

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 309 908 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **13.04.94**

51 Int. Cl.⁵: **D21H 23/04, //D21H17/72,
D21H21/28,D21H17/45**

21 Anmeldenummer: **88115563.4**

22 Anmeldetag: **22.09.88**

54 **Verfahren zum Färben von Papier.**

30 Priorität: **30.09.87 DE 3732981**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.04.89 Patentblatt 89/14

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
13.04.94 Patentblatt 94/15

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL SE

56 Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 061 173
DE-A- 3 111 713
US-A- 3 128 222**

**Ratgeber für die Verwendung von BASF-Er-
zeugnissen in der Papier- industrie, 8/72,
Seite 22.**

73 Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen(DE)**

72 Erfinder: **Hahn, Erwin, Dr.
Am Buechsenackerhang 31
D-6900 Heidelberg(DE)
Erfinder: Henning, Georg, Dr.
Thornwaldsenstrasse 3
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Mielke, Manfred
Hirtenau 50
D-6900 Heidelberg(DE)
Erfinder: Degen, Hans-Juergen, Dr.
Heinrich-von-Gagern-Strasse 11
D-6143 Lorsch(DE)
Erfinder: Pfohl, Sigberg, Dr.
Am Maulbeerstueck 14
D-6720 Speyer(DE)**

EP 0 309 908 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

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum Färben von Papier in der Masse mit Pigmenten und Fixiermitteln, wobei man Pigment und Fixiermittel gleichzeitig zu der zu färbenden Papiermasse gibt und als Fixiermittel ein kationisches Fixiermittel in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die zu färbende trockene Papiermasse, verwendet.

Die Färbung von Papier wird üblicherweise mit Farbstoffen durchgeführt (siehe z.B. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 17, Seiten 613 und 614). Das so ausgefärbte Papier weist meist jedoch ungenügende Echtheitseigenschaften, insbesondere eine zu geringe Lichtechtheit auf.

Das Färben von Papier mit Pigmenten ist ebenfalls bekannt (Ullmann, loc.cit.), jedoch weisen die Pigmente im allgemeinen keine Affinität zu den Faserstoffen des Papiers auf und besitzen nur eine geringe Färbekraft. Bei der Massefärbung stellt sich zusätzlich das Problem der Zweiseitigkeit.

Im "Ratgeber für die Verwendung von BASF-Erzeugnissen in der Papierindustrie", 8/72, Seite 22, wird vorgeschlagen, Pigmente zusammen mit Fixiermitteln zu verwenden. Als Fixiermittel werden in diesem Zusammenhang, neben anderen, auch solche auf Basis von Polyimininen genannt. Dabei wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß es wichtig ist, zuerst das Fixiermittel und anschließend das Pigment dem Papierstoff zuzusetzen.

Aus "Bayer Farben Revue", Sonderheft 4/2, 1984, Seite 79 bis 82, ist bekannt, Laminatpapier mittels Pigmenten und kationischem Naßverfestigungsmittel zu färben. Auch hier ist die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten sehr wichtig. So sollen zuerst ein Drittel der Menge an kationischem Naßverfestigungsmittel, daran anschließend Farbpigment und schließlich die restlichen zwei Drittel der Menge an kationischem Naßverfestigungsmittel der Zellstoffmasse zugegeben werden.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß bei der Färbung von Papier in der Masse nach den genannten Methoden, die obengenannten Mängel nicht behoben werden können.

Aus der US-A-3 128 222 ist das Färben von Papier mittels Pigmenten u.a. in Gegenwart von speziellen kationischen Hilfsmitteln bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Anmeldung war es, ein neues Verfahren zur Färbung von Papier in der Masse bereitzustellen, bei dem ebenfalls Pigmente als Farbmittel zur Anwendung kommen und die bekannten Nachteile nicht mehr auftreten sollten.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß das Färben von Papier in der Masse mit organischen Pigmenten und Fixiermitteln vorteilhaft gelingt, wenn man Pigment und Fixiermittel zusammen zu der zu färbenden Papiermasse gibt, und man als Fixiermittel ein kationisches Fixiermittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

A) Homopolymerisaten von Diallyldimethylammoniumchlorid und Copolymerisaten von Diallyldimethylammoniumchlorid mit Acrylamid und (oder) Methacrylamid, deren K-Wert mindestens 30 beträgt,

