

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 972 110 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
02.06.2004 Patentblatt 2004/23

(51) Int Cl.7: **D21H 21/10**, D21H 21/18
// D21H17/29, D21H17/45,
D21H17/55, D21H17/56

(21) Anmeldenummer: **98921399.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP1998/001786

(22) Anmeldetag: **26.03.1998**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 1998/045536 (15.10.1998 Gazette 1998/41)

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PAPIER, PAPPE UND KARTON MIT HOHER TROCKENFESTIGKEIT

METHOD FOR PRODUCING HIGH DRY-STRENGTH PAPER, PULPBOARD AND CARDBOARD

PROCEDE POUR PRODUIRE DU PAPIER, DU CARTON-PATE ET DU CARTON A HAUTE
RESISTANCE A LA TRACTION A L'ETAT SEC

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

(30) Priorität: **04.04.1997 DE 19713755**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.01.2000 Patentblatt 2000/03

(73) Patentinhaber: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• **DYLICK-BREZINGER, Rainer**
D-69469 Weinheim (DE)
• **LORENCAK, Primoz**
D-67069 Ludwigshafen (DE)

- **MEIXNER, Hubert**
D-67069 Ludwigshafen (DE)
- **BAUMANN, Peter**
D-67459 Böhl-Iggelheim (DE)
- **KRÜGER, Ellen**
D-68161 Mannheim (DE)
- **STANGE, Andreas**
D-68199 Mannheim (DE)
- **RÜBENACKER, Martin**
D-67122 Altrip (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 4 438 708 **US-A- 3 854 970**
US-A- 4 097 427 **US-A- 4 940 514**

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).

EP 0 972 110 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch Zugabe von kationischer, anionischer und/oder amphoterer Stärke als Trockenfestigkeitsmittel zum Papierstoff und Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung.

[0002] Zur Erhöhung der Trockenfestigkeit von Papier, ist z.B. aus Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim - New York, 1979, Band 17, Seite 581, 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 Pfpfropcopolymerisate beschrieben, die durch Pfpfropfen 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 Pfpfropfpolymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart eines Redoxkatalysators durchgeführt.

[0003] 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 Diallyldialkylaminopolymerisate 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 (chemischer Sauerstoff-Bedarf) belastet.

[0004] Aus der US-A-4 146 515 ist ein Verfahren zur Herstellung von kationischer Stärke bekannt, die für Oberflächenleimung und Beschichtung von Papier- und Papierprodukten verwendet wird. Gemäß diesem Verfahren wird eine wäßrige Anschlammung von oxidierte Stärke zusammen mit einem kationischen Polymeren in einem kontinuierlichen Kocher aufgeschlossen. Als kationische Polymere kommen Kondensate aus Epichlorhydrin und Dimethylamin, Polymerisate von Diallyldimethylammoniumchlorid, quaternisierte Reaktionsprodukte von Ethylenchlorid und Ammoniak sowie quaternisiertes Polyethylenimin in Betracht.

[0005] Aus der US-A-3 467 608 ist ein Verfahren zur Herstellung einer kationischen Stärke bekannt, bei dem man eine Aufschlammung von Stärke in Wasser zusammen mit einem Polyalkylenimin oder Polyalkylenpolyamin mit einem Molekulargewicht von mindestens 50.000 etwa 0,5 bis 5 Stunden lang auf eine Temperatur von etwa 70 bis 110°C erhitzt. Die Mischung enthält 0,5 bis 40 Gew.-% Polyalkylenimin oder Polyalkylenpolyamin und 99,5 bis 60 Gew.-% Stärke. Gemäß Beispiel 1 wird ein Polyethylenimin mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 200.000 in verdünnter wäßriger Lösung mit Kartoffelstärke 2 Stunden lang auf eine Temperatur von 90°C erhitzt. Die modifizierte Kartoffelstärke kann in einer Mischung aus Methanol und Diethylether ausgefällt werden. Die in der US-A-3 467 608 beschriebenen Reaktionsprodukte aus Stärke und Polyethylenimin bzw. Polyalkylenpolyaminen werden als Flockungsmittel verwendet.

[0006] Aus der EP-A-0 282 761 und der DE-A-3 719 480 sind Herstellungsverfahren für Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit bekannt. Bei diesem Verfahren werden als Trockenverfestiger Umsetzungsprodukte eingesetzt, die durch Erhitzen von nativer Kartoffelstärke mit kationischen Polymeren wie Vinylamin-, N-Vinylimidazolin- oder Diallyldimethylammonium-Einheiten enthaltenden Polymeren bzw. Polyethylenimine in wäßrigem Medium auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke in Abwesenheit von Oxidationsmitteln, Polymerisationsinitiatoren und Alkali erhältlich sind.

[0007] Aus der EP-B-0 301 372 ist ein ebensolcher Prozeß bekannt, bei dem entsprechend modifizierte, enzymatisch abgebaute Stärken zum Einsatz kommen. Unter den dort angegebenen Aufschlußbedingungen für native Stärke wird neben einem unvollständigen Aufschluß (spektroskopische Untersuchungen zeigen ungelöste, teilweise nur angequollene Stärkekörner) auch eine größere Menge an Abbauprodukten (Abbauraten > 10 %) gefunden.

[0008] Aus der US-A-4 880 497 und der US-A-4 978 427 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Trocken- und Naßfestigkeit bekannt, bei dem man entweder auf die Oberfläche des Papiers oder zum Papierstoff vor der Blattbildung ein hydrolysiertes Copolymerisat als Verfestigungsmittel zusetzt, das durch Copolymerisieren von N-Vinylformamid und ethylenisch ungesättigten Monomeren, wie beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat oder Alkylvinylether und Hydrolysieren von 30 bis 100 mol-% der Formylgruppen des Copolymerisats unter Bildung von Aminogruppen erhältlich ist. Die hydrolysierten Copolymeren werden in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf trockene Fasern, eingesetzt.

[0009] Aus der DE-A-4 127 733 sind hydrolysierte Pfpfropfpolymerisate von N-Vinylformamid und Saccharidstrukturen enthaltenden Naturstoffen bekannt, die als Trocken- und Naßverfestigungsmittel Anwendung finden. Die Hydrolyse der Pfpfropfpolymeren unter sauren Bedingungen hat jedoch einen starken Molekulargewichtsabbau der Polysaccharide

zur Folge.

[0010] Aus der WO-A-96/13525 ist ein Verfahren zur kationischen Modifizierung von Stärke durch Umsetzung von Stärke mit Polymeren, die Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthalten in wäßrigem Medium bei Temperaturen 115 bis 180°C unter erhöhtem Druck bekannt, wobei höchstens 10 Gew.-% der eingesetzten Stärke abgebaut werden.

[0011] H.R. Hernandez beschreibt in EUCEPA 24th Cont.Proc.Pap.Technol., May 1990, Seiten 186 - 195 die Verwendung von kationischer oder amphoterer Stärke zusammen mit kationischen oder anionischen Retentionsmitteln bei der Herstellung von Papier. In einem Papiermaschinenversuch erfolgt die Papierherstellung im alkalischen pH-Bereich mit Alkenylbernsteinsäureanhydrid, Alaun, amphoterer Wachsmasstärke und einem anionischen Retentionsmittel.

[0012] Wenn man zum Papierstoff eine kationisch modifizierte Stärke als Trockenverfestigungsmittel zusetzt, tritt eine unerwünschte Erniedrigung der Entwässerungsgeschwindigkeit des Papierstoffs ein. Gleichzeitig beobachtet man einen Anstieg des CSB-Werts im Abwasser der Papiermaschine. Dieser Anstieg des CSB-Werts tritt vor allem bei stark salzhaltigen Papiermaschinenabwässern ein.

[0013] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit zur Verfügung zu stellen, wobei man eine erhöhte Retention von Stärke im Papier und somit geringere CSB-Werte im Papiermaschinenabwasser erreicht und wobei außerdem gegenüber dem Stand der Technik eine Beschleunigung der Entwässerungsgeschwindigkeit erzielt wird.

