



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 301 372 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **18.09.91**

Int. Cl.⁵: **D21H 21/18**

Anmeldenummer: **88111572.9**

Anmeldetag: **19.07.88**

Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit.

Priorität: **25.07.87 DE 3724646**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.02.89 Patentblatt 89/05

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
18.09.91 Patentblatt 91/38

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

Entgegenhaltungen:
DE-A- 2 636 951
DE-A- 2 821 830
US-A- 4 097 427

TAPPI, Band 58, Nr. 1, Januar 1975, Seiten
106-108; J.C. RANKIN et al.:
"Enzyme-converted cationic flours and star-
ches: paper surface sizing and recycling
studies"

Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)

Erfinder: **Stange, Andreas, Dr.**
Kantstrasse 8
W-6800 Mannheim 1(DE)
Erfinder: **Degen, Hans-Juergen, Dr.**
Heinrich-v.-Gagern-Strasse 11
W-6143 Lorsch(DE)
Erfinder: **Auhorn, Werner**
Albrecht-Duerer-Ring 34 e
W-6710 Frankental(DE)
Erfinder: **Weberndoerfer, Volkmar, Dr.**
Feldbergstrasse 48
W-6800 Mannheim 1(DE)
Erfinder: **Kroener, Michael, Dr.**
Eislebener Weg 8
W-6800 Mannheim 31(DE)
Erfinder: **Hartmann, Heinrich, Dr.**
Weinheimer Strasse 46
W-6703 Limburgerhof(DE)

EP 0 301 372 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

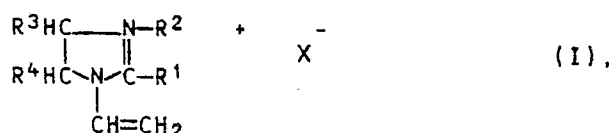
Um die Trockenfestigkeit von Papier zu erhöhen, ist es bekannt, wäßrige Anschlammungen von nativen Stärken, die durch Erhitzen in eine wasserlösliche Form überführt werden, als Massezusatz bei der Herstellung von Papier zu verwenden. Die Retention der in Wasser gelösten Stärken an die Papierfasern im Papierstoff ist jedoch gering. Eine Verbesserung der Retention von Naturprodukten an Cellulosefasern bei der Herstellung von Papier ist beispielsweise aus der US-A-3 734 820 bekannt. Darin werden Pfropfcopolymerisate beschrieben, die durch Pfropfen von Dextran, einem in der Natur vorkommenden Polymerisat mit einem Molekulargewicht von 20.000 bis 50 Millionen, mit kationischen Monomeren, z.B. Diallyldimethylammoniumchlorid, Mischungen aus Diallyldimethylammoniumchlorid und Acrylamid oder Mischungen aus Acrylamid und basischen Methacrylaten, wie Dimethylaminoethylmethacrylat, hergestellt werden. Die Pfropfpolymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart eines Redox-Katalysators durchgeführt.

Aus der US-A-4 097 427 ist ein Verfahren zur Kationisierung von Stärke bekannt, bei dem man die Stärkekochung in einem alkalischen Medium in Gegenwart von wasserlöslichen quaternären Ammoniumpolymerisaten und eines Oxidationsmittels durchführt. Als quaternäre Ammoniumpolymerisate kommen u.a. auch quaternisierte Diallyldialkylaminpolymerisate oder quaternisierte Polyethylenimine in Betracht. Als Oxidationsmittel verwendet man beispielsweise Ammoniumpersulfat, Wasserstoffperoxid, Natriumhypochlorit, Ozon oder tert.-Butylhydroperoxid. Die auf diese Weise herstellbaren modifizierten kationischen Stärken werden als Trockenverfestigungsmittel bei der Herstellung von Papier dem Papierstoff zugegeben. Jedoch wird das Abwasser durch einen sehr hohen CSB-Wert belastet.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, gegenüber den bekannten Verfahren eine Verbesserung der Trockenfestigkeit von Papier bei Einsatz von Stärke zu erzielen. Insbesondere soll die Substantivität der Stärke beim Aufziehen auf die Fasern im Papierstoff erhöht und dadurch die CSB-Belastung im Abwasser gesenkt werden.

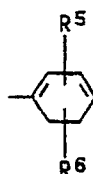
Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch Zugabe eines Trockenverfestigungsmittels zum Papierstoff und anschließendes Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung, wenn man als Trockenverfestigungsmittel wäßrige Lösungen von Mischungen aus enzymatisch abgebauten Stärken mit einer Viskosität von 20 bis 2 000 m Pa.s (gemessen in 7,5%iger wäßriger Lösung bei 45 °C) und kationischen Polymerisaten einsetzt, die

- a) Diallyldimethylammoniumchlorid,
- b) N-Vinylamin oder
- c) N-Vinylimidazolin der Formel



in der

$\text{R}^1 = \text{H}, \text{C}_1\text{-bis C}_{18}\text{-Alkyl},$



$\text{R}^5, \text{R}^6 = \text{H}, \text{C}_1\text{-bis C}_{18}\text{-Alkyl}, \text{Cl}$

$\text{R}^2 = \text{H}, \text{C}_1\text{-bis C}_{18}\text{-Alkyl},$



5

$R^3, R^4 = \text{H, C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkyl, und}$

X^- mein Säurerest bedeutet.

als charakteristische Monomere einpolymerisiert enthalten und die einen K-Wert von mindestens 30 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5% gew.-%iger wäßriger Kochsalzlösung bei 25 °C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.%) haben.

Die erfindungsgemäß als Trockenverfestigungsmittel zu verwendenden Mischungen weisen eine gute Retention gegenüber Papierfasern im Papierstoff auf. Der CSB-Wert im Siebwasser wird mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Mischungen im Vergleich zu einer nativen Stärke oder einer enzymatisch aufgeschlossenen erheblich reduziert. Die in den Wasserkreisläufen von Papiermaschinen enthaltenen Störsubstanzen beeinträchtigen die Wirksamkeit der erfindungsgemäß zu verwendenden Trockenverfestigungsmittel nur geringfügig. Der pH-Wert der Papierstoff-Suspensionen kann in dem Bereich von 4 bis 9, vorzugsweise 6 bis 8,5 liegen.