B) Homopolymerisaten von Vinylimidazolen und Copolymerisaten von Vinylimidazolen mit Acrylamid und/oder Methacrylamid, die gegebenenfalls mit Epichlorhydrin umgesetzt worden sind,

C) Homopolymerisaten von Vinylimidazolin und Copolymerisaten von Vinylimidazolin mit Acrylamid und/oder Methacrylamid,

D) Copolymerisaten, die Vinylamin-Einheiten einpolymerisiert enthalten, sowie

E) Copolymerisaten von Acrylamid mit (C₁-C₄-Dialkylamino)-C₁-C₄-alkylacrylaten und/oder -methacrylaten,

in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die zu färbende trockene Papiermasse, verwendet.

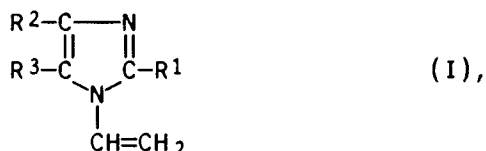
Organische Pigmente, die im erfindungsgemäßen Verfahren als Farbmittel dienen, sind beispielsweise solche aus der Klasse der Monoazopigmente (z.B. Produkte, die sich von Acetessigarylidderivaten oder von β -Naphtholderivaten ableiten), verlackten Monoazofarbstoffe (z.B. verlackte β -Oxynaphthoesäurefarbstoffe), Disazopigmente, kondensierten Disazopigmente, Isoindolinderivate, Derivate der Naphthalin- oder Perylente-tracarbonsäure, Anthrachinonpigmente, Thioindigoderivate, Azomethinderivate, Chinacridone, Dioxazine, Pyrazolochinazolone, Phthalocyaninpigmente oder verlackte basischen Farbstoffe (z.B. verlackte Triarylmetanfarbstoffe) zu nennen.

Beispielhaft seien die anorganischen Pigmente Pigment Yellow 42 (C.I. 77 492), Pigment White 6 (C.I. 77 891), Pigment Blue 27 (C.I. 77 510), Pigment Blue 29 (C.I. 77 007), oder Pigment Black 7 (C.I. 77 266) sowie die organischen Pigmente Pigment Yellow 1 (C.I. 11 680), Pigment Yellow 3 (C.I. 11 710), Pigment Yellow 42 (C.I. 77 492), Pigment Yellow 74 (C.I. 11 741), Pigment Yellow 83 (C.I. 21 108), Pigment Yellow 106, Pigment Yellow 108 (C.I. 68 240), Pigment Yellow 117, Pigment Yellow 126, Pigment Yellow 139, Pigment Yellow 185, Pigment Orange 5 (C.I. 12 075), Pigment Orange 67, Pigment Red 3 (C.I. 12 120), Pigment Red 48:1 (C.I. 15 865:1), Pigment Red 48:4 (15 865:4), Pigment Red 101 (C.I. 77 491), Pigment Red 112 (C.I. 12 370), Pigment Red 123 (C.I. 71 145), Pigment Red 169 (C.I. 45 160:2), Pigment Violet 23

(C.I. 51 319), Pigment Violet 27 (C.I. 42 555:3), Pigment Blue 1 (C.I. 42 595 : 2), Pigment Blue 15 : 1 (C.I. 74 160), Pigment Blue 15 : 3 (C.I. 74 160), Pigment Blue 61 (C.I. 42 765:1), Pigment Green 7 (C.I. 74 260) oder Pigment Green 36 (C.I. 74 265) genannt.

Kationische Fixiermittel der obengenannten Klasse (A) sind an sich bekannte Homopolymerisate von Diallyldimethylammoniumchlorid und Copolymerisate von Diallyldimethylammoniumchlorid mit Acrylamid und/oder Methacrylamid. 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 Fixiermittel der obengenannten Klasse (B) sind an sich bekannte Homopolymerisate des Vinylimidazols der Formel I



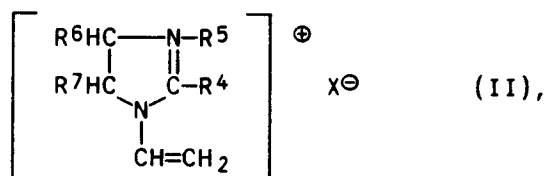
in der

R¹, R² und R³ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder Methyl und R¹ außerdem C₂-C₄-Alkyl bedeuten, und wasserlösliche Copolymerisate aus