[0014] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch Zugabe von kationischer, anionischer und/oder amphoterer Stärke als Trockenfestigkeitsmittel zum Papierstoff und Entwässern des Papierstoffs in Gegenwart von Retentionsmitteln unter Blattbildung, wenn man für Stärke mindestens ein kationisches Polymer aus der Gruppe der

- Vinylamineinheiten enthaltende Polymere
- Polyethylenimine
- vernetzte Polyamidoamine
- mit Ethylenimin gepropfte und vernetzte Polyamidoamine
- Polydiallyldimethylammoniumchloride
- N-Vinylimidazolineinheiten enthaltende Polymere
- Dialkylaminoalkylacrylat- oder Dialkylaminoalkylmethacrylat enthaltende Polymere
- Dialkylaminoalkylacrylamid-Einheiten oder Dialkylaminoalkylmethacrylamid-Einheiten enthaltende Polymere und
- Polyallylamine

einsetzt.

[0015] Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung von kationischen polymeren Retentionsmitteln aus der Gruppe der

- Vinylamineinheiten enthaltenden Polymere
- Polyethylenimine
- vernetzten Polyamidoamine
- mit Ethylenimin gepropften und vernetzten Polyamidoamine
- Polydiallyldimethylammoniumchloride
- N-Vinylimidazolineinheiten enthaltenden Polymere
- Dialkylaminoalkylacrylat- oder Dialkylaminoalkylmethacrylat enthaltende Polymere
- Dialkylaminoalkylacrylamid-Einheiten oder Dialkylaminoalkylmethacrylamid-Einheiten enthaltenden Polymere und
- Polyallylamine

zur Erhöhung der Retention von Trockenfestigkeitsmitteln aus kationischer, anionischer und/oder amphoterer Stärke bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von hydrolysierten Homo- oder Copolymerisaten von N-Vinylformamid mit einem Hydrolysegrad von 1 bis 100 % und einem K-Wert von mindestens 30 (bestimmt nach H. Fikentscher in wäßriger Lösung bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%, einer Temperatur von 25°C und einem pH-Wert von 7) in Mengen von 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, als Retentionsmittel für kationische, anionische und/oder amphotere Stärke.

[0016] Als Faserstoffe zur Herstellung der Pulpen kommen sämtliche dafür gebräuchlichen Qualitäten in Betracht, z.B. Holzstoff, gebleichter und ungebleichter Zellstoff sowie Papierstoffe aus allen Einjahrespflanzen. Zu Holzstoff gehören beispielsweise Holzschliff, thermomechanischer Stoff (TMP), chemothermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochausbeute-Zellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP). Als Zellstoffe kommen beispielsweise Sulfat-, Sulfit und Natronzellstoffe in Betracht. Geeignete Einjahrespflanzen zur Herstellung von Papier-

stoffen sind beispielsweise Reis, Weizen, Zuckerrohr und Kenaf. Zur Herstellung der Pulpen wird auch Altpapier allein oder in Mischung mit anderen Fasern verwendet. Zu Altpapier gehört auch sogenannter gestrichener Ausschuß, der aufgrund des Gehalts an Bindemittel für Streich- und Druckfarben Anlaß für den White Pitch gibt. Anlaß zur Bildung von sogenannten Stickies geben die aus Haftetiketten und Briefumschlägen stammenden Kleber sowie Klebstoffe aus

der Rückenleimung von Büchern sowie sogenannte Hotmelts.

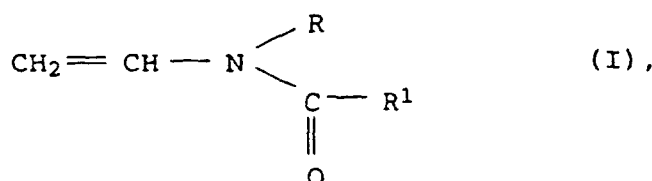
[0017] Die genannten Faserstoffe können allein oder in Mischung untereinander verwendet werden. Die Pulpen der obenbeschriebenen Art enthalten wechselnde Mengen an wasserlöslichen und wasserunlöslichen Störstoffen. Die Störstoffe können beispielsweise mit Hilfe des CSB-Wertes oder auch mit Hilfe des sogenannten kationischen Bedarfs quantitativ erfaßt werden. Unter kationischem Bedarf wird dabei diejenige Menge eines kationischen Polymeren verstanden, die notwendig ist, um eine definierte Menge des Siebwassers zum isoelektrischen Punkt zu bringen. Da der kationische Bedarf sehr stark von der Zusammensetzung des jeweils für die Bestimmung verwendeten kationischen Polymeren abhängt, verwendet man zur Standardisierung ein gemäß Beispiel 3 der DE-B-2 434 816 erhaltenes Kondensationsprodukt, das durch Pfropfen eines Polyamidoamins aus Adipinsäure und Diethylentriamin mit Ethylenimin und anschließender Vernetzung mit einem Polyethylenglykoldichlorhydrinether erhältlich ist. Die Störstoffe enthaltenen Pulpen haben beispielsweise CSB-Werte von 300 bis 40 000, vorzugsweise 1 000 bis 30 000 mg Sauerstoff pro kg der wässrigen Phase und einen kationischen Bedarf von mehr als 50 mg des genannten kationischen Polymeren pro Liter Siebwasser.

[0018] Kationische, anionische und amphotere Stärken sind bekannt und im Handel erhältlich. Kationische Stärken werden beispielsweise durch Umsetzung von nativen Stärken mit Quaternisierungsmitteln wie 2,3-(Epoxypropyl)trimethylammoniumchlorid hergestellt. Stärke und Stärkederivate werden beispielsweise ausführlich beschrieben in dem Buch von Günther Tegge, Stärke und Stärkederivate, Behr's-Verlag, Hamburg 1984.

[0019] Besonders bevorzugt werden als Trockenverfestigungsmittel Stärken eingesetzt, die durch Umsetzung von nativer, kationischer, anionischer und/oder amphoterer Stärke mit synthetischen kationischen Polymeren erhältlich sind. Als native Stärken kann man beispielsweise Maisstärke, Kartoffelstärke, Weizenstärke, Reisstärke, Tapiokastärke, Sagostärke, Sorghumstärke, Maniokstärke, Erbsenstärke, Roggenstärke oder Mischungen der genannten nativen Stärken einsetzen. Als Stärke kommt auch Roggenmehl sowie andere Mehle in Betracht. Außerdem eignen sich Proteine enthaltende Stärken aus Roggen, Weizen und Hülsenfrüchten. Für die kationische Modifizierung mit Polymeren kommen auch solche nativen Stärken in Betracht, die einen Amylopektingehalt von mindestens 95 Gew.-% haben. Bevorzugt sind Stärken mit einem Gehalt an Amylopektin von mindestens 99 Gew.-%. Solche Stärken können beispielsweise durch Stärkefraktionierung üblicher nativer Stärken oder durch Züchtungsmaßnahmen aus Pflanzen gewonnen werden, die praktisch reine Amylopektinstärke produzieren. Stärken mit einem Amylopektingehalt von mindestens 95, vorzugsweise mindestens 99 Gew.-% sind auf dem Markt erhältlich. Sie werden beispielsweise als Wachsmaisstärke, Wachskartoffelstärke oder Wachswizenstärke angeboten. Die nativen Stärken können entweder allein oder auch in Mischung mit kationischen Polymeren modifiziert werden.

[0020] Die Modifizierung der nativen Stärken sowie von kationischer, anionischer und/amphoterer Stärke mit synthetischen kationischen Polymeren erfolgt nach bekannten Verfahren durch Erhitzen von Stärken in wässrigem Medium in Gegenwart von kationischen Polymeren auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärken. Verfahren dieser Art sind beispielsweise aus den zum Stand der Technik genannten Literaturstellen EP-B-0 282 761 und der WO-A-96/13525 bekannt. Zur kationischen Modifizierung der oben genannten Stärken kommen alle synthetischen Polymeren in Betracht, die Amino- und/oder Amomniumgruppen enthalten. Diese Verbindungen werden im folgenden als kationische Polymere bezeichnet.

[0021] Als kationische Polymerisate eignen sich beispielsweise Vinylamineinheiten enthaltende Homo- und Copolymerisate. Polymerisate dieser Art werden nach bekannten Verfahren durch Polymerisieren von N-Vinylcarbonsäureamiden der Formel



in der R und R¹ gleich oder verschieden sind und H oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeuten, allein oder in Gegenwart von anderen damit copolymerisierbaren Monomeren und Hydrolyse der entstehenden Polymerisate mit Säuren oder Basen unter Abspaltung der Gruppierung



und unter Bildung von Einheiten der Formel



in der R die in Formel (I) angegebene Bedeutung hat, hergestellt.

