

(19)



(11)

EP 1 828 481 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
23.09.2015 Patentblatt 2015/39

(51) Int Cl.:
D21H 17/69 ^(2006.01) **D21H 17/45** ^(2006.01)
D21H 17/54 ^(2006.01) **D21H 17/29** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05819674.2**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2005/013430

(22) Anmeldetag: **14.12.2005**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2006/066769 (29.06.2006 Gazette 2006/26)

(54) **PAPIERE MIT HOHEM FJLLSTOFFGEHALT UND HOHER TROCKENFESTIGKEIT**

PAPERS WITH A HIGH FILLER MATERIAL CONTENT AND HIGH DRY STRENGTH

PAPIERS AYANT UNE FORTE TENEUR EN MATIERE DE CHARGE ET UNE RESISTANCE A LA TRACTION A L'ETAT SEC ELEVEE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR

Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(30) Priorität: **17.12.2004 DE 102004061605**
12.05.2005 DE 102005022799

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.09.2007 Patentblatt 2007/36

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

(72) Erfinder:
• **ESSER, Anton**
67117 Limburgerhof (DE)
• **HÄHNLE, Hans-Joachim**
67435 Neustadt (DE)
• **VON VADKERTHY, Tibor Adalbert**
Singapore (SG)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-2004/087818 US-A- 6 033 524

EP 1 828 481 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papieren mit hohem Füllstoffgehalt und hoher Trockenfestigkeit.

[0002] Bei der Papierherstellung werden zahlreiche Papierhilfsmittel der Fasersuspension zugesetzt. Beispielsweise werden Füllstoffe der Fasersuspension zugesetzt, was besonders dann vorteilhaft ist, wenn der Füllstoff billiger ist als der Faserstoff. In diesem Fall kann die Zugabe oder vermehrte Zugabe von Füllstoff zu einer Reduzierung des Faserstoffanteils und damit zu einer Reduzierung der Herstellkosten des Papiers führen. Füllstoffhaltige Papiere bzw. Papiere mit besonders hohem Füllstoffgehalt lassen sich leichter trocken als nicht füllstoffhaltige Papiere bzw. als Papiere mit geringerem Füllstoffgehalt. Als Folge daraus kann die Papiermaschine schneller und mit niedrigerem Dampfverbrauch betrieben werden, was sowohl die Produktivität erhöht als auch die Kosten senkt.

Bei der Herstellung füllstoffhaltiger Papiere wird die Füllstoffslurry zu der Fasersuspension zugegeben, bevor diese zum Former der Papiermaschine weitergeleitet wird. Ein Retentionsmittel oder ein Retentionsmittelsystem wird in der Regel zu der Füllstoff/Faserstoffsuspension zugesetzt, um soviel wie möglich Füllstoff im Papierblatt zu retenieren. Die Zugabe des Füllstoffs zum Papier gibt dem Papiermacher die Möglichkeit zahlreiche Verbesserungen der Blatteigenschaften zu erreichen. Dazu gehören Eigenschaften wie die Opazität, Weisse, Haptik und Bedruckbarkeit.

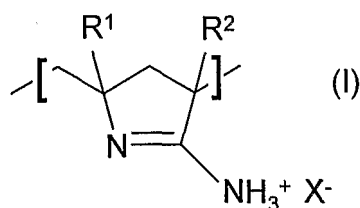
Jedoch bringt die Füllstoffzugabe zur Fasersuspension auch Nachteile mit sich, die nur teilweise durch die Zugabe weiterer Papierhilfsmittel kompensiert werden können. Für ein gegebenes Flächengewicht gibt es Grenzen bezüglich der einsetzbaren Füllstoffmenge. Die Festigkeitseigenschaften des Papiers sind normalerweise die wichtigsten Parameter, die die Füllstoffmenge im Papier limitieren. Auch andere Faktoren, wie die Füllstoffretention, die Entwässerung der Papierstoffsuspension sowie ein eventuell erhöhter Chemikalienbedarf bei Retention und Leimung können hier eine Rolle spielen.

[0003] Der Verlust von Festigkeitseigenschaften von Papieren kann in machen Fällen ganz oder teilweise durch den Einsatz von Trocken- und Nassverfestigern kompensiert werden. Eine gängige Vorgehensweise ist dabei die Zugabe von kationischer Stärke als Trockenverfestiger in den Papierstoff. Ebenso werden synthetische Trocken- und Nassverfestiger z.B. auf der Basis kationischer oder anionischer Polyacrylamide eingesetzt. Die Zugabemenge und die verfestigende Wirkung sind jedoch in den meisten Fällen begrenzt. Im gleichen Maße ist auch die kompensierende Wirkung im Bezug auf den Festigkeitsverlust durch Füllstofferhöhung und damit auch die überhaupt realisierbare Füllstoffzunahme begrenzt. Darüber hinaus werden nicht alle Festigkeitseigenschaften in gleichen Maße und in machen Fällen überhaupt nur unzureichend durch den Einsatz von Trockenverfestigern erhöht. Ein wichtiges Beispiel dafür ist die Weiterreiarbeit, die durch den Einsatz von Stärke oder synthetischen Trockenverfestigern im Vergleich zu anderen Festigkeitsparametern nur geringfügig beeinflusst wird. Die Erhöhung des Füllstoffgehaltes im Papier hat dagegen in der Regel einen sehr stark negativen Einfluss auf die Weiterreiarbeit.

[0004] Weitere wichtige Eigenschaften sind die Dicke sowie die Steifigkeit des Papiers. Die Erhöhung des Füllstoffgehaltes führt bei gleichem Flächengewicht zu einer Abnahme der Papierdicke und der Dicke des Papierblattes. Letzteres führt zu einer erheblichen Abnahme der Papiersteifigkeit. Diese Abnahme der Papiersteifigkeit kann in vielen Fällen nicht allein durch den Einsatz von Trockenverfestigern ausgeglichen werden. Häufig sind zusätzliche Maßnahmen wie etwa die Reduzierung des mechanischen Druckes in der Pressenpartie in den Glättwerken, in Kalandern oder in der Trockenpartie der Papiermaschine notwendig. Letzteres kompensiert den Dickeverlust durch Füllstofferhöhung ganz oder teilweise.

[0005] In der Literatur sind einige Füllstoffsysteme beschrieben. Aus der WO 01/86067 ist die Modifizierung von Füllstoffen mit hydrophoben Polymeren bekannt, wobei die Füllstoffteilchen mit dem hydrophoben Polymeren überzogen werden. Die hydrophoben Polymeren gemäß WO 01/86067 sind stärkehaltig. Die damit hergestellten Papiere weisen verbesserte Eigenschaften wie Nassfestigkeit auf.

[0006] Aus der JP-A 08059740 ist bekannt, dass man zu wässrigen Suspensionen von anorganischen Teilchen amphotere wasserlösliche Polymeren zusetzt, wobei zumindest ein Teil der Polymeren auf der Füllstoffoberfläche adsorbiert wird. Die amphoteren Polymeren werden vorzugsweise durch Hydrolysieren von Copolymerisaten aus N-Vinylformamid, Acrylnitril und Acrylsäure in Gegenwart von Säuren hergestellt. Sie enthalten 20 bis 90 Mol-% Amidineinheiten der Struktur



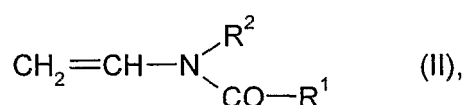
in der R¹ und R² jeweils H oder eine Methylgruppe und X⁻ ein Anion bedeuten. Die mit solchen Polymeren behandelten

Füllstoffslurries werden bei der Herstellung von füllstoffhaltigen Papieren dem Papierstoff zugesetzt. Die Füllstoffbehandlung führt zu einer Verbesserung der Entwässerung des Papierstoffs und ergibt außerdem eine Verbesserung verschiedener Festigkeitseigenschaften des getrockneten Papiers sowie eine Verbesserung der Füllstoffretention.

[0007] In der US-A 2002/0088579 wird die Vorbehandlung von anorganischen Füllstoffen mit kationischen, anionischen und amphoteren (zwitterionischen) Polymeren beschrieben. Die Behandlung besteht dabei in jedem Fall aus mindestens zwei Stufen. Empfohlen wird zuerst die Behandlung mit einem kationischen Polymer und anschließend die Behandlung mit einem anionischen Polymer. In weiteren Schritten können alternierend wieder weitere kationische und anionische Polymere adsorbiert werden. Die wässrigen Suspensionen mit den vorbehandelten Füllstoffteilchen werden bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier dem Papierstoff zugesetzt. Die Füllstoffbehandlung führt zu einer Verbesserung verschiedener Festigkeitseigenschaften des getrockneten Papiers.