- mindestens 10 Gew.-% eines Vinylimidazols der Formel I,
- bis zu 90 Gew.-% Acrylamid und/oder Methacrylamid sowie gegebenenfalls
- bis zu 30 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, einer C₃-C₅-ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder deren Ester, wobei die Homo- und Copolymerisate gegebenenfalls mit Epichlorhydrin im Verhältnis 0,02 bis 2,0 Mol Epichlorhydrin pro Mol basischem Stickstoff äquivalent umgesetzt worden sind.

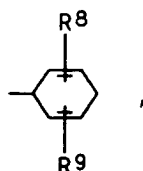
Kationische Fixiermittel der Klasse (B) sind beispielsweise in der EP-A-146 000 beschrieben.

Kationische Fixiermittel der obengenannten Klasse (C) sind an sich bekannte Homopolymerisate des Vinylimidazolins der Formel II



in der

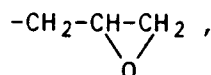
R⁴ Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, oder den Rest



wobei

R⁸, R⁹ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff C₁-C₄-Alkyl oder Chlor stehen,

R⁵ Wasserstoff C₁-C₁₈-Alkyl, Benzyl, oder



R⁶ und R⁷ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und

X^e ein Anion, vorzugsweise Chlorid, Bromid, Sulfat, Methosulfat, Ethosulfat oder ein Carboxylat, bedeuten, und wasserlösliche Copolymerisate, die

5 a) mindestens 1 Gew.-% einer Verbindung der Formel II und

b) Acrylamid und/oder Methacrylamid

einpolymerisiert enthalten, wobei der K-Wert der Homo und Copolymerisate 50 bis 250 beträgt.

Kationische Fixiermittel der Klasse (C) sind beispielsweise in der DE-A-3 613 651 beschrieben.

Kationische Fixiermittel der obengenannten Klasse (D) sind an sich bekannte Copolymerisate, die

10 Vinylamin-Einheiten einpolymerisiert enthalten, die durch Copolymerisierung von

a) 95 bis 10 Mol.-% N-Vinylformamid mit

b) 5 bis 90 Mol.-% eines ethylenisch ungesättigten Monomeren aus der Gruppe Vinylacetat, Vinylpropionat, C₁-C₄-Alkylvinylether, N-Vinylpyrrolidon sowie Ester, Nitrile und Amide von Acrylsäure und Methacrylsäure

15 und anschließender Abspaltung von 30 bis 100 Mol.-% der Formylgruppen aus dem Copolymerisat, erhalten werden.

Kationische Fixiermittel der Klasse (D) sind beispielsweise in der EP-A-216 387 beschrieben.

Kationische Fixiermittel der obengenannten Klasse (E) sind an sich bekannte Copolymerisate aus Acrylamid und 90 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 30 Gew.-% (C₁-C₄-Dialkylamino)-C₁-C₄-alkylacryla-

20 ten und/oder -methacrylaten.

Der obengenannte K-Wert der Polymerisate wurde jeweils nach H. Fikentscher, Cellulosechemie, 13, 58-64 und 71-74 (1932) bei einer Temperatur von 25 °C in einer 5 gew.-%igen wäßrigen Kochsalzlösung und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-% bestimmt; dabei bedeutet K = k · 10³.

Erfindungsgemäß werden die kationischen Fixiermittel in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-%, 25 vorzugsweise 0,03 bis 1 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die zu färbende trockene Papiermasse, angewendet.

Die Pigmente werden im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 2 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die zu färbende trockene Papiermasse, angewendet.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren wird zweckmäßig so durchgeführt, daß man die zu färbende Papiermasse vorlegt und dann Pigment und kationisches Fixiermittel zugibt. Erfindungsgemäß werden dabei Pigment und kationisches Hilfsmittel zusammen zur Papiermasse gegeben. Dabei existieren mehrere Möglichkeiten der Zugabe:

- Zugabe von Pigment und Fixiermittel zusammen, wobei die Mischung der beiden Komponenten 35 unmittelbar vor der Zugabe erfolgt (z.B. in der Förderapparatur) oder
- Zugabe einer vorher bereiteten Mischung (Präparation), die sowohl Pigment als auch kationisches Fixiermittel enthält.