Ein wesentlicher Bestandteil der Mischungen sind enzymatisch abgebaute Stärken. Es kommen sämtliche nativen Stärken für die Herstellung der Mischungen in Betracht, z.B. native Kartoffelstärke, Weizenstärke, Maisstärke, Reisstärke und Tapiokastärke. Die Stärken werden mit Hilfe von Enzymen, z.B. α -Amylase aus *Aspergillus oryzae* oder aus *Bacillus licheniformis* oder Amyloglukosidase aus *Aspergillus niger*, nach bekannten Methoden aufgeschlossen, indem man zunächst eine wässrige Aufschlammung einer nativen Stärke oder einer Mischung mehrerer nativer Stärken in Wasser herstellt. Bei der Herstellung der Anschlammung geht man so vor, daß man auf 100 Gew.-Teile Wasser 0,1 bis 60 Gew.-Teile Stärke anwendet. Diese Stärkeaufschlammungen werden dann, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Aufschlammung, mit 0,0001 bis 1 Gew.-Teil eines für den Abbau von nativer Stärke üblichen Enzyms versetzt. Die wässrigen Anschlammungen aus Stärke und Enzym werden unter Durchmischung auf Temperaturen von etwa 100 °C erhitzt. Der enzymatische Abbau der Stärke erfolgt in dem Temperaturbereich bis etwa 90 °C. Der Abbaugrad der nativen Stärke hängt von der Aufheizgeschwindigkeit des Reaktionsansatzes, der Verweilzeit bei einer bestimmten höheren Temperatur sowie von der Menge des eingesetzten Enzyms ab. Der Fortschritt des Abbaus der nativen Stärke kann leicht dadurch ermittelt werden, daß man dem Ansatz Proben entnimmt und die Viskosität der Proben bestimmt. Sobald der gewünschte Abbaugrad der Stärke erreicht ist, wird das Enzym deaktiviert. Die Deaktivierung wird am einfachsten dadurch erreicht, daß man das Reaktionsgemisch auf Temperaturen von oberhalb 90 °C, z.B. 92 bis 98 °C erhitzt. Bei diesen Temperaturen verlieren die Enzyme ihre Aktivität, so daß der enzymatische Abbau dann zum Stillstand kommt. Die so erhaltene wässrige Lösung der enzymatisch abgebauten Stärke wird dann abgekühlt, z.B. auf 70 °C und gegebenenfalls nach einem Verdünnen mit Wasser, mit den kationischen Polymerisaten gemischt, wobei man das Trockenverfestigungsmittel zur Herstellung von Papier erhält. Die Konzentration der enzymatisch abgebauten Stärke in der wässrigen Lösung, die anschließend mit dem kationischen Polymerisat gemischt wird, beträgt 40 bis 0,5 Gew.-%. Der enzymatische Abbau wird so weit geführt, daß man wässrige Lösungen von enzymatisch abgebauter Stärke mit einer Viskosität von 20 bis 2 000, vorzugsweise 25 bis 1500 m Pa.s (gemessen in 7,5%iger wässriger Lösung bei 45 °C) erhält.

Die wässrige Lösung der enzymatisch abgebauten Stärken werden dann mit den oben beschriebenen kationischen Polymerisaten kombiniert. Dies geschieht am einfachsten, indem man die wässrige Lösung der enzymatisch abgebauten Stärken unmittelbar im Anschluß an den enzymatischen Abbau mit den in Betracht kommenden kationischen Polymerisaten in Form einer wässrigen Lösung mischt. Die enzymatisch abgebaute Stärke kann mit den kationischen Polymerisaten bei Temperaturen in dem Bereich von 15 bis 170 °C gemischt werden, wobei man bei Temperaturen oberhalb von 100 °C die Umsetzung in druckdichten Apparaturen vornimmt. Vorzugsweise werden die beiden Komponenten in dem Temperaturbereich von 40 bis 100 °C in einem Zeitraum von 1 min bis 60 min gemischt. Das Mischen der enzymatisch abgebauten Stärke und der kationischen Polymerisate erfolgt dabei in allen Fällen in Abwesenheit von Oxidationsmitteln, Initiatoren und Alkali. Lediglich eine homogene Durchmischung ist wünschenswert. Auf 100 Gew.-Teile einer enzymatisch abgebauten Stärke oder einer Mischung von enzymatisch abgebauten Stärken verwendet man 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-Teile mindestens eines kationischen Polymerisats. Beispielsweise besitzt eine 25 gew.-%ige wässrige Lösung des als Trockenverfestigungsmittels zu verwendenden Gemisches von enzymatisch abgebauter Stärke und kationischem Polymerisat eine Viskosität in dem Bereich von 10 bis 10 000 m Pa.s (gemessen nach Brookfield bei 20 Umdrehungen und 80 °C).

Als kationische Copolymerisate der Gruppe a) kommen beispielsweise Polymerisate von Diallyldimethy-

lammoniumchlorid in Betracht. Polymerisate dieser Art sind bekannt.

Unter Polymerisaten des Diallyldimethylammoniumchlorids sollen in erster Linie die Homopolymerisate und die Copolymerisate mit Acrylamid und/oder Methacrylamid verstanden werden. Die Copolymerisation kann dabei in jedem beliebigen Monomerverhältnis vorgenommen werden. Der K-Wert der Homo- und Copolymerisate des Diallyldimethylammoniumchlorids beträgt mindestens 30, vorzugsweise 95 bis 180.