[0008] Die WO 04/087818 beschreibt wässrige Anschlammungen von feinteiligen Füllstoffen, die zumindest teilweise mit Polymerisaten überzogen sind und die erhältlich sind durch Behandeln von wässrigen Anschlammungen feinteiliger Füllstoffe mit mindestens einem wasserlöslichen amphoteren Copolymerisat, das erhältlich ist durch Copolymerisieren von

a) mindestens einem N-Vinylcarbonsäureamid der Formel



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

b) mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen im Molekül und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen und gegebenenfalls

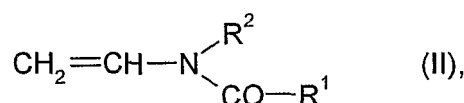
c) anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die frei von Nitrilgruppen sind, und gegebenenfalls

d) Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisen,

und anschließende teilweise oder vollständige Abspaltung der Gruppen $-\text{CO}-\text{R}^1$ aus den in das Copolymerisat einpolymerisierten Monomeren II.

[0009] Aus der DE 103 34 133 A1 sind wässrige Zusammensetzungen, umfassend wenigstens einen feinteiligen Füllstoff und wenigstens ein wasserlösliches amphoterer Copolymerisat, das erhältlich ist durch Copolymerisieren eines Monomergemischs, enthaltend

a) wenigstens ein N-Vinylcarbonsäureamid der allgemeinen Formel



worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander für H oder C_1 - bis C_6 -Alkyl stehen,

b) wenigstens ein Monomer, das ausgewählt ist unter monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphorsäureestern und Derivaten davon,

c) gegebenenfalls wenigstens ein Monomer, das ausgewählt ist unter monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, deren Salzen und Dicarbonsäureanhydriden,

d) gegebenenfalls wenigstens ein von den Komponenten a) bis c) verschiedenes monoethylenisch ungesättigtes Monomer, das frei von Nitrilgruppen ist, und

e) gegebenenfalls wenigstens eine Verbindung, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweist,

mit der Maßgabe, dass das Monomergemisch wenigstens ein Monomer b) oder c) mit mindestens einer freien Säuregruppe und/oder einer Säuregruppe in Salzform enthält, und anschließende teilweise oder vollständige Hydrolyse der Gruppen $-\text{CO}-\text{R}^1$ aus den in das Copolymerisat einpolymerisierten Monomeren II, bekannt.

[0010] US 6033524 A offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Papier in Gegenwart einer wässrigen Anschlammung von feinteilige Füllstoffe enthaltenden Komponenten, wobei die feinteiligen Füllstoffe mit einem Copolymerisat überzogen sind, und wobei man zusätzlich zu der wässrigen Anschlammung von feinteilige Füllstoffe enthaltenden Komponenten ein kationisches Polymer der Fasersuspension vor der Blattbildung zusetzt.

[0011] Allen in der Literatur bekannten Füllstoffsystemen ist gemeinsam, dass damit Papiere mit einem begrenzten Füllstoffgehalt hergestellt werden können. Weiterhin sind die typischen Papiereigenschaften wie Trockenfestigkeit verbesserungswürdig.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Papier mit hohem Füllstoffgehalt und hoher Trockenfestigkeit zur Verfügung zu stellen. Die damit hergestellten Papiere sollen sich durch verbesserte anwendungstechnische Eigenschaften, speziell guten Festigkeitseigenschaften des getrockneten Papiers auszeichnen. Dazu zählen insbesondere gute Trockenreißlängen, Weiterreißarbeit, Biegesteifigkeit sowie innere Festigkeit. Weiterhin sollen die hergestellten Papiere einen höheren Füllstoffgehalt aufweisen als aus dem Stand der Technik bekannt.

[0012] Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton in Gegenwart einer wässrigen Anschlammung von feinteilige Füllstoffe enthaltenden Komponenten, wobei die feinteiligen Füllstoffe zumindest teilweise mit wasserlöslichen amphoteren Copolymerisaten überzogen sind, wobei man zusätzlich zu der wässrigen Anschlammung von feinteilige Füllstoffe enthaltenden Komponenten wenigstens ein kationisches und/oder amphoter Polymer, das als Strukturelement keine Ester ungesättigter Carbonsäuren mit quaternierten Aminoalkoholen enthält, der Fasersuspension vor der Blattbildung zusetzt.

[0013] Unter feinteilige Füllstoffe enthaltende Komponenten im Sinne der vorliegenden Erfindung werden sowohl feinteilige Füllstoffe allein, d.h. in Reinform bzw. als sogenannter frischer Füllstoff, als auch feinteilige Füllstoffe enthaltende Rohstoffe wie der sogenannte Ausschuss von gestrichenem Papier, sowie Mischungen in beliebiger Zusammensetzung davon verstanden.

[0014] In der Regel erfolgt die Dosierung der wässrigen Anschlammung der feinteilige Füllstoffe enthaltenden Komponenten zu der Fasersuspension, bevor diese zum Former der Papiermaschine geleitet wird.

[0015] Die Dosierung der kationischen und/oder amphoteren Polymere kann an verschiedenen Stellen des Papierherstellungsprozesses erfolgen. Denkbar ist eine Dosierung in den Dickstoffbereich, aber auch eine Dosierung in den Dünnstoff der Fasersuspension. Auch eine geteilte Zugabe an verschiedenen Stellen im Herstellungsprozess ist möglich.

[0016] Bevorzugt wird das wenigstens eine kationische und/oder amphotere Polymere jedoch unmittelbar nach der Zugabe der wässrigen Anschlammung von feinteilige Füllstoffe enthaltenden Komponenten der Fasersuspension zugesetzt. Unmittelbar bedeutet, dass zwischen den Dosierungen der Komponenten kein weiterer Verfahrensschritt, d.h. keine Dosierung anderer Papierhilfsmittel oder beispielsweise die Einwirkung von Scherkräften auf die Suspension, liegt.

[0017] Das kationische und/oder amphotere Polymere enthält keine Strukturelemente von Estern ungesättigter Carbonsäuren, beispielsweise C_3 - C_8 -Carbonsäuren, mit quaternierten Aminoalkoholen, beispielsweise N,N,N-Trimethylammoniumethanol.

[0018] Das kationische und/oder amphotere Polymer ist ausgewählt aus

- Homo- und Copolymeren von Vinylimidazolen, Dialkylalkylaminen und Allyldialkylaminen, wobei diese Monomere in neutraler Form, als Salze von Säuren oder in quaternierter Form eingesetzt werden,
- Homo- und Copolymeren von Estern ungesättigter Carbonsäuren mit N,N-Dialkylaminoalkoholen oder N-Alkylaminalkoholen, wobei diese Monomere in neutraler Form oder als Salze von Säuren eingesetzt werden,
- Homo- und Copolymeren von Amiden ungesättigter Carbonsäuren mit N,N-Dialkyldiaminen oder N-Alkyldiaminen, wobei diese Monomere in neutraler Form, als Salze von Säuren oder in quaternierter Form eingesetzt werden,
- Kondensationsprodukten aus Epichlorhydrin oder Bisepoxiden mit Dialkylaminen oder Polyamidoaminen,
- Polyethylenimininen,
- Pfropfprodukten von Ethylenimininen auf Amidoaminen oder Polyaminen,
- kationischen Stärken und/oder
- Vinylamineinheiten enthaltende Polymere.

[0019] Homo- und Copolymere von Vinylimidazolen, Dialkylalkylaminen mit Alkylgruppen von C_1 - C_{10} , bevorzugt C_1 - C_6 , und Allyldialkylaminen mit Alkylgruppen von C_1 - C_{10} , bevorzugt C_1 - C_6 , wobei die Alkylgruppen gleich oder verschieden sein können, und wobei diese Monomere in neutraler Form, als Salze von Säuren oder in quaternierter Form eingesetzt werden, basieren typischerweise auf den Monomeren N-Vinylimidazol, Dimethyldiallylammoniumchlorid sowie Dimethylallylamin.

[0020] Homo- und Copolymere von Estern ungesättigter Carbonsäuren mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen mit N,N-Dialkylaminoalkoholen mit Alkylgruppen von C_1 - C_{10} , bevorzugt C_1 - C_6 , wobei die Alkylgruppen gleich oder verschieden sein können, oder N-Alkylaminalkoholen mit Alkylgruppen von C_1 - C_{10} , bevorzugt C_1 - C_6 , wobei diese Monomere in neutraler Form oder als Salze von Säuren eingesetzt werden, basieren beispielsweise auf Estern der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit N,N-Dimethylaminoethylamin.