[0022] Geeignete Monomere der Formel (I) sind beispielsweise N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinyl-N-ethylformamid, N-Vinyl-N-propylformamid, N-Vinyl-N-isopropylformamid, N-Vinyl-N-butylformamid, N-Vinyl-N-sek.butylformamid, N-Vinyl-N-tert.butylformamid, N-Vinyl-N-pentylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid und N-Vinyl-N-methylpropionamid. Vorzugsweise setzt man bei der Herstellung von Polymeren, die Einheiten der Formel (III) einpolymerisiert enthalten, N-Vinylformamid ein. Die hydrolysierten Polymerisate, die Einheiten der Formel (III) enthalten, haben K-Werte von 15 bis 300, vorzugsweise 30 bis 200, bestimmt nach H. Fikentscher in wäßriger Lösung bei pH 7, einer Temperatur von 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%. Copolymerisate der Monomeren (I) enthalten beispielsweise

- 1) 99 bis 1 Mol-% N-Vinylcarbonsäureamide der Formel (I) und
- 2) 1 bis 99 Mol-% andere, damit copolymerisierbare monoethylenisch ungesättigte Monomere,

wie beispielsweise Vinylester von gesättigten Carbonsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, z.B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat. Geeignet sind auch ungesättigte C₃- bis C₆-Carbonsäuren, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Vinyllessigsäure sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, Ester, Amide und Nitrile, beispielsweise Methacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und Ethylmethacrylat oder mit Glykol- bzw. Polyglykolestern ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wobei jeweils nur eine OH-Gruppe der Glykole und Polyglykole verestert ist, z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat sowie die Acrylsäuremonoester von Polyalkylenglykolen eines Molgewichts von 1.500 bis 10.000. Weiterhin sind geeignet die Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Aminoalkoholen, wie z.B. Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylmethacrylat, Dimethylaminobutylacrylat und Diethylaminobutylacrylat. Die basischen Acrylate werden in Form der freien Basen, der Salze mit Mineralsäuren wie z.B. Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, der Salze mit organischen Säuren wie Ameisensäure oder Benzolsulfonsäure, oder in quaternisierter Form eingesetzt. Geeignete Quaternisierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid.

[0023] Außerdem eignen sich als Comonomere 2) ungesättigte Amide wie beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylmono- und -diamide mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen wie z.B. N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid und tert. Butylacrylamid sowie basische (Meth)acrylamide, wie z.B. Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Diethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Diethylaminopropylmethacrylamid.

[0024] Weiterhin sind als Comonomere geeignet N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylimidazol sowie substituierte N-Vinylimidazole wie z.B. N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-Vinyl-2-ethylimidazol, und N-Vinylimidazolin wie z.B. Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin, und N-Vinyl-2-ethylimidazolin. N-Vinylimidazole und N-Vinylimidazoline werden außer in Form der freien Basen auch in mit Mineralsäuren oder organischen Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form eingesetzt, wobei die Quaternisierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid oder Benzylchlorid vorgenommen wird.

[0025] Außerdem kommen als Comonomere 2) Sulfogruppen enthaltende Monomere wie beispielsweise Vinylsul-

fonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure oder Acrylsäure-3-sulfopropylester in Frage.

[0026] Bei der Verwendung von basischen Comonomeren 2) wie z.B. basischen Acrylestern und -amiden kann oftmals auf eine Hydrolyse der N-Vinylcarbonsäureamide verzichtet werden. Die Copolymerisate umfassen Terpolymerisate und solche Polymerisate, die zusätzlich mindestens ein weiteres Monomer einpolymerisiert enthalten.

[0027] Bevorzugte kationische Polymere sind hydrolysierte Copolymerisate aus

1) N-Vinylformamid und

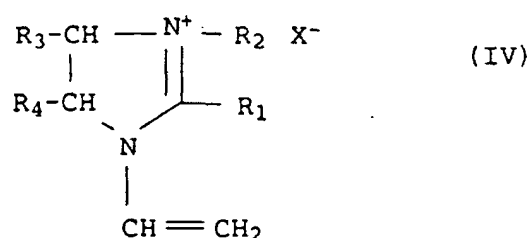
2) Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylnitril und N-Vinylpyrrolidon sowie hydrolysierte Homopolymerisate von N-Vinylformamid mit einem Hydrolysegrad von 2 bis 100, vorzugsweise 30 bis 95 Mol-%.

[0028] Bei Copolymerisaten, die Vinylester einpolymerisiert enthalten, tritt neben der Hydrolyse der N-Vinylformamideinheiten eine Hydrolyse der Estergruppen unter Bildung von Vinylalkoholeinheiten ein. Einpolymerisiertes Acrylnitril wird ebenfalls bei der Hydrolyse chemisch verändert, wobei z.B. Amid-, cyclische Amidin- und/oder Carboxylgruppen entstehen. Die hydrolysierten Poly-N-vinylformamide können gegebenenfalls bis zu 20 Mol-% an Amidinstrukturen enthalten, die durch Reaktion von Ameisensäure mit zwei benachbarten Aminogruppen im Polyvinylamin oder durch Reaktion einer Formamidgruppe mit einer benachbarten Aminogruppe entstehen.

[0029] Als kationische Polymere kommen weiterhin Ethylenimin-Einheiten einpolymerisiert enthaltende Verbindungen in Betracht. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um Polyethylenimine, die durch polymerisieren von Ethylenimin in Gegenwart von sauren Katalysatoren wie Ammoniumhydrogensulfat, Salzsäure oder chlorierten Kohlenwasserstoffen wie Methylchlorid, Ethylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform, erhältlich sind. Solche Polyethylenimine haben beispielsweise in 50 gew.-%iger wäßriger Lösung eine Viskosität von 500 bis 33.000, vorzugsweise 1.000 bis 31.000 mPa·s (gemessen nach Brookfield bei 20°C und 20 UPM). Zu den Polymeren dieser Gruppe gehören auch mit Ethylenimin gefropfte Polyamidoamine, die gegebenenfalls noch durch Umsetzung mit einem mindestens bifunktionellen Vernetzer vernetzt sein können. Produkte dieser Art werden beispielsweise durch Kondensieren einer Dicarbonsäure wie Adipinsäure mit einem Polyalkylenpolyamin wie Diethylentriamin oder Triethylentetramin, gegebenenfalls Pfropfen mit Ethylenimin und Reaktion mit einem mindestens bifunktionellen Vernetzer, z.B. Bischlorhydrinether von Polyalkylenglykolen hergestellt, vgl. US-A-4 144 123 und US-A-3 642 572.

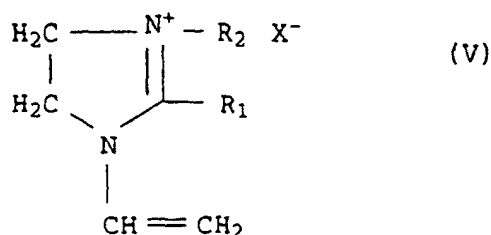
[0030] Weiterhin kommen zur Stärkemodifizierung Poly-Diallyldimethylammoniumchloride in Betracht. Polymerisate dieser Art sind bekannt. Unter Polymerisaten des Diallyldimethylammoniumchlorids sollen in erster Linie Homopolymerisate sowie Copolymerisate mit Acrylamid und/oder Methacrylamid verstanden 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.

[0031] Als kationische Polymerisate eignen sich auch Homo- und Copolymerisate von gegebenenfalls substituierten N-Vinylimidazolin. Es handelt sich hierbei ebenfalls um bekannte Stoffe. Sie können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-B-1 182 826 dadurch hergestellt werden, daß man Verbindungen der Formel



in der R_1 , $\text{R}_2 = \text{H}$, C_1 - bis C_{18} -Alkyl, Benzyl, Aryl, R_3 , $\text{R}_4 = \text{H}$, C_1 - bis C_4 -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.

[0032] Vorzugsweise setzt man bei der Polymerisation 1-Vinyl-2-imidazolin-Salze der Formel (V) ein,



in der R_1 , $\text{R}_2 = \text{H}$, CH_3 , C_2H_5 , n - und i - C_3H_7 , C_6H_5 und X^- ein Säurerest ist. X^- steht vorzugsweise für Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , $\text{CH}_3\text{-O-SO}_3^-$, R-COO^- und $\text{R}_2 = \text{H}$, C_1 - bis C_4 -Alkyl und Aryl.