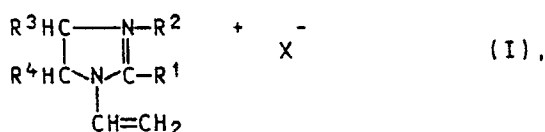
Kationische Polymerisate der Gruppe (b), die als charakteristische Monomere Einheiten von N-Vinylamin einpolymerisiert enthalten, sind erhältlich durch Hydrolysieren von Homopolymerisaten des N-Vinylformamids, wobei die Formylgruppen der Homopolymerisate des N-Vinylformamids zu 70 bis 100 mol% abgespalten werden und N-Vinylamin-Einheiten einpolymerisiert enthaltende Polymerisate entstehen. Sofern 100 mol% der Formylgruppen aus den Homopolymerisaten des N-Vinylformamids abgespalten sind, können die dabei entstehenden Polymerisate auch als Poly-N-Vinylamine bezeichnet werden. Zu dieser Gruppe von Polymerisaten gehören auch hydrolysierte Copolymerisate aus

b1) 95 bis 10 mol% N-Vinylformamid und

b2) 5 bis 90 mol% Vinylacetat oder Vinylpropionat,

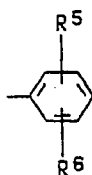
wobei die Summe der Angaben in mol% immer 100 beträgt und die Formylgruppen des Copolymerisats zu 70 bis 100 mol% unter Bildung von N-Vinylamin-Einheiten in den Copolymerisaten und die Acetyl- und Propionylgruppen zu 70 bis 100 mol% unter Bildung von Vinylalkohol-Einheiten abgespalten werden. Der K-Wert der hydrolysierten Homo- und Copolymerisate von N-Vinylformamid beträgt vorzugsweise 70 bis 170. Die zu dieser Gruppe gehörenden Polymerisate sind beispielsweise bekannt aus der US-A-4 421 602, US-A-4 444 667 und der DE-A-35 34 273.

Als kationische Polymerisate der Gruppe c) kommen Homo- und Copolymerisate von gegebenenfalls substituierten N-Vinylimidazolin in Betracht. Es handelt sich hierbei ebenfalls um bekannte Stoffe. Sie können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-AS-1 182 826 dadurch hergestellt werden, daß man Verbindungen der Formel



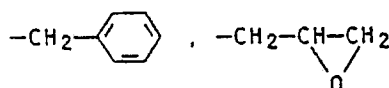
in der

R¹ =, C₁- bis C₁₈-Alkyl,



R⁵, R⁶ = H, C₁- bis C₄-Alkyl, Cl,

R² = H, C₁- bis C₁₈-Alkyl,

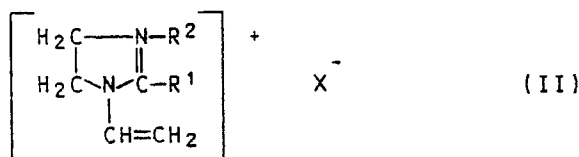


R³, R⁴ = H, C₁- bis C₄-Alkyl, und

X⁻ ein Säurerest bedeutet,

gegebenenfalls zusammen mit Acrylamid und/oder Methacrylamid, in wäßrigem Medium bei pH-Werten von 0 bis 8, vorzugsweise von 1,0 bis 6,8 in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren, die in Radikale zerfallen, polymerisiert.

Vorzugsweise setzt man bei der Polymerisation 1-Vinyl-2-imidazolin-Salze der Formel II ein



in der

$\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n- und i-C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_5$ und

10 $\text{X}^- =$ ein Säurerest ist.

X^- steht vorzugsweise für $\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CH}_3\text{O}-\text{SO}_3\text{H}^-, \text{C}_2\text{H}_5\text{-O}-\text{SO}_3\text{H}^-, \text{R}-\text{COO}^-$ und $\text{R}^2 = \text{H}, \text{C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkyl und Aryl}$.

Der Substituent X^- in den Formeln I und II kann prinzipiell jeder beliebige Säurerest einer anorganischen sowie einer organischen Säure sein. Die Monomeren der Formel I werden erhalten, indem man die freie Base, d.h. 1-Vinyl-2-imidazoline, mit der äquivalenten Menge einer Säure neutralisiert. Die Vinylimidazoline können auch beispielsweise mit Trichloressigsäure, Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure neutralisiert werden. Außer Salzen von 1-Vinyl-2-imidazolin kommen auch quaternisierte 1-Vinyl-2-imidazoline in Betracht. Sie werden hergestellt, indem man 1-Vinyl-2-imidazoline, die gegebenenfalls in 2-, 4- und 5-Stellung substituiert sein können, mit bekannten Quaternisierungsmitteln umsetzt. Als Quaternisierungsmittel kommen beispielsweise $\text{C}_1\text{- bis C}_{18}\text{-Alkylchloride oder -bromide}$, Benzylchlorid, Benzylbromid, Epichlorhydrin, Dimethylsulfat und Diethylsulfat in Betracht. Als Quaternisierungsmittel verwendet man vorzugsweise Epichlorhydrin, Benzylchlorid, Dimethylsulfat und Methylchlorid.

Zur Herstellung der wasserlöslichen Homopolymerisate werden die Verbindungen der Formel I bzw. II vorzugsweise in wässrigem Medium polymerisiert. Die Copolymerisate erhält man, indem man die Monomeren der Verbindung der Formeln I und II mit Acrylamid und/oder Methacrylamid polymerisiert. Die bei der Polymerisation eingesetzte Monomermischung enthält im Fall der Herstellung von Copolymerisaten mindestens 1 Gew.% eines Monomeren der Formel I bzw. II, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.%. Für die Modifizierung von enzymatisch abgebauter Stärke besonders geeignet sind Copolymerisate, die 60 bis 85 Gew.% Acrylamid und/oder Methacrylamid und 15 bis 40 Gew.% N-Vinylimidazolin oder N-Vinyl-2-methylimidazolin einpolymerisiert enthalten.