[0021] Homo- und Copolymere von Amiden ungesättigter Carbonsäuren mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen mit N,N-Dialkyldiaminen mit Alkylgruppen von C₁-C₁₀, bevorzugt C₁-C₆, wobei die Alkylgruppen gleich oder verschieden sein können, oder N-Alkyldiaminen mit Alkylgruppen von C₁-C₁₀, bevorzugt C₁-C₆, wobei diese Monomere in neutraler Form, als Salze von Säuren oder in quaternierter Form eingesetzt werden, basieren z.B. auf Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure mit N,N-Dimethylaminoethylenamin, 3-(N,N-Dimethylamino)-propylamin oder 3-(N,N,N-Trimethylammonium)-propylamin.

[0022] Kondensationsprodukte aus Epichlorhydrin oder Bisepoxiden mit Dialkylaminen mit Alkylgruppen von C₁-C₁₀, bevorzugt C₁-C₆, wobei die Alkylgruppen gleich oder verschieden sein können, oder Polyamidoaminen können ebenfalls eingesetzt werden. Typische Vertreter sind beispielsweise Catiofast® PR 8153 und Catiofast® PR 8154 der BASF Aktiengesellschaft, die üblicherweise als Fixiermittel in der Papierindustrie eingesetzt werden.

[0023] Polyethylenimine sind beispielsweise in WO 97/25367 und der darin zitierten Literatur offenbart.

[0024] Pfropfprodukte von Ethylenimininen auf Amidoaminen oder Polyaminen sind beispielsweise die in der deutschen Offenlegungsschrift DE 24 34 816 beschriebenen stickstoffhaltigen Kondensationsprodukte.

Kationische Stärken sind beispielsweise in Günther Tegge, Stärke und Stärkederivate, Behr's-Verlag, Hamburg, 1984 offenbart. Es handelt sich dabei beispielsweise um Kartoffelstärke, Maisstärke, Weizenstärke, Reisstärke, Tapiokastärke, Sagostärke, Maniokstärke und Roggenstärke. Diese Stärken sind z.B. mit 2,3-(Epoxy)-propyltrimethylammoniumchlorid umgesetzt.

[0025] Vinylamineinheiten enthaltende Polymere, wie sie im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, sind bekannt, vgl. US 4,421,602, US 5,334,287, EP-A 216 387, US 5,981,689, WO 00/63295, US 6,121,409 und US 6,132,558. Sie werden durch Hydrolyse von offenkettigen N-Vinylcarbonsäure-amideinheiten enthaltenden Polymeren hergestellt. Diese Polymeren sind z.B. erhältlich durch Polymerisieren von N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinyl-acetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid und N-Vinylpropionamid. Die genannten Monomeren können entweder allein oder zusammen mit anderen Monomeren polymerisiert werden. Bevorzugt ist N-Vinylformamid.

[0026] Als monoethylenisch ungesättigte Monomere, die mit den N-Vinylcarbonsäureamiden copolymerisiert werden, kommen alle damit copolymerisierbaren Verbindungen in Betracht. Beispiele hierfür sind Vinylester von gesättigten Carbonsäuren von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Vinylformiat, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, Vinylpropionat und Vinylbutyrat und Vinylether wie C₁-bis C₆-Alkylvinylether, z.B. Methyl- oder Ethylvinylether. Weitere geeignete Comonomere sind Ester von Alkoholen mit beispielsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Amide und Nitrile von ethylenisch ungesättigten C₃-bis C₆-Carbonsäuren, beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat und Maleinsäuredimethylester, Acrylamid und Methacrylamid sowie Acrylnitril und Methacrylnitril.

[0027] Weitere geeignete Carbonsäureester leiten sich von Glykolen oder bzw. Polyalkylenglykolen ab, wobei jeweils nur eine OH-Gruppe verestert ist, z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat sowie Acrylsäuremonoester von Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 10 000. Weitere geeignete Comonomere sind Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Aminoalkoholen wie beispielsweise Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminobutylacrylat und Diethylaminobutylacrylat. Die basischen Acrylate können in Form der freien Basen, der Salze mit Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure, der Salze mit organischen Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder der Sulfonsäuren oder in quaternierter Form eingesetzt werden. Geeignete Quaternierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid.

[0028] Weitere geeignete Comonomere sind Amide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren wie Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylmono- und Diamide von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen, 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.

[0029] 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 N-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. In Frage kommen auch Dialkyldialkylammoniumhalogenide wie z.B. Dialkyldimethylammoniumchlorid.

[0030] Die Copolymerisate enthalten beispielsweise

- 95 bis 5 mol-%, vorzugsweise 90 bis 10 mol% mindestens eines N-Vinylcarbonsäureamids, bevorzugt N-Vinyl-

formamid, und

- 5 bis 95 mol-%, vorzugsweise 10 bis 90 mol-% monoethylenisch ungesättigte Monomere

in einpolymerisierter Form. Die Comonomeren sind vorzugsweise frei von Säuregruppen.

[0031] Die Polymerisation der Monomeren wird üblicherweise in Gegenwart von Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren durchgeführt. Man kann die Homo- und Copolymerisate nach allen bekannten Verfahren erhalten, beispielsweise erhält man sie durch Lösungspolymerisation in Wasser, Alkoholen, Ethern oder Dimethylformamid oder in Gemischen aus verschiedenen Lösungsmitteln, durch Fällungspolymerisation, umgekehrte Suspensionspolymerisation (Polymerisieren einer Emulsion einer monomerhaltigen wässrigen Phase in einer Ölphase) und Polymerisieren einer Wasser-in-Wasser-Emulsion, beispielsweise bei der man eine wässrige Monomerlösung in einer wässrigen Phase löst oder emulgiert und unter Bildung einer wässrigen Dispersion eines wasserlöslichen Polymeren polymerisiert, wie beispielsweise in WO 00/27893 beschrieben. Im Anschluss an die Polymerisation werden die Homo- und Copolymerisate, die einpolymerisierte N-Vinylcarbonsäureamideinheiten enthalten, wie unten beschrieben partiell oder vollständig hydrolysiert.

[0032] Um Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate herzustellen, geht man vorzugsweise von Homopolymerisaten des N-Vinylformamids oder von Copolymerisaten aus, die durch Copolymerisieren von

- N-Vinylformamid mit

- Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylnitril, Methylacrylat, Ethylacrylat und/oder Methylmethacrylat

und anschließende Hydrolyse der Homo- oder der Copolymerisate unter Bildung von Vinylamineinheiten aus den einpolymerisierten N-Vinylformamideinheiten erhältlich sind, wobei der Hydrolysegrad z.B. 1 bis 100 mol-%, vorzugsweise 25 bis 100 mol-%, besonders bevorzugt 50 bis 100 mol-% und insbesondere bevorzugt 70 bis 100 mol-% beträgt. Der Hydrolysegrad entspricht dem Gehalt der Polymeren an Vinylamingruppen in mol-%. Die Hydrolyse der oben beschriebenen Polymerisate erfolgt nach bekannten Verfahren durch Einwirkung von Säuren (z.B. Mineralsäuren wie Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure, Carbonsäuren wie Ameisensäure oder Essigsäure, bzw. Sulfonsäuren oder Phosphonsäuren), Basen oder Enzymen, wie beispielsweise in DE-A 31 28 478 und US 6,132,558 beschrieben. Bei Verwendung von Säuren als Hydrolysemittel liegen die Vinylamineinheiten der Polymerisate als Ammoniumsalz vor, während bei der Hydrolyse mit Basen die freie Aminogruppen entstehen.

[0033] In den meisten Fällen beträgt der Hydrolysegrad der verwendeten Homo- und Copolymerisate 85 bis 95 mol-%. Der Hydrolysegrad der Homopolymerisate ist gleichbedeutend mit dem Gehalt der Polymerisate an Vinylamineinheiten. Bei Copolymerisaten, die Vinylester einpolymerisiert enthalten, kann neben der Hydrolyse der N-Vinylformamideinheiten eine Hydrolyse der Estergruppen unter Bildung von Vinylalkoholeinheiten eintreten. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn man die Hydrolyse der Copolymerisate in Gegenwart von Natronlauge durchführt. Einpolymerisiertes Acrylnitril wird ebenfalls bei der Hydrolyse chemisch verändert. Hierbei entstehen beispielsweise Amidgruppen oder Carboxylgruppen. Die Vinylamineinheiten enthaltenden Homo- und Copolymeren können gegebenenfalls bis zu 20 mol-% an Amidineinheiten enthalten, die z.B. durch Reaktion von Ameisensäure mit zwei benachbarten Aminogruppen oder durch intramolekulare Reaktion einer Aminogruppe mit einer benachbarten Amidgruppe z.B. von einpolymerisiertem N-Vinylformamid entsteht.