[0033] Der Substituent X^- in den Formeln (IV) und (V) kann prinzipiell jeder beliebige Säurerest einer anorganischen sowie einer organischen Säure sein. Die Monomeren der Formel (IV) werden erhalten, indem man die freien Basen, 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 C_1 - bis C_{18} -Alkylchloride oder -bromide, Benzylchlorid oder -bromid, Epichlorhydrin, Dimethylsulfat und Diethylsulfat in Frage. Vorzugsweise verwendet man Epichlorhydrin, Benzylchlorid, Dimethylsulfat und Methylchlorid.

[0034] Zur Herstellung der wasserlöslichen Homopolymerisate werden die Verbindungen der Formeln (IV) oder (V) vorzugsweise in wässrigem Medium polymerisiert.

[0035] Da die Verbindungen der Formel (IV) relativ teuer sind, verwendet man aus ökonomischen Gründen vorzugsweise als kationische Polymerisate Copolymerisate von Verbindungen der Formel (IV) mit Acrylamid und/oder Methacrylamid. Diese Copolymerisate enthalten die Verbindungen der Formel (IV) dann lediglich in wirksamen Mengen, d.h. in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%. Für die Modifizierung nativer Stärken besonders geeignet sind Copolymerisate aus 60 bis 85 Gew.-% Acrylamid und/oder Methacrylamid und 15 bis 40 Gew.-% N-Vinylimidazolin oder N-Vinyl-2-methylimidazolin. Die Copolymerisate können weiterhin durch Einpolymerisieren von anderen Monomeren wie Styrol, N-Vinylformamid, Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, C_1 - bis C_4 -Alkylvinylether, N-Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, ethylenisch ungesättigten C_3 - bis C_5 -Carbonsäuren sowie deren Ester, Amide und Nitrile, Natriumvinylsulfonat, Vinylchlorid und Vinylidenchlorid in Mengen bis zu 25 Gew.-% modifiziert werden. Beispielsweise kann man für die Modifizierung nativer Stärken Copolymerisate einsetzen, die

- 1) 70 bis 97 Gew.-% Acrylamid und/oder Methacrylamid,
- 2) 2 bis 20 Gew.-% N-Vinylimidazolin oder N-Vinyl-2-methylimidazolin und
- 3) 1 bis 10 Gew.-% N-Vinylimidazol

einpolymerisiert enthalten. Diese Copolymerisate werden durch radikalische Copolymerisation der Monomeren 1), 2) und 3) nach bekannten Polymerisationsverfahren hergestellt. Sie haben K-Werte im Bereich von 80 bis 150 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger wässriger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%).

[0036] Als kationische Polymerisate kommen des weiteren Copolymerisate aus 1 bis 99 Mol-%, vorzugsweise 30 bis 70 Mol-% Acrylamid und/oder Methacrylamid und 99 bis 1 Mol-%, vorzugsweise 70 bis 30 Mol-% Dialkylaminoalkylacrylaten und/oder -methacrylaten in Frage, z.B. Copolymerisate aus Acrylamid und N,N-Dimethylaminoethylacrylat oder N,N-Diethylaminoethylacrylat. Basische Acrylate liegen vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form vor. Die Quaternisierung kann beispielsweise mit Methylchlorid oder mit Dimethylsulfat erfolgen. Die kationischen Polymerisate haben K-Werte von 30 bis 300, vorzugsweise 100 bis 180 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger wässriger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%). Bei einem pH-Wert von 4,5 haben sie eine Ladungsdichte von mindestens 4 mVal/g Polyelektrolyt.

[0037] Geeignet sind auch Copolymerisate aus 1 bis 99 Mol-%, vorzugsweise 30 bis 70 Mol-% Acrylamid und/oder Methacrylamid und 99 bis 1 Mol-%, vorzugsweise 70 bis 30 Mol-% Dialkylaminoalkylacrylamid und/oder -methacrylamid. Die basischen Acrylamide und Methacrylamide liegen ebenfalls vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form vor. Als Beispiele seien genannt N-Trimethylammoniummethylacrylamidchlorid, N-Trimethylammoniummethylmethacrylamidchlorid, Trimethylammoniummethylacrylamidmethosulfat, Trimethylammoniummethylmethacrylamidmethosulfat, N-Ethyltrimethylammoniummethylacrylamidethosulfat, N-Ethyltrimethylammoniummethylmethacrylamidethosulfat, Trimethylammoniumpropylacrylamidchlorid, Trimethylammoniumpropylmethacrylamidchlorid, Trimethylammoniumpropylacrylamidmethosulfat, Trimethylammoniumpropylmethacrylamidmethosulfat und N-Ethyltrimethylammoniumpropylacrylamidethosulfat. Bevorzugt ist Trimethylammoniumpropylmethacrylamidchlorid.

[0038] Als kationische Polymere kommen auch Polyallylamine in Betracht. Polymerisate dieser Art werden erhalten durch Homopolymerisation von Allylamin, vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form oder durch Copolymerisieren von Allylamin mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, entsprechend der zuvor beschriebenen Copolymeren mit N-Vinylcarbonsäureamiden.

[0039] Zur erfindungsgemäßen kationischen Modifizierung von Stärke wird beispielsweise eine wäßrige Suspension mindestens einer Stärkesorte mit einem oder mit mehreren der kationischen Polymeren auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der nativen bzw. der modifizierten Stärken erhitzt, z.B. auf Temperaturen von 90 bis 180°C, vorzugsweise 115 bis 145°C. Bei Temperaturen oberhalb des Siedepunkts von Wasser wird die Umsetzung unter erhöhtem Druck durchgeführt, wobei die Reaktion in der Weise vorgenommen wird, daß bei höchstens 10 Gew.-% der Stärke ein Molgewichtsabbau eintritt. Wäßrige Aufschlammungen von Stärke enthalten beispielsweise auf 100 Gew.-Teile Wasser 0,1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-Teile Stärke. Auf 100 Gew.-Teile Stärke setzt man z.B. 0,5 bis 10 Gew.-Teile mindestens eines kationischen Polymerisats ein. Als kationische Polymere kommen dabei vorzugsweise partiell oder vollständig hydrolysierte Homo- oder Copolymerisate von N-Vinylformamid, Polyethylenimine, mit Ethylenimin gepfropfte und vernetzte Polyamidoamine und/oder Polydiallyldimethylammoniumchloride in Betracht.

[0040] Beim Erhitzen der wäßrigen Stärkesuspensionen in Gegenwart von kationischen Polymeren wird zunächst die Stärke aufgeschlossen. Unter Stärkeaufschluß versteht man die Überführung der festen Stärkekörner in eine wasserlösliche Form, wobei Überstrukturen (Helixbildung, intramolekulare Wasserstoffbrücken usw.) aufgehoben werden, ohne daß es zum Abbau von den, die Stärke aufbauenden Amylose- und/oder Amylopektineinheiten zu Oligosacchariden oder Glukose kommt. Die wäßrigen Stärkesuspensionen, die ein kationisches Polymer gelöst enthalten, werden bei der Umsetzung auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärken erhitzt. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die eingesetzte Stärke zu mindestens 90, vorzugsweise zu >95 Gew.-% aufgeschlossen und mit dem kationischen Polymerisat modifiziert. Die Stärke ist dabei klar gelöst. Vorzugsweise kann man nach der Umsetzung der Stärke aus der Reaktionslösung bei Verwendung einer Celluloseacetatmembran mit einem Porendurchmesser von 1,2 µm keine unumgesetzte Stärke mehr abfiltrieren.