Die Copolymerisate können noch durch Einpolymerisieren von anderen Monomeren, wie Styrol, Vinylacetat, Vinylpropionat, N-Vinylformamid, $\text{C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkylvinylether}$, N-Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, ethylenisch ungesättigten $\text{C}_3\text{- bis C}_5\text{-Carbonsäuren}$, Natriumvinylsulfonat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylchlorid und Vinylidenchlorid in Mengen bis zu 25 Gew.% modifiziert werden. Außer der Polymerisation in wässriger Lösung ist es beispielsweise möglich, die Homo- und Copolymerisate in einer Wasser-in-Öl-Emulsion herzustellen. Die Monomeren können auch nach dem Verfahren der umgekehrten Suspensionspolymerisation polymerisiert werden, bei dem man perlförmige Polymerisate erhält. Die Initiierung der Polymerisation erfolgt mit Hilfe üblicher Polymerisationsinitiatoren oder durch Einwirkung energiereicher Strahlung. Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind beispielsweise Wasserstoffperoxid, anorganische und organische Peroxide sowie Hydroperoxide und Azoverbindungen. Man kann sowohl Mischungen von Polymerisationsinitiatoren verwenden als auch sogenannte Redox-Polymerisationsinitiatoren einsetzen, z.B. Mischungen aus Natriumsulfit, Ammoniumpersulfat und Natriumbromat oder Mischungen aus Kaliumperoxidisulfat und Eisen-II-salzen. Die Polymerisation wird bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C, vorzugsweise 15 bis 80°C vorgenommen. Es ist selbstverständlich auch möglich, bei Temperaturen oberhalb von 100°C zu polymerisieren, jedoch ist es dann erforderlich, die Polymerisation unter Druck vorzunehmen. Möglich sind beispielsweise Temperaturen bis zu 150°C. Die Reaktionsdauer hängt von der Temperatur ab. Je höher die Temperatur bei der Polymerisation eingestellt wird, desto geringer ist die für die Polymerisation erforderliche Zeit.

Da die Verbindungen der Formel I relativ teuer sind, verwendet man aus ökonomischen Gründen vorzugsweise als kationische Polymerisate der Gruppe (c) Copolymerisate von Verbindungen der Formel I mit Acrylamid oder Methacrylamid. Diese Copolymerisate enthalten die Verbindungen der Formel I dann lediglich in wirksamen Mengen einpolymerisiert, d.h. in einer Menge von 1 bis 40 Gew.%. Vorzugsweise setzt man für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Trockenverfestigungsmittel Copolymerisate des Acrylamids mit Verbindungen der Formel I ein, in der $\text{R}^1 = \text{Methyl}, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H}$ und $\text{X} =$ ein Säurerest, vorzugsweise Chlorid oder Sulfat ist.

Für die Modifizierung von enzymatisch abgebauten Stärken ebenfalls geeignet sind Copolymerisate aus

c1) 70 bis 96,5 Gew.% Acrylamid und/oder Methacrylamid,

c2) 2 bis 20 Gew.% N-Vinylimidazolin oder N-Vinyl-2-methylimidazolin und

c3) 1,5 bis 10 Gew.% N-Vinylimidazol

mit einem K-Wert von 80 bis 150, wobei die Summe der Angaben in Gew.% immer 100 beträgt. Diese Copolymerisate werden durch radikalische Copolymerisation der Monomeren c1), c2) und c3) nach dem oben beschriebenen Polymerisationsverfahren hergestellt.

5 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Gemische aus den oben beschriebenen kationischen Polymerisaten und enzymatisch abgebauter Stärke werden dem Papierstoff in einer Menge von 0,5 bis 5,0, vorzugsweise 1,5 bis 3,5 Gew.%, bezogen auf getrockneten Papierstoff, zugesetzt. Der pH-Wert der Mischung beträgt 2,0 bis 9,0, vorzugsweise 2,5 bis 8,0. Die Lösung des Trockenverfestigungsmittels in Wasser hat bei einer Feststoffkonzentration von 7,5 Gew.% eine Viskosität von 20 bis 10.000, vorzugsweise 30 bis 4.000
10 mPas, gemessen in einem Brookfield-Viskosimeter bei 20 Upm und einer Temperatur von 45 °C.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Trockenverfestigungsmittel können bei der Herstellung von allen bekannten Papier-, Karton- und Pappenqualitäten verwendet werden, z.B. Schreib-, Druck- und Verpackungspapieren. Die Papiere können aus einer Vielzahl verschiedenartiger Fasermaterialien hergestellt werden, beispielsweise aus Sulfit- oder Sulfat-Zellstoff in gebleichtem oder ungebleichtem Zustand, Holzschliff, Altpapier, thermomechanischem Stoff (TMP) und chemothermomechanischem Stoff (CTMP). Der
15 pH-Wert der Stoffsuspension liegt zwischen 4,0 und 10, vorzugsweise zwischen 6,0 und 8,5. Die Trockenverfestigungsmittel können sowohl bei der Herstellung von Rohpapier für Papiere mit geringem Flächengewicht (LWC-Papieren) sowie für Karton verwendet werden. Das Flächengewicht der Papiere beträgt zwischen 30 und 200, vorzugsweise 35 und 150 g/m², während es bei Karton bis zu 600 g/m² betragen
20 kann. Die erfindungsgemäß hergestellten Papierprodukte haben gegenüber solchen Papieren, die in Gegenwart einer gleichen Menge nativer Kartoffelstärke hergestellt wurden, eine merklich verbesserte Festigkeit, die beispielsweise anhand der Reißlänge, des Berstdrucks, des CMT-Werts und des Weiterreißwiderstands quantitativ erfaßt werden kann.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben beziehen sich auf das
25 Gewicht. Die Viskositäten der Verfestiger wurden in wäßriger Lösung bei einer Feststoffkonzentration von 7,5 Gew.% und einer Temperatur von 45 °C in einem Brookfield-Viskosimeter bei 20 Upm bestimmt; die Viskositäten der enzymatisch abgebauten Stärken wurden in Wasser bei einer Konzentration von 7,5 Gew.% und einer Temperatur von 45 °C ebenfalls in einem Brookfield-Viskosimeter bei 20 UpM bestimmt.