[0034] Die mittleren Molmassen M_w der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate betragen z.B. 500 bis 10 Millionen, vorzugsweise 750 bis 5 Millionen und besonders bevorzugt 1 000 bis 2 Millionen g/mol (bestimmt durch Lichtstreuung). Dieser Molmassenbereich entspricht beispielsweise K-Werten von 30 bis 150, vorzugsweise 60 bis 100 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger wässriger Kochsalzlösung bei 25 °C, einen pH-Wert von 7 und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%). Besonders bevorzugt werden Vinylamineinheiten enthaltende Polymere eingesetzt, die K-Werte von 85 bis 95 haben.

[0035] Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren haben beispielsweise eine Ladungsdichte (bestimmt bei pH 7) von 0 bis 18 meq/g, vorzugsweise von 5 bis 18 meq/g und insbesondere von 10 bis 16 meq/g.

[0036] Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren werden vorzugsweise in salzfreier Form eingesetzt. Salzfreie wässrige Lösungen von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten können beispielsweise aus den oben beschriebenen salzhaltigen Polymerlösungen mit Hilfe einer Ultrafiltration an geeigneten Membranen bei Trenngrenzen von beispielsweise 1 000 bis 500 000 Dalton, vorzugsweise 10 000 bis 300 000 Dalton hergestellt werden.

[0037] Auch Derivate von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren können eingesetzt werden. So ist es beispielsweise möglich, aus den Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren durch Amidierung, Alkylierung, Sulfonamidbildung, Harnstoffbildung, Thioharnstoffbildung, Carbamatbildung, Acylierung, Carboximethylierung, Phosphonomethylierung oder Michaeladdition der Aminogruppen des Polymeren eine Vielzahl von geeigneten Derivaten herzustellen. Von besonderem Interesse sind hierbei unvernetzte Polyvinylguanidine, die durch Reaktion von Vinylamineinheiten enthalten-

den Polymeren, vorzugsweise Polyvinylaminen, mit Cyanamid (R^1R^2N-CN , wobei R^1 , $R^2 = H$, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_3 - bis C_6 -Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl, alkylsubstituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeuten) zugänglich sind, vgl. US 6,087,448, Spalte 3, Zeile 64 bis Spalte 5, Zeile 14.

[0038] Zu den Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren gehören auch hydrolysierte Pfpfopolymerisate von beispielsweise N-Vinylformamid auf Polyalkylenglykolen, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylformamiden, Polysacchariden wie Stärke, Oligosacchariden oder Monosacchariden. Die Pfpfopolymerisate sind dadurch erhältlich, dass man beispielsweise N-Vinylformamid in wässrigem Medium in Gegenwart mindestens einer der genannten Pfpfgrundlagen gegebenenfalls zusammen mit copolymerisierbaren anderen Monomeren radikalisch polymerisiert und die aufgefropften Vinylformamideinheiten anschließend in bekannter Weise zu Vinylamineinheiten hydrolysiert.

[0039] Bevorzugt in Betracht kommende Vinylamineinheiten enthaltende Polymere sind Vinylamin-Homopolymere des N-Vinylformamids mit einem Hydrolysegrad von 1 bis 100 mol%, bevorzugt 25 bis 100 mol%, sowie zu 1 bis 100 mol-%, bevorzugt zu 25 bis 100 mol-% hydrolysierte Copolymerisate aus N-Vinylformamid und Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylnitril, Methylacrylat, Ethylacrylat und/oder Methylmethacrylat mit K-Werten von 30 bis 150, insbesondere 60 bis 100. Besonders bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren die zuvor genannten Homopolymerisate des N-Vinylformamids eingesetzt.

[0040] Typische Vertreter dieser Homopolymerisate des N-Vinylformamids sind unter den Handelsnamen Catiofast® VFH, Catiofast® VSH und Catiofast® VMP der BASF Aktiengesellschaft bekannt.

[0041] Selbstverständlich können in dem erfindungsgemäßen Verfahren auch Mischungen der genannten kationischen und/oder amphoteren Polymere eingesetzt werden. Bevorzugt werden jedoch Vertreter einer Polymerklasse verwendet. Insbesondere werden Vinylamineinheiten enthaltende Polymere in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

[0042] Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden kationischen und/oder amphoteren Polymere werden in einer Menge von 0,0001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension, bevorzugt von 0,0005 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,001 bis 0,2 Gew.-% und insbesondere in einer Menge von 0,005 bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension, zu der Fasersuspension zugesetzt.

[0043] Durch die Zugabe des wenigstens einem kationischen und/oder amphoteren Polymeren zu der Fasersuspension wird im Vergleich zum Stand der Technik eine enorm erhöhte Füllstoffretention erreicht, d.h. es können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Papiere mit einem hohen Füllstoffgehalt hergestellt werden. Dadurch wird in der Herstellung der Faserstoffanteile reduziert, was zu einer Verringerung der Herstellkosten des Papiers führt.

[0044] Weiterhin weisen sie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Papiere zusätzlich zum erhöhten Füllstoffgehalt eine verbesserte Trockenfestigkeit auf. Dies wird insbesondere durch Eigenschaften wie Trockenreißlänge, Weiterreißarbeit, innere Festigkeit und Biegesteifigkeit belegt.

[0045] Neben der Füllstofferhöhung bei gleichbleibenden Festigkeitseigenschaften kann durch die erfindungsgemäße Behandlung der Füllstoffe auch der Papierglanz signifikant gesteigert werden. Dies gilt insbesondere für holzhaltige Papiere wie z.B. SC-Papier. Hier bedeutet die Glanzsteigerung eine Steigerung der Papierqualität, die es dem Papierhersteller gestattet einen höheren Verkaufspreis zu erzielen.

[0046] Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden feinteiligen Füllstoffe sind aus der Literatur bekannt. Es handelt sich dabei um feinteilige Füllstoffe, die zumindest teilweise mit wasserlöslichen amphoteren Copolymerisaten überzogen sind. Derartige wässrige Anschlammungen sind aus JP-A 08059740, WO 04/087818 und der Aktenzeichen DE 103 34 133 A1 bekannt. Auf diese Literaturstellen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen. Die in diesen Literaturstellen offenbarten wasserlöslichen amphoteren Copolymerisate weisen als gemeinsames Strukturmerkmal auf, dass sie Amidineinheiten, sowohl fünf- als auch sechsgliedrig, enthalten.

[0047] Wie zuvor beschrieben werden sowohl feinteilige Füllstoffe allein, d.h. in Reinform bzw. als sogenannter frischer Füllstoff, als auch feinteilige Füllstoffe enthaltende Rohstoffe wie der sogenannte Ausschuss von gestrichenem Papier, sowie Mischungen in beliebiger Zusammensetzung davon unter dem Begriff feinteilige Füllstoffe enthaltende Komponenten verstanden.

[0048] Beispielsweise werden im erfindungsgemäßen Verfahren wässrige Anschlammungen von 100% frischem Füllstoff, bezogen auf den Füllstoffanteil, eingesetzt.

[0049] Alternativ können im erfindungsgemäßen Verfahren auch wässrige Anschlammungen eingesetzt werden, deren Füllstoffanteil zu 100% aus dem Ausschuss von gestrichenem Papier erhalten wird. Dabei ist es unerheblich, ob es sich um den Ausschuss von ein- oder beidseitig gestrichenem Papier handelt.

[0050] In einer dritten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden wässrige Anschlammungen von Mischungen in beliebiger Zusammensetzung von frischem Füllstoff und Ausschuss von gestrichenem Papier eingesetzt. Eine solche Mischung kann beispielsweise zu 90 % aus frischem Füllstoff und zu 10 % aus Füllstoff aus dem Ausschuss von gestrichenem Papier, jeweils bezogen auf den Füllstoffgehalt der wässrigen Anschlammung, bestehen. Das Verhältnis kann auch umgekehrt, nämlich frischer Füllstoff : Füllstoff aus dem Ausschuss von gestrichenem Papier von 10 % : 90 %, betragen.