[0041] Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise bei erhöhtem Druck. Hierbei handelt es sich üblicherweise um den Druck, den das Reaktionsmedium in dem Temperaturbereich oberhalb der Siedepunkte von Wasser, z.B. bei 115 bis 180°C entwickelt. Er liegt beispielsweise bei 1 bis 10, vorzugsweise 1,2 bis 7,9 bar. Während der Umsetzung wird das Reaktionsgemisch einer Scherung unterworfen. Falls man die Umsetzung in einem Rührautoklaven durchführt, rührt man das Reaktionsgemisch beispielsweise mit 100 bis 2.000, vorzugsweise 200 bis 1.000 Umdrehungen/Minute. Die Reaktion kann praktisch in allen Apparaturen durchgeführt werden, in denen Stärke in der Technik aufgeschlossen wird, z.B. in einem Jetkocher. Die Verweilzeiten des Reaktionsgemisches bei den obengenannten Temperaturen von 115 bis 180°C betragen beispielsweise 0,1 Sekunden bis 1 Stunde und liegen vorzugsweise in dem Bereich von 0,5 Sekunden bis 30 Minuten.

[0042] Unter diesen Bedingungen werden mindestens 90 % der eingesetzten Stärke aufgeschlossen und modifiziert. Vorzugsweise werden dabei weniger als 5 Gew.-% der Stärke abgebaut.

[0043] Die nativen Stärketypen können auch einer Vorbehandlung unterworfen werden, z.B. oxidativ, hydrolytisch oder enzymatisch abgebaut oder auch chemisch modifiziert werden. Auch hier sind die Wachsstärken, wie Wachskarhoffelstärke und Wachsmaisstärke von besonderem Interesse.

[0044] Die so erhältlichen Umsetzungsprodukte haben beispielsweise bei einer Feststoffkonzentration von 3,5 Gew.-% eine Viskosität von 50 bis 10.000, vorzugsweise 80 bis 4.000 mPa·s, gemessen in einem Brookfield-Viskosimeter bei 20 Umdrehungen/Minute und einer Temperatur von 20°C. Der pH-Wert der Reaktionsmischungen liegt beispielsweise in dem Bereich von 2,0 bis 9,0, vorzugsweise 2,5 bis 8.

[0045] Die so erhältlichen mit kationischen Polymeren modifizierten Stärken werden als Trockenverfestigungsmittel dem Papierstoff in Mengen von beispielsweise 0,5 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 3,5 und besonders bevorzugt 1,2 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, zugesetzt. Gemäß der Erfindung dosiert man zum Papierstoff zusätzlich ein kationisches Polymer als Retentionsmittel für die oben beschriebenen Stärken, wie kationische Stärke, vorzugsweise solche Stärken, die mit einem Polymer modifiziert wurden, anionische und/oder amphotere Stärken. Vorzugsweise dosiert man zunächst die Trockenverfestiger und danach die Retentionsmittel. Es ist jedoch auch möglich, Trockenverfestiger und Retentionsmittel gleichzeitig dem Papierstoff zuzusetzen, wobei Trockenverfestiger und Retentionsmittel voneinander getrennt dosiert werden. Ebenso ist es möglich, eine Mischung aus Trockenverfestiger und Retentionsmittel zum Papier zu dosieren. Solche Mischungen können beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man das Retentionsmittel der aufgeschlossenen Stärke nach Abkühlen auf 50°C oder darunter zusetzt. Das Retentionsmittel kann jedoch auch vor Zugabe der modifizierten Stärke zum Papierstoff zugesetzt werden. Von dieser Reihenfolge der Zugabe macht man beispielsweise bei der Verarbeitung von Papierstoffen Gebrauch, die einen hohen Störstoffgehalt aufweisen.

[0046] Als kationische Polymere, die als Retentionsmittel für Stärke in Betracht kommen, können sämtliche kationischen Polymeren eingesetzt werden, die oben bereits zur kationischen Modifizierung von nativer Stärke beschrieben sind, und zwar

- Vinylamineinheiten enthaltende Polymere
- Polyethylenimine
- vernetzte Polyamidoamine
- mit Ethylenimin geimpfte und vernetzte Polyamidoamine
- Polydiallyldimethylammoniumchloride
- N-Vinylimidazolineinheiten enthaltende Polymere
- Dialkylaminoalkylacrylat- oder Dialkylaminoalkylmethacrylat enthaltende Polymere
- Dialkylaminoalkylacrylamid-Einheiten oder Dialkylaminoalkylmethacrylamid-Einheiten enthaltende Polymere und
- Polyallylamine.

[0047] Außerdem eignen sich Kondensate aus Dimethylamin und Epichlorhydrin, Kondensate aus Dimethylamin und Dichloralkanen wie Dichlorethan oder Dichlorpropan sowie Kondensationsprodukte aus Dichlorethan und Ammoniak.

[0048] Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man eine kationische Stärke in Kombination mit kationischen Polymeren ein, die Vinylamineinheiten enthalten und die K-Werte von mindestens 30 (bestimmt nach H. Fikentscher in wäßriger Lösung bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%, einer Temperatur von 25°C und einem pH-Wert von 7) haben.

[0049] Als Trockenverfestigungsmittel setzt man bevorzugt eine kationische Stärke ein, die erhältlich ist durch Umsetzung von 100 Gew.-Teilen einer nativen, kationischen, anionischen und/oder amphoteren Stärke mit 0,5 bis 10 Gew.-Teilen eines Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren mit einem K-Wert von 60 bis 150 bei Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke. Als Vinylamineinheiten enthaltende Polymere werden z.B. hydrolysierte Homo- und Copolymerisate von N-Vinylformamid mit einem Hydrolysegrad von mindestens 60 % bevorzugt eingesetzt. Diese Homo- und Copolymerisate werden nicht nur zur Kationisierung von Stärke sondern ebenso dem Papierstoff als Retentionsmittel für die kationisch modifizierten Stärken zugesetzt.

[0050] Die als Retentionsmittel für Stärke in Betracht kommenden hydrolysierten Homo- und Copolymerisate von N-Vinylformamid können allgemein einen Hydrolysegrad von 1 bis 100 % aufweisen.

[0051] Andere bevorzugt in Betracht kommende kationische Stärken sind beispielsweise erhältlich durch Umsetzung von 100 Gew.-Teilen einer nativen, kationischen, anionischen und/oder amphoteren Stärke mit 0,5 bis 10 Gew.-Teilen

- Polydiallyl-dimethylammoniumchlorid
- wasserlöslichen, mit Epichlorhydrin vernetzten Polyamidoaminen
- wasserlöslichen, mit Ethylenimin geimpften und mit Bis-chlorhydrinethern von Polyalkylenglykolen vernetzten Polyamidoaminen und/oder
- wasserlöslichen Polyethylenimininen und wasserlöslichen, vernetzten Polyethylenimininen

bei Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärken bis 180°C.

[0052] Bevorzugt eingesetzte handelsübliche kationische Stärken haben z.B. einen Substitutionsgrad D.S. von bis zu 0,15. Die als Trockenverfestigungsmittel einzusetzenden Stärken werden in Mengen von 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff eingesetzt. Die Entwässerung des Papierstoffs erfolgt erfindungsgemäß immer in Gegenwart mindestens eines Retentionsmittels für Stärke, wobei die Retentionsmittel in Mengen von 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff eingesetzt werden. Man erhält dadurch gegenüber den bekannten Verfahren eine beträchtlich verbesserte Retention der Stärke und eine Erhöhung der Entwässerungsgeschwindigkeit des Papierstoffs auf der Papiermaschine.

[0053] Als Retentionsmittel für Stärke kann man auch sogenannte Mikropartikel-Systeme verwenden, wobei man zum Papierstoff ein hochmolekulares kationisches synthetisches Polymer zufügt, die gebildeten Makroflocken durch Scheren des Papierstoffs zerteilt und anschließend Bentonit zugibt. Dieses Verfahren ist beispielsweise aus der EP-A-0 335 575 bekannt. Für ein solches Mikropartikelsystem kann man beispielsweise als kationische Polymere eine Mischung aus einem Vinylamineinheiten enthaltendem Polymeren, z.B. Polyvinylamin und einem kationischen Polyacrylamid, z.B. einem Copolymerisat aus Acrylamid und Dimethylaminoethylacrylatmethochlorid einsetzen und nach der Scherstufe Bentonit zusetzen. Weitere bevorzugte Kombinationen von kationischen Polymeren als Retentionsmittel für Stärken sind Mischungen aus Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren und mit Ethylenimin geimpften vernetzten Polyamidoaminen sowie Mischungen aus Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren mit Polydiallyldimethylammoniumchloriden.

[0054] Falls nicht anders angegeben, bedeuten die Prozentangaben in den Beispielen Gewichtsprozent. Die K-Werte

EP 0 972 110 B1

wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) bei einer Temperatur von 25°C in wäßriger Lösung bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-% bestimmt.