Die Blätter wurden in einem Rapid-Köthen-Laborblattbildner hergestellt. Die Trockenreißlänge wurde
30 gemäß DIN 53 112, Blatt 1, der Trockenberstdruck nach Mullen, DIN 53 141, der CMT-Wert nach DIN 53 143 und der Weiterreißwiderstand nach Brecht-Inset gemäß DIN 53 115 bestimmt.

Die Prüfung der Blätter erfolgte jeweils nach einer 24stündigen Klimatisierung bei einer Temperatur von 23 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 %.

Der CSB-Wert wurde mit dem CSB-Tester A der Fa. Grove Analysetechnik GmbH bestimmt.

35 Der K-Wert der Polymerisate wurde nach H. Fikentscher, Cellulosechemie, 13, 58-64 und 71-74 (1932) bei einer Temperatur von 25 °C in 5 %igen wäßrigen Kochsalzlösungen und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.% bestimmt; dabei bedeutet $K = k \cdot 10^3$.

Folgende Einsatzstoffe wurden verwendet:

40 Polymer 1

Homopolymerisat von Diallyldimethylammoniumchlorid mit einem K-Wert von 95

Polymer 2

45

Homopolymerisat von Diallyldimethylammoniumchlorid mit einem K-Wert von 110

Polymer 3

50 Homopolymerisat von Diallyldimethylammoniumchlorid mit einem K-Wert von 125

Polymer 4

Copolymerisat aus 90 Gew.% Acrylamid, 8 Gew.% N-Vinyl-2-methylimidazolin und 2 Gew.% N-Vinylimidazol mit einem K-Wert von 119

55

Polymer 5

Copolymerisat aus 25 Mol.% N-Vinyl-2-methylimidazolin und 75 Mol.% Acrylamid mit einem K-Wert von 117.

Polymer 6

5

Homopolymerisat aus N-Vinylformamid, aus dem 99 % der Formylgruppen abgespalten sind, mit einem K-Wert von 83.

Polymer 7

10

Homopolymerisat aus N-Vinylformamid, aus dem 83% der Formylgruppen abgespalten sind, mit einem K-Wert von 168.

Polymer 8

15

Copolymerisat aus 40 Gew.-% N-Vinylformamid und 60 Gew.-% Vinylacetat, aus dem 100% der Formylgruppen und 98% der Acetylgruppen abgespalten sind, mit einem K-Wert von 75.

Verfestiger 1

20

Eine 25%ige Aufschlämmung von nativer Kartoffelstärke in Wasser wird mit einer solchen Menge an Enzym (α -Amylase aus *Aspergillus oryzae*) versetzt, daß die resultierende Mischung 0,01% Enzym, bezogen auf eingesetzte native Kartoffelstärke, enthält. Diese Mischung wird dann innerhalb von 15 Minuten unter Rühren auf eine Temperatur in dem Bereich von 90 bis 95 °C erwärmt und dann auf 70 °C abgekühlt. Die Viskosität der enzymatisch abgebauten nativen Kartoffelstärke beträgt 24 mPa.s, gemessen bei 45 °C in 7,5%iger wässriger Lösung.

25

Zu der auf 70 °C abgekühlten wässrigen Lösung der enzymatischen Kartoffelstärke wird eine solche Menge an wässriger Lösung von Polymer 1 zugegeben, daß die resultierende Mischung 10% Polymer 1, bezogen auf eingesetzte enzymatisch abgebaute Kartoffelstärke, enthält. Die Mischung wird dann noch 10 Minuten bei 70 °C gerührt und gemäß Erfindung als Trockenverfestigungsmittel für Papier verwendet, indem man sie einer Stoffsuspension vor der Blattbildung zugibt. Die Viskosität der Mischung beträgt 82 mPa.s.

30

Verfestiger 2

35

Wie oben unter Verfestiger 1 beschrieben, wird ein Trockenverfestigungsmittel für Papier dadurch hergestellt, daß man eine 25%ige wäßrige Lösung von enzymatisch abgebauter Kartoffelstärke (Viskosität einer 7,5%igen wäßrigen Lösung bei 45 °C 24 mPa.s) mit dem oben beschriebenen Polymer 2 mischt. Man erhält ein Trockenverfestigungsmittel, das eine Viskosität von 108 mPa.s hat.

40

Verfestiger 3

Wie oben unter Verfestiger 1 beschrieben, wird ein Trockenverfestigungsmittel für Papier aus der dort angegebenen enzymatisch aufgeschlossenen Stärke und Polymer 3 hergestellt. Der Verfestiger hat eine Viskosität von 122 mPa.s.

45

Verfestiger 4

Wie oben unter Verfestiger 1 beschrieben, wird ein Trockenverfestigungsmittel aus der enzymatisch abgebauten Kartoffelstärke und dem Polymer 4 hergestellt. Die Viskosität des Verfestigers beträgt 61 mPa.s.

50

Verfestiger 5

Wie bei der Herstellung von Verfestiger 1 beschrieben, wird ein Trockenverfestigungsmittel hergestellt, indem man die enzymatisch abgebaute Kartoffelstärke mit dem Polymer 5 mischt. Man erhält einen Trockenverfestiger, der eine Viskosität von 36 mPa.s hat.

55

Verfestiger 6

Wie bei der Herstellung von Verfestiger 1 beschrieben, wird ein Verfestigungsmittel dadurch hergestellt, daß man die enzymatisch abgebaute Kartoffelstärke mit dem Polymer 6 mischt. Das Verfestigungsmittel hat eine Viskosität von 28 mPa.s.

5 Verfestiger 7

Wie bei der Herstellung von Verfestiger 1 beschrieben, wird die enzymatisch abgebaute Kartoffelstärke mit dem Polymer 7 gemischt. Man erhält auf diese Weise ein Trockenverfestigungsmittel mit einer Viskosität von 31 mPa.s.

10

Verfestiger 8

Wie bei der Herstellung von Verfestiger 1 beschrieben, mischt man die enzymatisch abgebaute Kartoffelstärke mit dem Polymer 8. Man erhält ein Trockenverfestigungsmittel mit einer Viskosität von 25 mPa.s.