Bevorzugt ist die Zugabe einer vorher bereiteten Pigment-Fixiermittel-Mischung. Eine solche Präparation kann neben Pigment und Fixiermittel noch weitere Hilfsmittel enthalten, z.B. Fungizide, Wasserrückhaltmittel oder Tenside, beispielsweise nichtionische Tenside, wie Anlagerungsprodukte von Alkylidenoxiden an Fettsäuren, Alkohole, Phenole, Säureamide, Mercaptane, Amine oder Alkylphenole (vgl. dazu K. Lindner, Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe, Band 1, Seiten 837 bis 917, 1964).

Die kationischen Fixiermittel werden im allgemeinen als wäßrige Lösung verarbeitet.

Die im neuen Verfahren als Farbmittel eingesetzten Pigmente werden dabei zweckmäßig in Form von 45 an sich bekannten Pigmentpräparationen, z.B. als wäßrige Dispersionen verwendet. Dabei sind solche wäßrige Pigmentpräparationen bevorzugt, die nichtionische Tenside als Dispergierhilfsmittel enthalten. Als nichtionische Tenside sind beispielsweise die obengenannten Komponenten zu nennen.

Als zu färbende Papiermassen können z.B. ungebleichte oder gebleichte Zellstoffe, Holzschliff oder Altpapier, gegebenenfalls jeweils zusammen mit Füllstoffen, wie Kaolin, Kreide oder Talkum, oder weiteren 50 Hilfsmitteln, wie Aluminiumsulfat oder Harzleim verwendet werden. Der pH-Wert der Stoffsuspension kann dabei zwischen 4 und 9 liegen. Bevorzugt verwendet man Papiersorten, die im neutralen pH-Bereich hergestellt werden, z.B. Tissue oder graphische Papiere.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens gelangt man zu homogenen Färbungen, die nur eine geringe Zweiseitigkeit aufweisen. Sie besitzen außerdem hohe Lichtechtheit und Ausblutechtheit.

55 Ein weiterer Vorteil ist, daß man bei der Verwendung von organischen Pigmenten aus der Klasse der Monoazopigmente auf β -Naphtholbasis, z.B. Pigment Orange 5 (C.I. 12 075), der Isoindolinderivate, z.B. Pigment Yellow 139 oder Pigment Yellow 185, oder der verlackten basischen Farbstoffe, z.B. Pigment Red 48 : 1 (C.I. 15 865 : 1, Pigment Red 48 : 4 (C.I. 15 865 : 4), Pigment Blue 1 (C.I. 42 595 : 2) oder Pigment

Violet 27 (C.I. 42 535 : 3), zu bleichbaren Papieren gelangt. Als Bleichmittel dienen dabei die üblichen, in der Papierindustrie bekannten Bleichmittel, z.B. Natriumhypochlorit oder Natriumdithionit.

Weiterhin ist der geringe Verbrauch an Fixiermittel hervorzuheben. Eine Steigerung der Fixiermittelmengen über die erfindungsgemäße Größe hinaus hat nämlich eine deutliche Verschlechterung der Ausfärbung zur Folge. Dies steht überraschenderweise im Gegensatz zur Papierfärbung mit Farbstoffen, wo die Qualität der Färbung direkt von der Menge an Fixiermittel abhängt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens tritt außerdem keine Schaumbildung auf, und man benötigt nur eine relativ kurze Einwirkungszeit, d.h. die Pigmente ziehen schnell auf die Papiermasse auf.

Schließlich ist darauf hinzuweisen, daß bei der Durchführung des neuen Verfahrens ein Abwasser anfällt, das praktisch überhaupt nicht oder allenfalls äußerst leicht angefärbt ist.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Versuchsdurchführung

Auf einer Versuchspapiermaschine mit einer Arbeitsbreite von 75 cm wurde bei einer Geschwindigkeit von 60 m/min ein Papier aus 80 Gew.-% gebleichtem Fichtensulfitzellstoff und 20 Gew.-% gebleichtem Buchensulfitzellstoff mit einer Flächenmasse von 80 g/m² produziert. Der pH-Wert der Stoffsuspension betrug 7,5, der Mischmahlgrad 35° SR. Unter den unten angegebenen Bedingungen wurden aus dieser Stoffsuspension Papiere hergestellt.