Beispiele

[0055] Folgende kationische Polymere wurden verwendet:

Polymer 1:

[0056] Polyamidoamin aus Adipinsäure und Diethylentriamin, das mit .. Ethylenimin gepfropft und anschließend mit Polyethylenglykoldichlorhydrinether gemäß den Angaben in Beispiel 3 der DE-B-2 434 816 vernetzt wurde.

Polymer 2:

[0057] Hydrolysiertes Polyvinylformamid mit einem K-Wert von 90 und einem Hydrolysegrad von 95 mol-%.

Polymer 3:

[0058] Hydrolysiertes Polyvinylformamid mit einem K-Wert von 90 und einem Hydrolysegrad von 75 mol-%.

Polymer 4:

[0059] Hydrolysiertes Polyvinylformamid mit einem K-Wert von 90 und einem Hydrolysegrad von 50 mol-%.

Verfestiger 1

[0060] Eine wäßrige Suspension von nativer Kartoffelstärke wurde in einem Laborjetkocher der Fa. Werkstättenbau GmbH bei einer Temperatur von 130°C und einem Druck von 2,3 bar kontinuierlich in Gegenwart von 1,5 % Polymer 2 gekocht.

Beispiele 1 bis 4

[0061] Man stellte einen Papierstoff mit einer Stoffdichte von 7,6 g/l aus einem aufgeschlagenen fertigen handelsüblichen Wellenrohstoff auf Altpapierbasis her. Der pH-Wert des Papierstoffs betrug 8,0. Um die Stärkeretention zu ermitteln wurden zu Proben dieses Papierstoffs jeweils die in Tabelle 1 angegebenen Mengen an Verfestiger 1 und den Polymeren 1-4 nacheinander zugesetzt. Nach dem Durchmischen des Papierstoffs mit den Additiven wurde abgenutscht und der Stärkegehalt aus der Extinktionsmessung des Stärke-Jod-Komplexes bestimmt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben. Ein weiterer Teil des Papierstoffes wurde nach dem Dosieren von Verfestiger 1 und den jeweils in Tabelle 1 angegebenen Polymeren mit Hilfe eines Schopper-Riegler-Geräts entwässert. Man bestimmte die Entwässerungszeit nach DIN ISO 5267 für 700 ml Filtrat. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 1

[0062] Das Beispiel 1 wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß man zum Papierstoff lediglich Verfestiger 1 in einer Menge von 2 %, bezogen auf trockenen Papierstoff, dosierte. Stärkegehalt des Filtrats und die Entwässerungszeit sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Beispiel	Zusatz zum Papierstoff, bezogen auf trockenen Papierstoff	Stärkegehalt im Filtrat [mg/l]	Entwässerungszeit [sec/700 ml]
1	2 % Verfestiger 1 + 0,08 % Polymer 1	38	92
2	2 % Verfestiger 1 + 0,08 % Polymer 2	34	49
3	2 % Verfestiger 1 + 0,08 % Polymer 3	30	55

EP 0 972 110 B1

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Beispiel	Zusatz zum Papierstoff, bezogen auf trockenen Papierstoff	Stärkegehalt im Filtrat [mg/l]	Entwässerungszeit [sec/700 ml]
4	2 % Verfestiger 1 + 0,08 % Polymer 4	30	67
Vergleichsbeispiel			
1	2 % Verfestiger 1	50	136

Beispiel 5

[0063] Ein aufgeschlagener fertiger handelsüblicher Wellenrohstoff auf Altpapierbasis mit einer Stoffdichte von 0,76 % wurde zunächst mit 2 % Verfestiger 1 und anschließend mit 0,08 % Polymer 3 als Retentionsmittel für kationische Stärke versetzt. Nach Zugabe von Verfestiger und Polymer wurde der Papierstoff jeweils durchmischt. Ein Teil dieses Papierstoffs wurde abgenutscht. Aus dem Filtrat wurde der CSB-Wert und die Stärkeretention durch enzymatischen Abbau zu Glucose mittels HPLC bestimmt. Aus dem anderen Teil des Papierstoffs ermittelte man mit Hilfe eines Schopper-Riegler-Geräts die Entwässerungszeit für 500 ml Filtrat. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Vergleichsbeispiele 2 bis 4

[0064] Das Beispiel 5 wurde mit den aus Tabelle 2 ersichtlichen Änderungen wiederholt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Beispiel	Zusatz zum Papierstoff, bezogen auf trockenen Papierstoff	CSB-Wert [mgO ₂ /l]	Stärkeretention (enzymatische Methode)	Entwässerungszeit [sec/500 ml]
5	2 % Verfestiger 2 + 0,08 % Polymer 3	134	93	20
Vergleichsbeispiel				
2	2 % Verfestiger 1	313	43	72
3	2 % handelsübliche kationische Stärke D.S. 0,035	162	92	78
4	-	135		68

Beispiel 6

[0065] Ein aufgeschlagener fertiger handelsüblicher Wellenrohstoff auf Altpapierbasis mit einer Stoffkonzentration von 0,76 % wurde nacheinander mit 2 % Verfestiger 2 und 0,08 % Polymer 3 versetzt. Nach dem Durchmischen stellt man auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner Papierblätter mit einem Flächengewicht von 120 g pro m² her. Die Blätter wurden auf ihre Trockenfestigkeit geprüft, und zwar die Trockenreißlänge nach DIN ISO 1924, Trockenberstdruck nach DIN ISO 2758 und Flachstauchwiderstand CMT nach DIN EN 23035 gleich ISO 3035. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

Vergleichsbeispiele 5 bis 7

[0066] Zunächst wurde Beispiel 6 mit den aus Tabelle 3 ersichtlichen Änderungen wiederholt, wobei man in Abwesenheit von Polymer 3 arbeitete (Vergleichsbeispiel 5). In weiteren Tests verwendete man handelsübliche kationische Stärke (Vergleichsbeispiel 6) und ermittelte den Nullwert (Vergleichsbeispiel 7). Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Beispiel	Zusatz zum Papierstoff, bezogen auf trockenen Papierstoff	Trockenreißlänge [m]	Trockenberstdruck [kPa]	CMT [N]
6	2 % Verfestiger 1 + 0,08 % Polymer 3	4433	296	209
Vergleichsbeispiel				
5	2 % Verfestiger 1	4353	278	190
6	2 % handelsübliche kationische Stärke D.S. 0,035	4488	296	194
7	-	3757	241	160

Polymer 5:

[0067] Hydrolysiertes Poly-N-Vinylformamid mit einem K-Wert von 90 und einem Hydrolysegrad von 30 %.

Polymer 6:

[0068] Handelsübliches modifiziertes PEI mit einer Ladungsdichte von 14,7 bei pH 4,5 bzw. 10,8 bei pH 7 und einem mittleren Molekulargewicht von ca. 700 000 D.

Polymer 7:

[0069] Hochmolekulares, kationisches Polyacrylamid mit einer Ladungsdichte von 1,7 bei pH 4,5 und einem mittleren Molekulargewicht von 8,5 Mio D.