15

Verfestiger 9

Wie oben unter Verfestiger 1 beschrieben, wird native Kartoffelstärke mit einem Viertel der oben angegebenen Menge an α -Amylase (Enzym) abgebaut, wobei eine wässrige starke Lösung mit einer Viskosität (gemessen bei 45 °C in 7,5%iger wässriger Lösung) von 190 mPa.s resultiert. Die wässrige Lösung der abgebauten Stärke wird dann bei 45 °C mit dem Polymer 5 gemischt und in Form der wässrigen Lösung der Mischung als Trockenverfestigungsmittel für Papier verwendet. Die Viskosität beträgt 210 mPa.s.

25

Verfestiger 10

Wie bei der Herstellung von Verfestiger 1 beschrieben, wird native Kartoffelstärke mit nur einem Zehntel der dort angegebenen Menge an Enzym abgebaut. Die Viskosität der enzymatisch abgebauten Kartoffelstärke beträgt 443 (gemessen in 7,5%iger wässriger Lösung bei 45 °C). Zu der auf 45 °C abgekühlten Lösung der enzymatisch abgebauten Kartoffelstärke gibt man dann anstelle des dort verwendeten Polymer 1 die selbe Menge an Polymer 5. Man erhält ein Trockenverfestigungsmittel für Papier, das eine Viskosität von 476 mPa.s hat.

30

35 Verfestiger 11 (Vergleich)

Hierbei handelt es sich um die enzymatisch abgebaute Kartoffelstärke, die oben unter Verfestiger 1 beschrieben ist und eine Viskosität von 24 mPa.s hat (gemessen bei 45 °C in 7,5%iger wässriger Lösung).

40 Beispiel 1

In einem Rapid-Köthen-Blattbildner werden Blätter vom Flächengewicht 120 g/m² hergestellt. Der Papierstoff besteht aus 80 % gemischtem Altpapier und 20 % gebleichtem Buchensulfitzellstoff, der auf 50 ° SR (Schopper-Riegler) gemahlen ist und zu dem der oben beschriebene Verfestiger 1 in einer Menge zugesetzt wird, daß der Feststoffgehalt an Verfestiger 1, bezogen auf trockenen Papierstoff, 3,3 % beträgt. Der pH-Wert der Stoffsuspension wird auf 7,5 eingestellt. Die aus diesem Stoffmodell hergestellten Blätter werden klimatisiert und danach der CMT-Wert, der Trockenberstdruck und die Trockenreißlänge nach den oben angegebenen Methoden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

45

50 Beispiele 2 bis 10

Das Beispiel 1 wird jeweils mit der Ausnahme wiederholt, daß man die in Tabelle 1 angegebenen Verfestiger anstelle des in Beispiel 1 verwendeten Verfestigers 1 einsetzt. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

55

Vergleichsbeispiel 1

Das Beispiel 1 wird wiederholt, ohne einen Trockenverfestiger zuzusetzen, d.h. ein Stoff aus 80 %

gemischtem Altpapier und 20 % gebleichtem Buchensulfitzellstoff, der auf 50° SR gemahlen ist, wird in einem Rapid-Köthen-Blattbildner entwässert, wobei Blätter mit einem Flächengewicht von 120 g/m² erhalten werden. Die Ergebnisse der Festigkeitsprüfung an den so erhaltenen Blättern sind in den Tabellen 1 und 2 angegeben.

5

Vergleichsbeispiel 2

Das Vergleichsbeispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man zum Papierstoff 3 % native Kartoffelstärke, bezogen auf trockenen Faserstoff, zusetzt. Die Festigkeitswerte der so erhaltenen Papierblätter sind in Tabelle 1 angegeben.

10

Vergleichsbeispiel 3

Das Vergleichsbeispiel 2 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man die native Kartoffelstärke durch die gleiche Menge Verfestiger 11 ersetzt. Die Festigkeitswerte von so erhaltenen Blättern sind in Tabelle 1 angegeben.

15

Tabelle 1

20

Beispiel	zum Papierstoff zugesetzter Ver- festiger Nr.	CMT-Wert [N]	Trocken- berst- druck [kPa]	Trocken- reiß- länge [m]
1	1	165	164	3211
2	2	159	161	3399
3	3	148	166	3412
4	4	152	161	3225
5	5	168	163	3272
6	6	163	167	3328
7	7	155	165	3135
8	8	158	162	3124
9	9	171	165	3439
10	10	178	171	3535

40

Vergleichs- beispiel

1	-	115	126	2658
2	native Kartoffelstärke	121	129	2732
3	11	116	128	2703

50

Beispiel 11

55

Auf einer Versuchspapiermaschine wird Papier mit einem Flächengewicht von 120 g/m² in einer Breite von 68 cm bei einer Geschwindigkeit der Papiermaschine von 50 m/min hergestellt. Als Papierstoff verwendet man 80 % gemischtes Altpapier und 20 % gebleichten Sulfitzellstoff vom Mahlgrad 56° SR. Dem

Papierstoff wird vor der Blattbildung Verfestiger 9 in einer Menge von 3,3 %, bezogen auf trockenen Papierstoff, zugesetzt. Das Siebwasser hat einen pH-Wert von 7,3. Die Festigkeitswerte des so hergestellten Papiers sind in Tabelle 2 angegeben.

5 Beispiel 12

Das Beispiel 11 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß die gleiche Menge von Verfestiger 10 eingesetzt wird. Die Festigkeitswerte des so produzierten Papiers sind in Tabelle 2 angegeben.

10 Vergleichsbeispiel 4

Auf der im Beispiel 11 beschriebenen Versuchspapiermaschine wird Papier mit einem Flächengewicht von 120 g/m² aus einem Papierstoff hergestellt, der zu 80 % aus gemischtem Altpapier und 20 % gebleichtem Buchensulfitzellstoff vom Mahlgrad 56° SR besteht. Die Geschwindigkeit der Papiermaschine wird auf 50 m/min eingestellt, der pH-Wert des Siebwassers beträgt 7,3. Der Unterschied zum Beispiel 11 liegt darin, daß kein Trockenverfestigungsmittel eingesetzt wird. Die Festigkeitswerte des so erhaltenen Papiers sind in Tabelle 2 angegeben.