Folgende kationische Fixiermittel wurden verwendet:

Fixiermittel 1:

Homopolymerisat von Diallyldimethylammoniumchlorid mit einem K-Wert von 100 in Form einer 30 gew.-%igen wäßrigen Lösung (Viskosität 1000 mpa.s, 20° C).

Fixiermittel 2:

Copolymerisat aus 20 Gew.-% Acrylamid und 80 Gew.-% 2-Diethylaminoethylacrylat in Form einer 10 gew.-%igen wäßrigen Lösung (Viskosität 5000 mpa.s, 20° C).

Fixiermittel 3:

Copolymerisat aus 80 Gew.-% Acrylamid und 20 Gew.-% Vinylimidazol, das mit Epichlorhydrin umgesetzt worden ist, in Form einer 10 gew.-%igen wäßrigen Lösung (Viskosität 1000 mpa.s, 20° C).

Folgende organische Pigmente wurden verwendet:

Pigment 1: Pigment Yellow 185

Pigment 2: Pigment Yellow 1 (C.I. 11 680)

Pigment 3: Pigment Blue 15:1 (C.I. 74 160)

Pigment 4: Pigment Orange 5 (C.I. 12 075)

Pigment 5: Pigment Black 7 (C.I. 77 266)

Es wurden jeweils folgende Zugabevarianten durchgeführt:

I (Vergleich)

Zusatz des unbehandelten Pigments zum Stoffdichteregler der Papiermaschine.

II (Vergleich)

Getrennter Zusatz des kationischen Fixiermittels zur Maschinenbütte und des unbehandelten Pigments zum Stoffdichteregler, d.h. zuerst Zugabe des Fixiermittels und anschließend Zugabe des Pigments.

III (erfindungsgemäß)

Herstellung einer wäßrigen Dispersion durch Zugabe des kationischen Fixiermittels zu einer wäßrigen Pigmentaufschlämmung und Zusatz dieser kationischen Dispersion zum Stoffdichteregler.

Die im folgenden genannten Prozentangaben sind jeweils Gew.-%. Dabei beziehen sich die Prozentangaben, betreffend Pigment und Fixiermittel, jeweils auf die trockene Papiermasse.

EP 0 309 908 B1

Beispiel 1

5	Zugabevariante	Farbstärke [%] (Variante III = 100%)	Abwasser	Zweiseitigkeit -Oberseite (Siebseite = 100)
10	I (0,5% Pigment 1) II (0,15% Fixiermittel 1 und 0,5% Pigment 1) III (10%ige Dispersion, enthaltend 0,15% Fixiermittel 1 und 0,5% Pigment 1)	0 75 100	sehr stark gefärbt gefärbt farblos	- 140 125

Beispiel 2

20	Zugabevariante	Farbstärke [%] (Variante III = 100%)	Abwasser	Zweiseitigkeit -Oberseite (Siebseite = 100)
25	I (0,5% Pigment 2) II (0,25% Fixiermittel 2 und 0,5% Pigment 2) III (20%ige Dispersion, enthaltend 0,25% Fixiermittel 2 und 0,5% Pigment 2)	0 75 100	sehr stark gefärbt gefärbt sehr schwach gefärbt	- 140 125

Beispiel 3

35	Zugabevariante	Farbstärke [%] (Variante III = 100%)	Abwasser	Zweiseitigkeit -Oberseite (Siebseite = 100)
40	I (1% Pigment 3) II (0,2% Fixiermittel 1 und 1% Pigment 3) III (40%ige Dispersion, enthaltend 0,2% Fixiermittel 1 und 1% Pigment 3)	0 85 100	sehr stark gefärbt gefärbt farblos	- 130 120

Beispiel 4

50	Zugabevariante	Farbstärke [%] (Variante III = 100%)	Abwasser	Zweiseitigkeit -Oberseite (Siebseite = 100)
55	I (0,5% Pigment 4) II (0,15% Fixiermittel 1 und 0,5% Pigment 4) III (10%ige Dispersion, enthaltend 0,15% Fixiermittel 1 und 0,5% Pigment 4)	0 80 100	sehr stark gefärbt gefärbt farblos	- 170 150