Beispiel 7

[0070] Ein Papierfarbstoff auf Altpapierbasis mit einem CSB-Wert von 8000 mg Sauerstoff/l und einer Stoffkonzentration von 1 % wurde nacheinander mit 2 % Verfestiger 1, mit 0,245 % Polymer 6 und 0,02 % Polymer 7 versetzt. Nach dem Durchmischen stellt man auf dem Rapid-Köthen-Blattbildner Papierblätter mit einem Flächengewicht von ca. 110 g/m² her. Die Blätter wurden auf ihre Trockenfestigkeit geprüft, und zwar der Streifenstauchwiderstand (SCT) Wert nach DIN 54518 (ISO 9895), Trockenberstdruck nach DIN ISO 2758 und Flachstauchwiderstand CMT nach DIN EN 23035 (ISO 3035). Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Beispiel 8

[0071] Ein Papierstoff auf Altpapierbasis mit einem CSB-Wert von 8000 mg Sauerstoff/l und einer Stoffkonzentration von 1 % wurde nacheinander mit 2 % Verfestiger 1, mit 0,12 % Polymer 2 und 0,02 % Polymer 7 versetzt. Nach dem Durchmischen stellt man auf dem Rapid-Köthen-Blattbildner Papierblätter mit einem Flächengewicht von ca. 110 g/m² her. Die Blätter wurden nach den in Beispiel 7 angegebenen Methoden auf ihre Trockenfestigkeit geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Beispiel 9

[0072] Ein Papierstoff auf Altpapierbasis mit einem CSB-Wert von 8000 mg Sauerstoff/l und einer Stoffkonzentration von 1 % wurde nacheinander mit 2 % Verfestiger 1, mit 0,12 % Polymer 3 und 0,02 % Polymer 7 versetzt. Nach dem Durchmischen stellt man auf dem Rapid-Köthen-Blattbildner Papierblätter mit einem Flächengewicht von ca. 110 g/m² her. Die Blätter wurden nach den in Beispiel 7 angegebenen Methoden auf ihre Trockenfestigkeit geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Beispiel 10

[0073] Ein Papierstoff auf Altpapierbasis mit einem CSB-Wert von 8000 mg Sauerstoff/l und einer Stoffkonzentration von 1 % wurde nacheinander mit 2 % Verfestiger 1, mit 0,13 % Polymer 4 und 0,02 % Polymer 7 versetzt. Nach dem Durchmischen stellt man auf dem Rapid-Köthen-Blattbildner Papierblätter mit einem Flächengewicht von ca. 110 g/m² her.

m² her. Die Blätter wurden nach den in Beispiel 7 angegebenen Methoden auf ihre Trockenfestigkeit geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Beispiel 11

[0074] Ein Papierstoff auf Altpapierbasis mit einem CSB-Wert von 8000 mg Sauerstoff/l und einer Stoffkonzentration von 1 % wurde nacheinander mit 2 % Verfestiger 1, mit 0,13 % Polymer 5 und 0,02 % Polymer 7 versetzt. Nach dem Durchmischen stellt man auf dem Rapid-Köthen-Blattbildner Papierblätter mit einem Flächengewicht von ca. 110 g/m² her. Die Blätter wurden nach den in Beispiel 7 angegebenen Methoden auf ihre Trockenfestigkeit geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Vergleichsbeispiel 8

[0075] Ein Papierstoff auf Altpapierbasis mit einem CSB-Wert von 8000 mg Sauerstoff/l und einer Stoffkonzentration von 1 % wurde nacheinander mit 2 % Verfestiger 1 und 0,02 % Polymer 7 versetzt. Nach dem Durchmischen stellt man auf dem Rapid-Köthen-Blattbildner Papierblätter mit einem Flächengewicht von ca. 110 g/m² her. Die Blätter wurden nach den in Beispiel 7 angegebenen Methoden auf ihre Trockenfestigkeit geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

Beispiel	Zusatz zum Papierstoff, bezogen auf trockenen Papierstoff	CSB-Wert des Filtrats (mg O ₂ /l)	Stärkeretention (enzymatische Methode) in % der angebotenen Stärke	Streifenstauchwiderstand auf 110 g/m ²	Trockenberstdruck (kPa) auf 110 g/m ²	CMT (N) auf 110 g/m ²
7	2 % Verfestiger 1, 0,245 % Polymer 6 und 0,02 % Polymer 7	7480	92	3,18	276	181
8	2 % Verfestiger 1, 0,12 % Polymer 2 und 0,02 % Polymer 7	7680	87	2,87	295	172
9	2 % Verfestiger 1, 0,12 % Polymer 3 und 0,02 % Polymer 7	6860	91	2,86	280	174
10	2 % Verfestiger 1, 0,13 % Polymer 4 und 0,02 % Polymer 7	7020	86	2,81	289	177
11	2 % Verfestiger 1, 0,13 % Polymer 5 und 0,02 % Polymer 7	7010	94	2,83	296	166
Vergleichsbeispiel 8	2 % Verfestiger 1, und 0,02 % Polymer 7	7180	66	2,77	282	172

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch Zugabe von kationischer, anionischer und/oder amphoterer Stärke als Trockenfestigkeitsmittel zum Papierstoff und Entwässern des Papierstoffs in Gegenwart von Retentionsmitteln unter Blattbildung, **dadurch gekennzeichnet, daß** man als Retentionsmittel für Stärke mindestens ein kationisches Polymer aus der Gruppe der

- Vinylamineinheiten enthaltende Polymere
- Polyethylenimine
- vernetzte Polyamidoamine
- mit Ethylenimin gepfropfte und vernetzte Polyamidoamine
- Polydiallyldimethylammoniumchloride
- N-Vinylimidazolineinheiten enthaltende Polymere
- Dialkylaminoalkylacrylat- oder Dialkylaminoalkylmethacrylat enthaltende Polymere
- Dialkylaminoalkylacrylamid-Einheiten oder Dialkylaminoalkylmethacrylamid-Einheiten enthaltende Polymere und
- Polyallylamine

einsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man eine kationische Stärke in Kombination mit kationischen Polymeren einsetzt, die Vinylamineinheiten enthalten und die K-Werte von mindestens 30 (bestimmt nach H. Fikentscher in wäßriger Lösung bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%, einer Temperatur von 25°C und einem pH-Wert von 7) haben.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** man eine kationische Stärke einsetzt, die erhältlich ist durch Umsetzung von 100 Gew.-Teilen einer nativen, kationischen, anionischen und/oder amphoteren Stärke mit 0,5 bis 10 Gew.-Teilen eines Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren mit einem K-Wert von 60 bis 150 bei Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** man als Vinylamineinheiten enthaltende Polymere hydrolysierte Homo- oder Copolymerisate von N-Vinylformamid mit einem Hydrolysegrad von mindestens 60 % einsetzt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** man als Retentionsmittel für Stärke hydrolysierte Homo- oder Copolymerisate von N-Vinylformamid mit einem Hydrolysegrad von 1 bis 100 % einsetzt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** man eine kationische Stärke mit einem Substitutionsgrad D.S. von bis zu 0,15 einsetzt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die Trockenfestigkeitsmittel in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, einsetzt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die Trockenfestigkeitsmittel in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, einsetzt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die Retentionsmittel für Stärke in Mengen von 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, einsetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** man eine kationische Stärke einsetzt, die erhältlich ist durch Umsetzung von 100 Gew.-Teilen einer nativen, kationischen, anionischen und/oder amphoteren Stärke mit 0,5 bis 10 Gew.-Teilen

- Polydiallyl-dimethylammoniumchlorid,
- wasserlöslichen, mit Epichlorhydrin vernetzten Polyamidoaminen
- wasserlöslichen, mit Ethylenimin gepfropften und mit Bis-chlorhydrinethern von Polyalkylenglykolen vernetzten Polyamidoaminen
- und/oder

- wasserlöslichen Polyethylenimininen und wasserlöslichen vernetzten Polyethylenimininen

bei Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke bis 180°C.

11. Verwendung von kationischen polymeren Retentionsmitteln aus der Gruppe der

- Vinylamineinheiten enthaltenden Polymere
- Polyethylenimine
- vernetzten Polyamidoamine
- mit Ethylenimin gepfropften und vernetzten polyamidoamine
- Polydiallyldimethylammoniumchloride
- N-Vinylimidazolineinheiten enthaltenden Polymere
- Dialkylaminoalkylacrylat- oder Dialkylaminoalkylmethacrylat enthaltende Polymere
- Dialkylaminoalkylacrylamid-Einheiten oder Dialkylaminoalkylmethacrylamid-Einheiten enthaltenden Polymere und
- Polyallylamine

zur Erhöhung der Retention von Trockenfestigkeitsmitteln aus kationischer, anionischer und/oder amphoterer Stärke bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton.

12. Verwendung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** man als Retentionsmittel hydrolysierte Homo- oder Copolymerisate von N-Vinylformamid mit einem Hydrolysegrad von 1 bis 100 % und einem K-Wert von mindestens 30 (bestimmt nach H. Fikentscher in wäßriger Lösung bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%, einer Temperatur von 25°C und einem pH-Wert von 7) in Mengen von 0,01 bis 0,3 Gew.-% einsetzt.