Vergleichsbeispiel 5

20

Das Vergleichsbeispiel 4 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man zu dem dort beschriebenen Papierstoff zusätzlich vor der Entwässerung 3 % native Kartoffelstärke, bezogen auf trockenen Faserstoff, zusetzt. Die Festigkeitswerte des so erhaltenen Papiers sind in Tabelle 2 angegeben.

25 Vergleichsbeispiel 6

Das Vergleichsbeispiel 4 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man zu dem dort beschriebenen Papierstoff zusätzlich vor der Entwässerung 3 % Verfestiger 11, bezogen auf trockenen Faserstoff, zusetzt. Die Festigkeitswerte des so erhaltenen Papiers sind in Tabelle 2 angegeben.

30

Tabelle 2

Beispiel	eingesetzter Verfestiger Nr.	CMT- Wert [N]	Trocken- berst- druck [kPa]	Trocken- reiß- länge [m]	CSB-Wert im Sieb- wasser [mg/l]
35 11	9	142	164	3703	213
40 12	10	150	172	3921	203

Vergleichsbeispiele

45

4	-	97	129	2985	164
5	native Kartoffelstärke	110	131	3149	386
50 6	11	101	130	3051	402

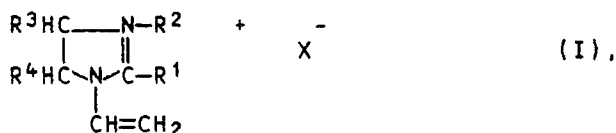
Patentansprüche

55

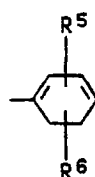
1. Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch Zugabe eines Trockenverfestigungsmittels zum Papierstoff und anschließendes Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung, dadurch gekennzeichnet, daß man als Trockenverfestigungsmittel wäßrige Lösungen

von Mischungen aus enzymatisch abgebauten Stärken mit einer Viskosität von 20 bis 2 000 m Pa.s (gemessen in 7,5%iger wäßriger Lösung bei 45° C) und kationischen Polymerisaten einsetzt, die

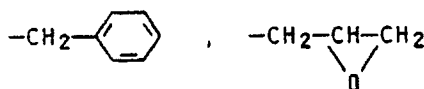
- a) Diallyldimethylammoniumchlorid,
- b) N-Vinylamin oder
- c) N-Vinylimidazolen der Formel



in der
 $R^1 = H, C_1\text{- bis } C_{18}\text{-Alkyl},$



$R^5, R^6 = H, C_1\text{- bis } C_4\text{-Alkyl}, Cl$
 $R^2 = H, C_1\text{- bis } C_{18}\text{-Alkyl},$



$R^3, R^4 = H, C_1\text{- bis } C_4\text{-Alkyl},$ und
 X^- ein Säurerest bedeutet,

als charakteristische Monomere einpolymerisiert enthalten und die einen K-Wert von mindestens 30 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5%iger wäßriger Kochsalzlösung bei 25° C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.%) haben.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man auf 100 Gew.-Teile enzymatisch abgebauter Stärke 1 bis 20 Gew.-Teile mindestens eines kationischen Polymerisats einsetzt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationisches Polymerisat Homopolymerisate von Diallyldimethylammoniumchlorid eines K-Wertes von 60 bis 180 einsetzt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationisches Polymerisat hydrolysierte Homopolymerisate des N-Vinylformamids einsetzt, wobei die Formylgruppen der Polymerisate zu 70 bis 100 Mol% unter Bildung von N-Vinylamineinheiten abgespalten sind und die hydrolysierten Polymerisate einen K-Wert von 75 bis 170 haben.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationisches Polymerisat hydrolysierte Copolymerisate aus

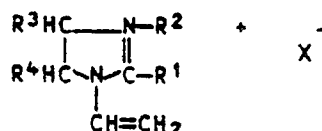
b1) 95 bis 10 Mol% N-Vinylformamid und

b2) 5 bis 90 Mol% Vinylacetat oder Vinylpropionat einsetzt, wobei die Formylgruppen des Polymerisats zu 70 bis 100 Mol% unter Bildung von N-Vinylamineinheiten und die Acetyl- und Propionylgruppen zu 70 bis 100 Mol% unter Bildung von Vinylalkoholeinheiten abgespalten sind und die hydrolysierten Copolymerisate einen K-Wert von 70 bis 170 haben.

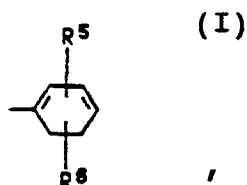
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationische Polymerisate Homopolymerisate eines gegebenenfalls substituierten N-Vinylimidazolins oder eines Copolymerisats davon mit Acrylamid und/oder Methacrylamid mit einem K-Wert von 80 bis 220 einsetzt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationische Polymerisate Copolymerisate aus
- c1) 70 bis 96,5 Gew.-% Acrylamid und/oder Methacrylamid,
 - c2) 2 bis 20 Gew.-% N-Vinylimidazolin oder N-Vinyl-2-Methylimidazolin und
 - c3) 1,5 bis 10 Gew.-% N-Vinylimidazol
- mit einem K-Wert von 80 bis 220 einsetzt.