Beispiel 5

5	Zugabevariante	Farbstärke [%] (Variante III = 100%)	Abwasser	Zweiseitigkeit -Oberseite (Siebseite = 100)
10	I (1% Pigment 5)	0	sehr stark gefärbt	-
	II (0,2% Fixiermittel 1 und 1% Pigment 5)	70	gefärbt	150
	III (40%ige Dispersion, enthaltend 0,2% Fixiermittel 1 und 1% Pigment 5)	100	farblos	120

15 Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von Papier in der Masse mit organischen Pigmenten und Fixiermitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Pigment und Fixiermittel zusammen zu der zu färbenden Papiermasse gibt, und man als Fixiermittel ein kationisches Fixiermittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus
 - 20 A) Homopolymerisaten von Diallyldimethylammoniumchlorid und Copolymerisaten von Diallyldimethylammoniumchlorid mit Acrylamid und/oder Methacrylamid, deren K-Wert mindestens 30 beträgt,
 - B) Homopolymerisaten von Vinylimidazolen und Copolymerisaten von Vinylimidazolen mit Acrylamid und/oder Methacrylamid, die gegebenenfalls mit Epichlorhydrin umgesetzt worden sind,
 - 25 C) Homopolymerisaten von Vinylimidazolin und Copolymerisaten von Vinylimidazolin mit Acrylamid und/oder Methacrylamid,
 - D) Copolymerisaten, die Vinylamin-Einheiten einpolymerisiert enthalten, sowie
 - E) Copolymerisaten von Acrylamid mit (C₁-C₄-Dialkylamino)-C₁-C₄-alkylacrylaten und/oder -methacrylaten,
 in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die zu färbende trockene Papiermasse, verwendet.
- 30 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Präparation, enthaltend Pigment und kationisches Fixiermittel, zugibt.

35 Claims

1. A process for the wet-end coloring of paper with organic pigments and fixers, wherein the pigment and fixer are added together to the paper pulp to be colored, and the fixer used is a cationic fixer selected from the group consisting of
 - 40 A) homopolymers of diallyldimethylammonium chloride and copolymers of diallyldimethylammonium chloride with acrylamide and/or methacrylamide, whose K value is not less than 30,
 - B) homopolymers of vinylimidazoles and copolymers of vinylimidazoles with acrylamide and/or methacrylamide, which may have been reacted with epichlorohydrin,
 - C) homopolymers of vinylimidazoline and copolymers of vinylimidazoline with acrylamide and/or methacrylamide,
 - 45 D) copolymers which contain copolymerized vinylamine units, and
 - E) copolymers of acrylamide with (C₁-C₄-dialkylamino)-C₁-C₄-alkyl acrylates and/or methacrylates, in an amount of from 0.01 to 3% by weight, based on the dry paper pulp to be colored.
- 50 2. A process as claimed in claim 1, wherein a preparation containing pigment and cationic fixer is added.

Revendications

1. Procédé de coloration de papier dans la masse au moyen de pigments organiques et d'agents fixateurs, caractérisé en ce que l'on ajoute le pigment et l'agent fixateur ensemble dans la masse de papier à colorer, et en ce que l'on utilise comme agent fixateur un agent fixateur cationique, choisi dans le groupe consistant en
 - 55 A) homopolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide et/ou de méthacrylamide, dont la valeur K est d'au moins 30,

B) homopolymères de vinylimidaxoles et copolymères de vinylimidazoles et d'acrylamide et/ou de méthacrylamide, qui ont été mis à réagir le cas échéant avec de l'épichlorhydrine,

C) homopolymères de vinylimidazoline et copolymères de vinylimidazoline et d'acrylamide et/ou de méthacrylamide,

5 D) copolymères qui contiennent des motifs vinylamine en liaison polymère, ainsi que

E) copolymères d'acrylamide et d'acrylates et/ou de méthacrylates de (dialkylamino en C₁-C₄)alkyle en C₁-C₄,

en une quantité de 0,01 à 3% en poids par rapport à la masse de papier sèche à colorer.

10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on ajoute une préparation contenant du pigment et de l'agent fixateur cationique.

15

20

25

30

35

40

45

50

55