[0051] Mögliche Mischungen von frischem Füllstoff zu Füllstoff aus dem Ausschuss von gestrichenem Papier sind z.B. 15 % : 85 %, 20 % : 80 %, 30 % : 70 %, 40 % : 60 %, 50 % : 50 %, 60 % : 40 %, 70 % : 30 %, 80 % : 20 % sowie 85 % : 15 %. Wie zuvor beschrieben, sind jedoch Mischungen in beliebiger Zusammensetzung möglich.

[0052] Bevorzugt werden Mischungen eingesetzt, die ein Mischungsverhältnis im Bereich von 10 % (frischer Füllstoff) zu 90 % (Füllstoff aus dem Ausschuss von gestrichenem Papier) bis 90 % (frischer Füllstoff) zu 10 % (Füllstoff aus dem Ausschuss von gestrichenem Papier) aufweisen.

[0053] Besonders bevorzugt liegt das Mischungsverhältnis im Bereich von 15 % (frischer Füllstoff) zu 85 % (Füllstoff aus dem Ausschuss von gestrichenem Papier) bis 60 % (frischer Füllstoff) zu 40 % (Füllstoff aus dem Ausschuss von gestrichenem Papier).

[0054] Die Prozentangaben beziehen sich jeweils auf den Gesamtfüllstoffgehalt in der wässrigen Anschlämmung.

[0055] Als Füllstoffbasis kommen dabei z.B. Calciumcarbonate in Betracht, die in Form von gemahlenem Kalk (GCC), Kalk, Kreide, Marmor oder in Form von präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) vorliegen. Als Füllstoffe können ebenfalls Talkum, Kaolin, Bentonit, Satinweiß, Calciumsulfat, Bariumsulfat und Titandioxid eingesetzt werden. Selbstverständlich kann man auch Mischungen aus zwei oder mehreren der genannten Füllstoffe einsetzen. Der Teilchendurchmesser der Füllstoffe liegt vorzugsweise unter 2 μm , beispielsweise liegen zwischen 40 und 90 % der Füllstoffteilchen unter einem Teilchendurchmesser von < 2 μm .

[0056] Bei den in JP-A 08059740, WO 04/087818 und DE 103 34 133 A1 beschriebenen Verfahren liegen die Füllstoffe als wässrige Anschlämmungen vor. Präzipitiertes Calciumcarbonat liegt üblicherweise als wässrige Anschlämmung in Abwesenheit von Dispergiermitteln vor. Um wässrige Anschlämmungen der übrigen Füllstoffe (z.B. GCC) herzustellen, verwendet man in der Regel ein anionisches Dispergiermittel, z.B. Polyacrylsäure mit einer mittleren Molmasse M_w von beispielsweise 1.000 bis 40.000 Dalton. Enthalten die Füllstoffe einen hohen Feststoffgehalt (z.B. 60 % und mehr) werden die Füllstoffe in Gegenwart eines dieses anionischen Dispergiermittels gemahlen. Falls man ein anionisches Dispergiermittel verwendet, so setzt man davon beispielsweise 0,01 bis 0,6 Gew.-% vorzugsweise 0,2 - 0,5 Gew.-% zur Herstellung wässriger Füllstoffanslämmungen ein. Die in Gegenwart von anionischen Dispergiermitteln in Wasser dispergierten Anschlämmungen enthalten beispielsweise 10 - 60 Gew.-%, meistens 15 - 50 Gew.-% mindestens eines Füllstoffes.

[0057] Die in JP-A 08059740, WO 04/087818 und der DE 103 34 133 A1 beschriebenen wasserlöslichen amphoteren Polymere werden den wässrigen Anschlämmungen beigemischt. Beispielsweise kann man bis zu einer 1 bis 60 Gew.-% mindestens eines feinteiligen Füllstoffs enthaltenden wässrigen Anschlämmung 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf Füllstoffe, eines wasserlöslichen amphoteren Polymeren nach JP-A 08059740, WO 04/087818 und der DE 103 34 133 A1 zusetzen oder eine wässrige Anschlämmung eines feinteiligen Füllstoffs in eine wässrige Lösung eines amphoteren Polymeren eintragen und die Komponenten jeweils mischen.

[0058] Dieses Behandeln der wässrigen Anschlämmung von feinteiligen Füllstoffen mit den amphoteren Polymeren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Bevorzugt findet die Behandlung der Füllstoffe mit dem amphoteren Polymer in einem kontinuierlichen Modus statt. Dazu kann beispielsweise das amphotere Polymer als verdünnte Lösung zwischen dem Füllstofftank und der Füllstoffpumpe zugemischt werden. Die Verdünnung sowie die Scherkräfte in der Füllstoffpumpe garantieren dabei eine gute Durchmischung des Füllstoffes mit dem Polymeren. Dadurch werden die feinteiligen Füllstoffe zumindest teilweise mit den wasserlöslichen amphoteren Polymeren überzogen bzw. imprägniert. Der Feststoffgehalt der verdünnten Polymerlösung der wasserlöslichen amphoteren Polymere kann zwischen 20 Gew.-% und 0,01 Gew.-% betragen.

[0059] Beim Einsatz feinteiliger Füllstoffe, die aus dem Ausschuss von gestrichenem Papier erhalten werden, kann die Behandlung mit den wasserlöslichen amphoteren Copolymerisaten beispielsweise auf dem Weg erfolgen, in dem der Ausschuss von gestrichenem Papier in Gegenwart der wasserlöslichen amphoteren Copolymerisate aufgelöst wird.

[0060] Alternativ erfolgt die Behandlung mit wasserlöslichen amphoteren Copolymerisaten nach Auflösen des Ausschusses aus gestrichenem Papier.

[0061] Unabhängig von der Behandlungsart des Füllstoffs aus dem Ausschuss erhält man ebenfalls feinteilige Füllstoffe, die zumindest teilweise mit wasserlöslichen amphoteren Copolymerisaten überzogen bzw. imprägniert sind.

[0062] Von der Füllstoffpumpe gelangt die mit dem Polymer behandelte Füllstoffanslämmung unmittelbar in den Dickstoff oder den Dünstoff der Papiermaschine. Denkbar ist auch, das behandelte Füllstoff sowohl im Dickstoff als auch im Dünstoff der Papiermaschine zudosiert werden.

[0063] Das erfindungsgemäße Verfahren ist sowohl für die Herstellung holzfreier Papiere als auch holzhaltiger Papiere geeignet. In allen Fällen führt das erfindungsgemäße Verfahren zu einer signifikanten Erhöhung des Füllstoffgehaltes im Papier, ohne bedeutende Verluste bei den Papiereigenschaften wie Trockenfestigkeit einzubüssen. Der Füllstoffgehalt wird ohne Festigkeitsverlust durch die Zugabe des wenigstens einem kationischen und/oder amphoteren Polymeren gesteigert.

Die Herstellung von Papier, Pappe und Karton nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt üblicherweise durch Entwässern einer Aufschlämmung von Cellulosefasern. Als Cellulosefasern kommen sämtliche dafür gängigen Typen in Betracht, z.B. Cellulosefasern aus Holzstoff und allen Einjahrespflanzen gewonnenen Fasern in Betracht. Zu Holzstoff

gehören beispielsweise Holzschliff, thermomechanischer Stoff (TMP), chemothermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochausbeutezellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP) sowie Altpapier. Außerdem eignen sich Zellstoffe, die in gebleichter oder ungebleichter Form verwendet werden können. Beispiele hierfür sind Sulfat-, Sulfit- und Natronzellstoff. Vorzugsweise verwendet man gebleichte Zellstoffe, die auch als gebleichter Kraftzellstoff bezeichnet werden. Die genannten Faserstoffe können allein oder in Mischung verwendet werden.

[0064] Die mit diesem Verfahren hergestellten Papiere zeichnen sich insbesondere durch einen hohen Füllstoffgehalt und eine hohe Trockenfestigkeit aus. Unter Papieren mit hohem Füllstoffgehalt im Sinne der vorliegenden Erfindung werden insbesondere solche Papiere verstanden, die einen Füllstoffgehalt von 3 bis 45 Gew.-%, bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension, bevorzugt von 10 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 40 Gew.-% und insbesondere bevorzugt von 20 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension, aufweisen.

Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent, sofern aus dem Zusammenhang nichts anderes hervorgeht. Die elektrophoretische Mobilität bzw. das Zetapotenzial wurde laseroptisch bestimmt. Für Elektrophorese-messungen wurden die Proben mit einer wässrigen KCl-Lösung (z.B. 10 mMol) auf eine Konzentration für die Messung von 1 Vol.-% verdünnt. Als Messinstrument diente der Zetasizer 3000 HS der Firma Malvern Instruments Ltd..