Claims

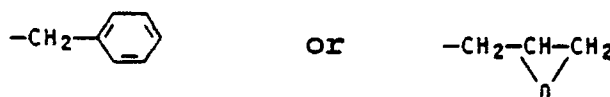
1. A process for making paper, board and cardboard having high dry strength, by adding a dry strength agent to the paper stock and subsequently draining the paper stock with sheet formation, which comprises using as the dry strength agent an aqueous solution of a mixture of enzymatically digested starch having a viscosity of from 20 to 2,000 mPa.s (measured in 7.5% strength aqueous solution at 45° C) and a cationic polymer which contains, as copolymerized characteristic monomers,
- a) diallyldimethylammonium chloride,
 - b) N-vinylamine or
 - c) an N-vinylimidazoline of the formula



where R¹ is H, C₁-C₁₈-alkyl or



R⁵ and R⁶ are each H, C₁-C₄-alkyl or Cl, R² is H, C₁-C₁₈-alkyl,



R³ and R⁴ are each H or C₁-C₄-alkyl and X is an acid radical, and which has a K value of not less than 30 (determined according to H. Fikentscher in 5% strength aqueous sodium chloride solution at 25° C and at a polymer concentration of 0.5% by weight).

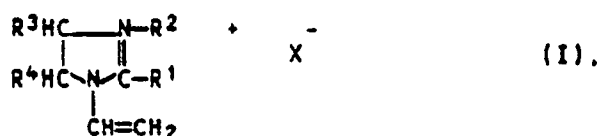
2. A process as claimed in claim 1, wherein from 1 to 20 parts by weight of one or more cationic polymers are used per 100 parts by weight of enzymatically digested starch.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the cationic polymer used is a homopolymer of diallyldimethylammonium chloride, having a K value of from 60 to 180.
4. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the cationic polymer used is a hydrolyzed homopolymer of N-vinylformamide, from 70 to 100 mol % of the formyl groups of the polymer having been eliminated

with formation of N-vinylamine units and the hydrolyzed polymer having a K value of from 75 to 170.

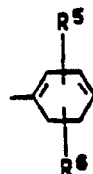
5. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the cationic polymer used is a hydrolyzed copolymer of
 - b1) from 95 to 10 mol % of N-vinylformamide and
 - b2) from 5 to 90 mol % of vinyl acetate or vinyl propionate, from 70 to 100 mol % of the formyl groups of the polymer having been eliminated with formation of N-vinylamine units and from 70 to 100 mol % of the acetyl and propionyl groups having been eliminated with formation of vinyl alcohol units, and the hydrolyzed copolymer having a K value of from 70 to 170.
6. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the cationic polymer used is a homopolymer of an unsubstituted or substituted N-vinylimidazoline or a copolymer thereof with acrylamide or methacrylamide, having a K value of from 80 to 220.
7. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the cationic polymer used is a copolymer of
 - c1) from 70 to 96.5% by weight of acrylamide or methacrylamide,
 - c2) from 2 to 20% by weight of N-vinylimidazoline or N-vinyl-2-methylimidazoline and
 - c3) from 1.5 to 10% by weight of N-vinylimidazole,
 having a K value of from 80 to 220.

Revendications

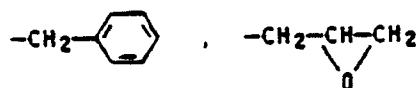
1. Procédé de fabrication de papier, de carton et de carte à solidité à sec élevée, par l'addition d'un agent de renforcement à sec à la pâte à papier et égouttage subséquent de la pâte à papier sous formation d'une feuille, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre, à titre d'agent de renforcement à sec, des solutions aqueuses de mélanges d'amidons dégradés par voie enzymatique, d'une viscosité de 20 à 2.000 mPa.s (telle que mesurée en solution aqueuse à 7,5% et à 45° C) et des polymères cationiques, qui, à titre de monomères caractéristiques, contiennent, incorporés par polymérisation,
 - a) du chlorure de diallyldiméthylammonium,
 - b) de la N-vinylamine ou
 - c) des N-vinylimidazolines de la formule



dans laquelle
 $\text{R}^1 = \text{H}$, alkyle en C_1 à C_{18}



$\text{R}^5, \text{R}^6 = \text{H}$, alkyle en C_1 à C_4 , Cl, $\text{R}^2 = \text{H}$, alkyle en C_1 à C_{18}



$\text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H}$, alkyle en C_1 à C_4 , et X représente un reste d'acide,

et qui possèdent une valeur K d'au moins 30 (comme déterminée selon H. Fikentscher en solution aqueuse à 5% de sel de cuisine, à 25 ° C et une concentration en polymère de 0,5% en poids).

- 5 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre de 1 à 20 parties en poids d'au moins un polymère cationique par 100 parties en poids d'amidon dégradé par voie enzymatique.
- 10 3. Procédé suivant les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre, à titre de polymère cationique, des homopolymères du chlorure de diallyldiméthylammonium, d'une valeur K de 60 à 180.
- 15 4. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre, à titre de polymère cationique, des homopolymères hydrolysés du N-vinylformamide, où les radicaux formyle des polymères sont scindés ou séparés à raison de 70 à 100% molaires sous formation d'unités N-vinylamine et les polymères hydrolysés possèdent une valeur K de 75 à 170.
- 20 5. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre, à titre de polymère cationique, des copolymères hydrolysés constitués de
 - 20 b1) 95 à 10% molaires de N-vinylformamide et
 - b2) 5 à 90% molaires d'acétate de vinyle ou de propionate de vinyle, où les radicaux vinyle du polymère sont scindés ou séparés à raison de 70 à 100% molaires sous formation d'unités N-vinylamine et les radicaux acétyle et propionyle sont scindés ou séparés à raison de 70 à 100% molaires sous formation d'unités alcool vinylique et les copolymères hydrolysés possèdent une
 - 25 valeur K de 70 à 170.
- 30 6. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre, à titre de polymères cationiques, des homopolymères d'une N-vinylimidazoline, éventuellement substituée, ou un copolymère de cette dernière avec l'acrylamide et/ou le méthacrylamide, d'une valeur K de 80 à 220.
- 35 7. Procédé suivant les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre, à titre de polymères cationiques, des copolymères constitués de
 - c1) 70 & 96,5% en poids d'acrylamide et/ou de méthacrylamide,
 - 35 c2) 2 à 20% en poids de N-vinylimidazoline ou de N-vinyl-2-méthylimidazoline et
 - c3) 1,5 à 10% en poids de N-vinylimidazole,
 - possédant une valeur K de 80 à 220.

40

45

50

55