	24
4b	100	15
4c	100	10

10

15

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von Papier mit sauren Farbstoffen und/oder Direktfarbstoffen in wässrigem Medium in Gegenwart von kationischen Hilfsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationische Hilfsmittel wasserlösliche Umsetzungsprodukte verwendet, die durch Reaktion von Alkylierungsmitteln, die einen aromatischen Substituenten aufweisen, mit kationischen Polyelektrolyten erhältlich sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß kationische Polyelektrolyte verwendet werden, die Aminoalkylgruppen enthalten.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationische Hilfsmittel wasserlösliche Umsetzungsprodukte verwendet, die durch Reaktion von Benzylchlorid oder Styroloxid mit Polyethylenimin, Polyvinylaminen oder Reaktionsprodukten aus Ammoniak oder Aminen und 1,2-Dichlorethan, Epichlorhydrin, Dichlorhydrin oder Chlorhydrinether von mindestens zweiwertigen Alkoholen erhältlich sind.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlöslichen Produkte aus Alkylierungsmitteln, die einen aromatischen Substituenten aufweisen, und den kationischen Polyelektrolyten in einer zweiten Stufe durch Umsetzung mit Cyanamid und/oder Dicyandiamid modifiziert werden.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Papier in der Masse vor der Blattbildung gefärbt wird.
- 5 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Papier nach der Blattbildung gefärbt wird.
- 10 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Hilfsmittel in einer Menge von 10 bis 300 Gew.%, bezogen auf die Farbstoffe, eingesetzt wird.

15

20

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0061173

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 2280

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
D, Y	DE-A-2 458 443 (ICI) * Insgesamt *	1, 2, 5-7	D 21 H 3/80
Y	DE-A-2 343 261 (CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE) * Insgesamt *	1, 3, 5	
A	US-A-2 884 057 (L.H. WILSON et al.) * Spalte 1; Spalte 4, Zeile 55 - Spalte 5, Zeile 28; Beispiel 6 * & DE - B - 1 060 244	1-3, 5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 08 F D 06 P D 21 H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 10-06-1982	Prüfer NESTBY K.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			