[0065] Die Molmassen M_w der Polymere wurden mit Hilfe statischer Lichtstreuung bestimmt. Die Messungen wurden bei pH 7,6 in einer 10 mmolaren wässrigen Kochsalz-Lösung durchgeführt.

[0066] Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulosechemie, Band 13, 48-64 und 71-74 (1932) in 1,0 %iger wässriger Kochsalzlösung bei 25°C, bei einem pH-Wert von 7 und einer Polymerkonzentration von 0,1 Gew.-% bestimmt.

[0067] Als Füllstoffe wurden gefällte Kreide, präzipitiertes Calciumcarbonat (PCC), gemahlene Kreide (GCC), Kaolin oder Mischungen aus den genannten Füllstoffen eingesetzt. In den erfindungsgemäßen Beispielen wurden fünf verschiedene, mit Copolymeren vorbehandelte Füllstoffe verwendet.

[0068] Die strukturelle Zusammensetzung dieser Copolymeren wurde aus der eingesetzten Monomerenmischung, dem Hydrolysegrad und mit Hilfe der in der älteren deutschen Patentanmeldung mit dem Aktezeichen 103 34 133.1 sowie in der WO 04/087818 offenbarten Berechnung anhand der ^{13}C -NMR-Spektroskopie ermittelt. Dazu wurden die Signale der C-Atome integriert. Als Lösemittel wurde D_2O verwendet.

I. Verwendung von sogenanntem frischen Füllstoff

Füllstoff 1

[0069] 6 g einer 12 %igen wässrigen Lösung eines amphoteren Copolymeren mit einem Gehalt an 40 Mol-% Vinylformamideinheiten, 30 Mol-% Acrylsäureeinheiten und 30 Mol-% Vinylamin- und Amidineinheiten und einem Molekulargewicht M_w von ca. 500.000 wurden in einem Becherglas vorgelegt und anschließend mit 30 g Wasser verdünnt. Anschließend gab man 150 g einer 20 %igen Aufschlämmung von präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) in Wasser zu. Während der Zugabe der PCC-Slurry und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heitof-Rührers bei 1000 Umdrehungen pro Minute (UpM) gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt. Mit Hilfe der Mikroelektrophorese wurde die Mobilität der Füllstoffteilchen bei pH 8,5 und bei pH 7 gemessen. Die elektrophoretische Mobilität nahm bei beiden pH-Einstellungen einen leicht negativen Wert an.

Füllstoff 2

[0070] 6 g einer 12 %igen wässrigen Lösung eines amphoteren Copolymeren mit einem Gehalt an 40 Mol-% Vinylformamideinheiten, 30 Mol-% Acrylsäureeinheiten und 30 Mol-% Vinylamin- und Amidineinheiten und einem Molekulargewicht M_w von ca. 500.000 wurden in einem Becherglas vorgelegt und anschließend mit 30 g Wasser verdünnt. Anschließend gab man 150 g einer 20 %igen Aufschlämmung von gemahlenem Calciumcarbonat (GCC) in Wasser zu. Die Mahlung des GCC erfolgte in einer Laborpigmentmühle in Gegenwart eines Natriumacrylathaltigen Dispergiermittels statt. Nach der Mahlung wiesen ca. 75 % der GCC-Teilchen eine Teilchengröße $< 2 \mu\text{m}$ auf. Während der Zugabe der GCC-Slurry und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heitof-Rührers bei 1000 UpM gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt. Mit Hilfe der Mikroelektrophorese wurde die Mobilität der Füllstoffteilchen bei pH 8,5 und bei pH 7 gemessen. Die elektrophoretische Mobilität nahm bei beiden pH-Einstellungen einen leicht negativen Wert an.

Füllstoff 3

[0071] 5,4 g einer 13,5 %igen wässrigen Lösung eines amphoteren Copolymeren, das gemäß Beispiel 1 der älteren deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 103 34 133.1 hergestellt wurde, mit einem Gehalt an 35 Mol-%

Vinylformamideinheiten, 30 Mol-% Vinylamin- und Amidineinheiten, 11 Mol-% Natriumvinylsulfonateinheiten und 27 Mol-% Natriumacrylateinheiten und einem Molekulargewicht M_w von ca. 500.000 wurden in einem Becherglas vorgelegt und anschließend mit 30 g Wasser verdünnt. Anschließend gab man 150 g einer 20 %igen Aufschlämmung von gemahlenem Calciumcarbinat (GCC, Hydrocarb® 60 GU der Firma Omya) in Wasser zu. Während der Zugabe der GCC-Slurry und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiltof-Rührers bei 1000 UpM gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt. Mit Hilfe der Mikroelektrophorese wurde die Mobilität der Füllstoffteilchen bei pH 8,5 und bei pH 7 gemessen. Die elektrophoretische Mobilität nahm bei beiden pH-Einstellungen einen leicht negativen Wert an.

Füllstoff 4

[0072] 6 g einer 12 %igen wässrigen Lösung eines amphoteren Copolymeren mit einem Gehalt an 40 Mol-% Vinylformamideinheiten, 30 Mol-% Acrylsäureeinheiten und 30 Mol-% Vinylamin- und Amidineinheiten und einem Molekulargewicht M_w von ca. 500.000 wurden in einem Becherglas vorgelegt und anschließend mit 30 g Wasser verdünnt. Anschließend gab man 150 g einer 20 %igen Aufschlämmung von Kaolin-Clay-Mischung in Wasser zu. Während der Zugabe dieser Slurry und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiltof-Rührers bei 1000 UpM gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt. Mit Hilfe der Mikroelektrophorese wurde die Mobilität der Füllstoffteilchen bei pH 8,5 und bei pH 7 gemessen. Die elektrophoretische Mobilität nahm bei beiden pH-Einstellungen einen leicht negativen Wert an.

Füllstoff 5 (nach Beispiel 1 der JP-A 08059740)

[0073] 6 g einer 12%igen wässrigen Lösung eines amphoteren Copolymeren mit einem Gehalt an 35 Mol-% Amidineinheiten der Struktur (I), 20 Mol-% Vinylformamideinheiten, 10 Mol-% Vinylamineinheiten, 5 Mol-% Acrylsäureeinheiten und 30 Mol-% Nitrileinheiten und einer Molmasse M_w von 300.000 Dalton wurden in einem Becherglas vorgelegt und anschließend mit 30 g Wasser verdünnt. Die Grenzviskosität der Polymeren betrug 2,7 dl/g (gemessen mit einem Oswald-Viskosimeter in einer wässrigen NaCl-Lösung bei einem NaCl-Gehalt von 0,1 g/dl und einer Temperatur von 25°C. Anschließend gab man 150 g einer 20 %igen Aufschlämmung von präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) in Wasser zu. Während der Zugabe der Slurry und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiltof-Rührers bei 1000 UpM gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt. Die mit Hilfe der Mikroelektrophorese wurde die Mobilität der Füllstoffteilchen bei pH 8,5 und bei pH 7 gemessen. Die elektrophoretische Mobilität nahm bei beiden pH-Einstellungen einen leicht negativen Wert an.

Herstellung der Papierblätter vom Typ A

Beispiele 1 bis 5

[0074] Eine Mischung aus TMP (Thermo-mechanical pulp) und Holzschliff wurde im Verhältnis von 70/30 bei einer Feststoffkonzentration von 4 % im Laborpulper stippenfrei aufgeschlagen, bis ein Mahlgrad von 60 - 65 erreicht wurde. Der pH-Wert des Stoffs lag dabei im Bereich zwischen 7 und 8. Der gemahlene Stoff wurde anschließend durch Zugabe von Wasser auf eine Feststoffkonzentration von 0,35 % verdünnt.

[0075] Um das Verhalten der oben beschriebenen wässrigen Füllstoff-Slurries der vorbehandelten Füllstoffe in Kombination mit Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier zu ermitteln, legte man jeweils 500 ml der Papierstoffsuspension vor und dosierte jeweils in diese Pulpe die Slurries der vorbehandelten Füllstoffe sowie ein Vinylamineinheiten enthaltendes Polymer (Catiafast® VMP). Die Dosiermenge des Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren betrug jeweils 0,1 % Polymer, bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension. Unmittelbar danach dosierte man ein kationisches Polyacrylamid als Retentionsmittel (Polymix® KE 2020) in diese Mischung. Die Dosiermenge des Retentionsmittels betrug jeweils 0,01 % Polymer, bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension.