Claims

1. A process for the production of paper, board and cardboard having high dry strength by the addition of cationic, anionic or amphoteric starch as a dry strength agent to the paper stock and drainage of the paper stock in the presence of retention aids with sheet formation, wherein at least one cationic polymer from the group consisting of

- polymers containing vinylamine units
- polyethyleneimines
- crosslinked polyamidoamines
- ethyleneimine-grafted and crosslinked polyamidoamines
- polydiallyldimethylammonium chlorides
- polymers containing N-vinylimidazoline units
- polymers containing dialkylaminoalkyl acrylate or dialkylaminoalkyl methacrylate
- polymers containing dialkylaminoalkylacrylamide units or dialkylaminoalkylmethacrylamide units and
- polyallylamines

is used as a retention aid for starch.

2. A process as claimed in claim 1, wherein a cationic starch is used in combination with cationic polymers which contain vinylamine units and have K values of at least 30 (determined according to H. Fikentscher in aqueous solution at a polymer concentration of 0.5 % by weight, at 25°C and at a pH of 7).

3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein a cationic starch which is obtainable by reacting 100 parts by weight of a natural, cationic, anionic or amphoteric starch with from 0.5 to 10 parts by weight of a polymer containing vinylamine units and having a K value of from 60 to 150 at above the glutinization temperature of the starch is used.

4. A process as claimed in claim 3, wherein hydrolyzed homo- or copolymers of N-vinylformamide having a degree of hydrolysis of at least 60 % are used as the polymers containing vinylamine units.

5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, wherein hydrolyzed homo- or copolymers of N-vinylformamide having a degree of hydrolysis of from 1 to 100 % are used as retention aids for starch.

6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, wherein a cationic starch having a degree of substitution D.S. of up to 0.15 is used.

7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, wherein the dry strength agents are used in amounts of from 0.5 to 10 % by weight, based on dry paper stock.

8. A process as claimed in any of claims 1 to 7, wherein the dry strength agents are used in amounts of from 1 to 5 % by weight, based on dry paper stock.

9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, wherein the retention aids for starch are used in amounts of from 0.01 to 0.3 % by weight, based on dry paper stock.

10. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein a cationic starch which is obtainable by reacting 100 parts by weight of a natural, cationic, anionic or amphoteric starch with from 0.5 to 10 parts by weight of

- polydiallyl-dimethylammonium chloride,
- water-soluble polyamidoamines crosslinked with epichlorohydrin
- water-soluble ethyleneimine-grafted polyamidoamines crosslinked with bischlorohydrin ethers of polyalkylene glycols
or
- water-soluble polyethyleneimines and water-soluble crosslinked polyethyleneimines

at from above the glutinization temperature of the starch to 180°C is used.

11. The use of a cationic polymeric retention aid from the group consisting of

- polymers containing vinylamine units
- polyethyleneimines
- crosslinked polyamidoamines
- ethyleneimine-grafted and crosslinked polyamidoamines
- polydiallyldimethylammonium chlorides
- polymers containing N-vinylimidazoline units
- polymers containing dialkylaminoalkyl acrylate or dialkylaminoalkyl methacrylate
- polymers containing dialkylaminoalkylacrylamide units or dialkylaminoalkylmethacrylamide units and
- polyallylamines.

for increasing the retention of dry strength agents comprising cationic, anionic or amphoteric starch in the production of paper, board and cardboard.

12. The use as claimed in claim 11, wherein hydrolyzed homo- or copolymers of N-vinylformamide having a degree of hydrolysis of from 1 to 100 % and a K value of at least 30 (determined according to H. Fikentscher in aqueous solution at a polymer concentration of 0.5 % by weight, at 25°C and at a pH of 7) are used as retention aids in amounts of from 0.01 to 0.3 % by weight.

Revendications

1. Procédé de préparation de papier, de carton-pâte et de carton présentant une haute stabilité à sec par addition d'amidon cationique, anionique et/ou amphotère, comme agent de stabilité à sec, à la pâte de papier et par déshydratation de la pâte de papier en présence d'un agent de rétention, avec formation de feuille, **caractérisé en ce que**, comme agent de rétention pour de l'amidon, on met en oeuvre au moins un polymère cationique du groupe

- des polymères contenant des unités vinylamine,
- des polyéthylèneimines,
- des polyamidoamines réticulées,

- des polyamidoamines greffées avec de l'éthylèneimine et réticulées,
- des chlorures de polydiallyldiméthylammonium,
- des polymères contenant des unités N-vinylimidazoline,
- des polymères contenant de l'acrylate de dialkylaminoalkyle ou du méthacrylate de dialkylaminoalkyle,
- des polymères contenant des unités dialkylaminoalkylacrylamide ou des unités dialkylaminoalkylméthacrylamide, et
- des polyallylamines.

2. Procédé suivant la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on** met en oeuvre un amidon cationique en combinaison avec des polymères cationiques qui contiennent des unités vinylamine et qui ont des valeurs K d'au moins 30 (déterminées d'après H. Fikentscher en solution aqueuse à une concentration en polymère de 0,5% en poids, à une température de 25°C et à une valeur de pH de 7).

3. Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce qu'on** met en oeuvre un amidon cationique qui peut être obtenu par réaction de 100 parties en poids d'un amidon cationique, anionique et/ou amphotère, naturel, avec 0,5 à 10 parties en poids d'un polymère contenant des unités vinylamine et ayant une valeur K de 60 à 150, à des températures au-dessus de la température de gélification de l'amidon.

4. Procédé suivant la revendication 3, **caractérisé en ce que**, comme polymères contenant des unités vinylamine, on met en oeuvre des homopolymères ou copolymères de N-vinylformamide ayant un degré d'hydrolyse d'au moins 60%.

5. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que**, comme agent de rétention pour l'amidon, on met en oeuvre des homopolymères ou copolymères hydrolysés de N-vinylformamide ayant un degré d'hydrolyse de 1 à 100%.

6. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'on** met en oeuvre un amidon cationique présentant un degré de substitution D.S. de jusqu'à 0,15.

7. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'on** met en oeuvre l'agent de stabilité à sec en des quantités de 0,5 à 10% en poids, par rapport à la pâte de papier sèche.

8. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'on** met en oeuvre l'agent de stabilité à sec en des quantités de 1 à 5% en poids, par rapport à la pâte de papier sèche.

9. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'on** met en oeuvre l'agent de rétention pour amidon en des quantités de 0,01 à 0,3% en poids, par rapport à la pâte de papier sèche.

10. Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce qu'on** met en oeuvre un amidon cationique qui peut être obtenu par réaction de 100 parties en poids d'un amidon cationique, anionique et/ou amphotère, naturel, avec 0,5 à 10 parties en poids

- de chlorure de polydiallyldiméthylammonium,
- de polyamidoamines solubles dans l'eau, réticulées avec de l'épichlorhydrine,
- de polyamidoamines solubles dans l'eau, greffées avec de l'éthylèneimine et réticulées avec des éthers de bis-chlorhydrine de polyalkylèneglycols, et/ou
- de polyéthylèneimines solubles dans l'eau et de polyéthylèneimines réticulées solubles dans l'eau,

à des températures supérieures à la température de gélification de l'amidon jusqu'à 180°C.

11. Utilisation d'agent de rétention polymère cationique du groupe

- des polymères contenant des unités vinylamine,
- des polyéthylèneimines,
- des polyamidoamines réticulées,
- des polyamidoamines greffées avec de l'éthylèneimine et réticulées,
- des chlorures de polydiallyldiméthylammonium,

- des polymères contenant des unités N-vinylimidazoline,
- des polymères contenant de l'acrylate de dialkylaminoalkyle ou du méthacrylate de dialkylaminoalkyle,
- des polymères contenant des unités dialkylaminoalkylacrylamide ou des unités dialkylaminoalkylméthacrylamide, et
- des polyallylamines,

pour augmenter la rétention des agents de stabilité à sec à partir d'amidon cationique, anionique et/ou amphotère lors de la fabrication de papier, de carton-pâte et de carton.

12. Utilisation suivant la revendication 11, **caractérisée en ce que**, comme agent de rétention, on met en oeuvre des homopolymères ou copolymères hydrolysés de N-vinylformamide ayant un degré d'hydrolyse de 1 à 100% et une valeur K d'au moins 30 (déterminée d'après H. Fikentscher en solution aqueuse à une concentration en polymère de 0,5% en poids, à une température de 25°C et à une valeur de pH de 7) en des quantités de 0,01 à 0,3% en poids.