[0076] Die Menge an Slurry wurde mit Hilfe mehrerer Vorversuche so eingestellt, dass die Menge an vorbehandeltem Füllstoff ca. 20 % betrug.

[0077] Die Papierblätter wurden jeweils auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner nach ISO 5269/2 mit einem Blattgewicht von 80 g/m² gefertigt und anschließend 7 Minuten bei 90°C getrocknet und danach mit einem Liniendruck von 200 N/cm kalandriert.

Vergleichsbeispiele 6 bis 10

[0078] Es wurden Papierblätter analog zu den Beispielen 1 bis 5 mit den entsprechenden vorbehandelten Füllstoffen

hergestellt. Es wurde jedoch auf die Zugabe von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren verzichtet.

Vergleichsbeispiele 11 bis 14

5 **[0079]** Es wurden Papierblätter analog zu den Vergleichsbeispielen 6 bis 9 hergestellt, allerdings wurden zusätzlich die entsprechenden Füllstoffe unbehandelt, dass heißt frei von amphoteren Copolymeren, eingesetzt. Jedoch wurde die Zugabemenge der Füllstoffslurry bei der Blattbildung soweit erhöht, dass der äquivalente Füllstoffgehalt des jeweiligen Füllstofftyps aus den Beispielen 1 bis 4 erreicht wurde.

10 Prüfung der Papierblätter vom Typ A

[0080] Nach einer Lagerzeit im Klimaraum bei konstant 23°C und 50 % Luftfeuchtigkeit für 12 Stunden wurden die Trockenreißlänge der Blätter nach DIN 54540, die Weiterreißarbeit nach Brecht-Imset (DIN 53115) und die Biegesteifigkeit nach DIN 53121 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

Beispiel	Slurry mit Füllstoff	Trockenreißlänge [m]	Weiterreißarbeit [mNm/m]	Biegesteifigkeit [mN]	Füllstoffgehalt [%]
1	Füllstoff 1	2876	588	40,1	33,8
2	Füllstoff 2	2456	575	39,4	31,3
3	Füllstoff 3	2567	588	38,7	30,8
4	Füllstoff 4	3256	625	37,9	29,8
5	Füllstoff 5	2689	362	38,1	28,7
Vergleichsbeispiele					
6	Füllstoff 1	2601	544	36,5	27,1
7	Füllstoff 2	2381	556	37,9	25,9
8	Füllstoff 3	2451	588	39,3	25,7
9	Füllstoff 4	3023	575	36,3	24,2
10	Füllstoff 5	2412	625	36,1	23,6
11	PCC-Slurry (analog Füllstoff 1) ohne Vorbehandlung	1281	306	19,4	34,6
12	GCC-Slurry (analog Füllstoff 2) ohne Vorbehandlung	1198	337	20,6	32,1
13	GCC-Slurry (analog Füllstoff 3) ohne Vorbehandlung	1314	350	22,2	30,8
14	Kaolin-Clay-Slurry (analog Füllstoff 4) ohne Vorbehandlung	1368	612	17,3	31,3

Herstellung der Papierblätter vom Typ B

Beispiele 15 bis 18

- 5 **[0081]** Eine Mischung aus gebleichtem Birkensulfat und gebleichtem Kiefernulfat wurde im Verhältnis von 70/30 bei einer Feststoffkonzentration von 4 % im Laborpulper stippenfrei aufgeschlagen, bis ein Mahlgrad von 55 - 60 erreicht wurde. Dem aufgeschlagenen Stoff wurde anschließend ein optischer Aufheller (Blankophor® PSG) sowie eine kationische Stärke (HiCat® 5163 A) zugegeben. Der Aufschluß der kationischen Stärke erfolgte als 10 %ige Stärkeslurry in einem Jet-Kocher bei 130°C und 1 Minute Verweilzeit. Die Dosiermenge des optischen Aufhellers betrug 0,5 % Handelsware, bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension. Die Dosiermenge der kationischen Stärke betrug 10
10 0,5 % Stärke, bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension. Der pH-Wert des Stoffs lag dabei im Bereich zwischen 7 und 8. Der gemahlene Stoff wurde anschließend durch Zugabe von Wasser auf eine Feststoffkonzentration von 0,35 % verdünnt.
- 15 **[0082]** Um das Verhalten der oben beschriebenen wässrigen Füllstoff-Slurries der vorbehandelten Füllstoffe in Kombination mit Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier zu ermitteln, legte man jeweils 500 ml der Papierstoffsuspension vor und dosierte jeweils in diese Pulpe die Slurries der vorbehandelten Füllstoffe sowie ein Vinylamineinheiten enthaltendes Polymer (Catiofast® VFH). Die Dosiermenge des Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren betrug jeweils 0,1 % Polymer, bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension. Unmittelbar danach dosierte man ein kationisches Polyacrylamid als Retentionsmittel (Polymint® KE 2020) in diese
20 Mischung. Die Dosiermenge des Retentionsmittels betrug jeweils 0,01 % Polymer, bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension.
- [0083]** Die Menge an Slurry wurde mit Hilfe mehrerer Vorversuche so eingestellt, dass die Menge an vorbehandeltem Füllstoff ca. 16 % betrug.
- 25 **[0084]** Die Papierblätter wurden jeweils auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner nach ISO 5269/2 mit einem Blattgewicht von 80 g/m² gefertigt und anschließend 7 Minuten bei 90°C getrocknet und danach mit einem Liniendruck von 200 N/cm kalandriert.

Vergleichsbeispiele 19 bis 22

- 30 **[0085]** Es wurden Papierblätter analog zu den Beispielen 15 bis 18 mit den entsprechenden vorbehandelten Füllstoffen hergestellt. Es wurde jedoch auf die Zugabe von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren verzichtet.

Vergleichsbeispiele 23 bis 25

- 35 **[0086]** Es wurden Papierblätter analog zu den Vergleichsbeispielen 19 bis 21 hergestellt, allerdings wurden zusätzlich die entsprechenden Füllstoffe unbehandelt, dass heißt frei von amphoteren Copolymeren, eingesetzt. Jedoch wurde die Zugabemenge der Füllstoffslurry bei der Blattbildung soweit erhöht, dass der äquivalente Füllstoffgehalt des jeweiligen Füllstofftyps aus den Beispielen 15 bis 17 erreicht wurde.

40 Prüfung der Papierblätter vom Typ B

- [0087]** Nach einer Lagerzeit im Klimaraum bei konstant 23°C und 50 % Luftfeuchtigkeit für 12 Stunden wurden die innere Festigkeit nach DIN 54516 und die Trockenreißlänge der Blätter nach DIN 54540 ermittelt. Die Weiterreißarbeit wurde nach Brecht-Imset (DIN 53115) und die Biegesteifigkeit nach DIN 53121 ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle
45 2 angegeben.

50

55

Tabelle 2

Beispiel	Slurry mit Füllstoff	Innere Festigkeit [N/m]	Trocknenreißlänge [m]	Weiterreißarbeit [mNm/m]	Biegesteifigkeit [mN]	Füllstoffgehalt [%]
15	Füllstoff 1	222	4768	775	38,5	30,3
16	Füllstoff 2	203	4867	781	37,6	28,9
17	Füllstoff 3	214	4754	775	40,4	27,4
18	Füllstoff 5	165	4345	750	36,1	28,5
Vergleichsbeispiele						
19	Füllstoff 1	201	4483	750	36,1	23,9
20	Füllstoff 2	187	4536	750	37,3	21,8
21	Füllstoff 3	191	4489	775	39,8	22,7
22	Füllstoff 5	168	4291	775	34,5	22,5
23	PCC-Slurry (analog Füllstoff 1) ohne Vorbehandlung	91	2876	350	18,2	30,8
24	GCC-Slurry (analog Füllstoff 2) ohne Vorbehandlung	99	2965	350	19,1	29,5
25	GCC-Slurry (analog Füllstoff 3) ohne Vorbehandlung	103	3173	375	20,5	28,6

Herstellung der Papierblätter vom Typ C

Beispiel 26

[0088] Eine Mischung aus gebleichtem chemischen Zellstoff und Holzschliff wurde im Verhältnis von 20/80 bei einer Feststoffkonzentration von 4 % im Laborpulper stippenfrei aufgeschlagen, bis ein Mahlgrad von 55 - 60 erreicht wurde. Der pH-Wert des Stoffs lag dabei im Bereich zwischen 7 und 8. Der gemahlene Stoff wurde anschließend durch Zugabe von Wasser auf eine Feststoffkonzentration von 0,35 % verdünnt.

[0089] Anschließend legte man 500 ml der Papierstoffsuspension vor und dosierte in diese Pulpe die eine Füllstoffslurry des Füllstoffs 2. Zusätzlich dosierte man eine 20 Gew.-%ige Anschlämmung einer unbehandelten Kaolin-Clay-Mischung zu. Unmittelbar danach dosierte man ein kationisches Polyacrylamid als Retentionsmittel (Polymin® KE 2020) in diese Mischung. Die Dosiermenge des Retentionsmittels betrug 0,01 % Polymer, bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension.

[0090] Die Menge der dosierten Füllstoffslurry des Füllstoffs 2 sowie der unbehandelten Kaolin-Clay-Mischung wurde mit Hilfe mehrerer Vorversuche so eingestellt, dass die Menge an Füllstoff 2 und an unbehandeltem Kaolin-Clay ca. 20 % betrug. Der Gesamtfüllstoffgehalt lag somit bei ca. 40 %.

[0091] Die Papierblätter wurden auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner nach ISO 5269/2 mit einem Blattgewicht von 80 g/m² gefertigt und anschließend 7 Minuten bei 90°C getrocknet und danach mit einem Liniendruck von 200 N/cm kalandriert.

Vergleichsbeispiel 27

[0092] Es wurden Papierblätter analog zu Beispiel 26 hergestellt. Es wurde der entsprechende Füllstoff unbehandelt, dass heißt frei von amphoteren Copolymeren, eingesetzt. Jedoch wurde die Zugabemenge der Füllstoffslurry bei der Blattbildung soweit erhöht, dass der äquivalente Füllstoffgehalt des jeweiligen Füllstofftyps aus Beispiel 26 erreicht wurde.

Prüfung der Papierblätter vom Typ C

[0093] Nach einer Lagerzeit im Klimaraum bei konstant 23°C und 50 % Luftfeuchtigkeit für 12 Stunden wurden die Trockenreißlänge der Blätter nach DIN 54540 und der Glanz der Papierblätter nach Lehmann unter einem Winkel von 75° (DIN EN ISO 8254-2) bestimmt. Die Trockenrupffestigkeit der Papierblätter wurde mit dem ITG-Bedruckbarkeitsprüfer (ISO 3783) ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Beispiel	Slurry mit Füllstoff	Trockenreißlänge [m]	Glanz OS [%]	Glanz SS [%]	IGT
26	Füllstoff 2	2956	47,3	48,9	sehr gut
Vergleichsbeispiel					
27	GCC-Slurry (analog Füllstoff 2) ohne Vorbehandlung	2534	42,5	44,1	mittel

II. Verwendung von Füllstoff aus dem Ausschuss von gestrichenem Papier

[0094] Das in den Beispielen eingesetzte doppelseitig gestrichene holzfreie Papier mit einem Flächengewicht von 104 g/qm enthielt laut Analyse der Veraschungsdaten (500°C für 2 Stunden im Veraschungssofen) insgesamt 38,4 % Füllstoff. Nach Angaben des Papierherstellers wurde das für die Herstellung der gestrichenen Qualität verwendete Rohpapier mit einem Füllstoffgehalt von ca. 23 % (gemahlenes Calciumcarbonat, GCC) produziert. Das Strichgewicht auf jeder Seite betrug 12 g/qm. Als Streichpigment wurde präzipitiertes Calciumcarbonat verwendet.

Beispiele 28-31

Herstellung des gestrichenen Ausschusses

- 5 **[0095]** In einem 30-Liter Behälter wurden 500 g des gestrichenen Papiers mit 12 Liter Wasser für 5 Minuten aufgeweicht. Anschließend gab man 5 g einer 12%-igen wässrigen Lösung eines amphoteren Copolymeren mit einem Gehalt an 40 Mol-% Vinylformamideinheiten, 30 Mol-% Acrylsäureeinheiten und 30 Mol-% Vinylamin- und Amidineinheiten und einem Molekulargewicht M_w von ca. 500.000 zu. Danach wurde das Gemisch in einem Laborpulper (Firma Escher Wyss) für 10 Minuten stippenfrei aufgeschlagen. Der Mahlgrad der aufgeschlagenen Stoffsuspension lag anschließend bei 65 Schopper Riegler.

Herstellung der Papierblätter vom Typ D

- 15 **[0096]** Eine Mischung aus gebleichtem Birkensulfat und gebleichtem Kiefernulfat wurde im Verhältnis von 70/30 bei einer Feststoffkonzentration von 4 % im Laborpulper stippenfrei aufgeschlagen, bis ein Mahlgrad von 55 - 60 erreicht wurde. Der aufgeschlagene Stoff und der in Gegenwart des amphoteren Copolymeren aufgeschlagene gestrichene Ausschuss wurden im Verhältnis 1:1 gemischt. Dem Gesamtstoff wurde anschließend ein optischer Aufheller (Blankophor® PSG) sowie eine kationische Stärke (HiCat® 5163 A) zugegeben. Der Aufschluss der kationischen Stärke erfolgte als 10 %ige Stärkeslurry in einem Jet-Kocher bei 130°C und 1 Minute Verweilzeit. Die Dosiermenge des optischen
- 20 Aufhellers betrug 0,5 % Handelsware, bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension. Die Dosiermenge der kationischen Stärke betrug 0,5 % Stärke, bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension. Der pH-Wert des Stoffs lag dabei im Bereich zwischen 7 und 8. Der Gesamtstoff wurde anschließend durch Zugabe von Wasser auf eine Feststoffkonzentration von 0,35 % verdünnt.

- 25 **[0097]** Zur Herstellung von füllstoffhaltigem Papier legte man jeweils 500 ml der Papierstoffsuspension vor und dosierte jeweils 1,5 g (Beispiel 28), 2 g (Beispiel 29), 2,5 g (Beispiel 30) und 3 g (Beispiel 31) einer 20%-igen GCC-Slurry (Hydrocarb® 60 GU der Firma Omya) sowie jeweils 0,05 % eines Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren (Catiofast® VFH), bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension zu. Unmittelbar danach dosierte man ein kationisches Polyacrylamid als Retentionsmittel (Polymine® KE 2020) in diese Mischung. Die Dosiermenge des Retentionsmittels betrug in allen Fällen jeweils 0,01% Polymer, bezogen auf Trockengehalt der Papierstoffsuspension.

- 30 **[0098]** Die Papierblätter wurden jeweils auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner nach ISO 5269/2 mit einem Blattgewicht von 80 g/m² gefertigt und anschließend 7 Minuten bei 90°C getrocknet und danach mit einem Liniendruck von ca. 200 N/cm kalandriert.

Beispiele 32-35

35

Herstellung des gestrichenen Ausschusses

- [0099]** In einem 30-Liter Behälter wurden 500 g des gestrichenen Papiers mit 12 Liter Wasser für 5 Minuten aufgeweicht. Anschließend gab man 5 g einer 12 %-igen wässrigen Lösung eines amphoteren Copolymeren mit einem Gehalt an 40 Mol-% Vinylformamideinheiten, 30 Mol-% Acrylsäureeinheiten und 30 Mol-% Vinylamin- und Amidineinheiten und einem Molekulargewicht M_w von ca. 500.000 zu. Danach wurde das Gemisch in einem Laborpulper (Firma Escher Wyss) für 10 Minuten stippenfrei aufgeschlagen. Der Mahlgrad der aufgeschlagenen Stoffsuspension lag anschließend bei 65 Schopper Riegler.

- 45 **[0100]** 500 g des gestrichenen Papiers wurden in einem Laborpulper (Firma Escher Wyss) mit 12 Liter Wasser (Stoffdichte 4 %) für 10 Minuten stippenfrei aufgeschlagen. Der Mahlgrad der aufgeschlagenen Stoffsuspension lag bei 65 Schopper Riegler. Anschließend gab man dem aufgeschlagenen Ausschuss 5 g einer 12%-igen wässrigen Lösung eines amphoteren Copolymeren mit einem Gehalt an 40 Mol-% Vinylformamideinheiten, 30 Mol-% Acrylsäureeinheiten und 30 Mol-% Vinylamin- und Amidineinheiten mit einem Molekulargewicht M_w von ca. 500.000 zu.

- 50 Herstellung der Papierblätter vom Typ E

- [0101]** Eine Mischung aus gebleichtem Birkensulfat und gebleichtem Kiefernulfat wurde im Verhältnis von 70/30 bei einer Feststoffkonzentration von 4 % im Laborpulper stippenfrei aufgeschlagen, bis ein Mahlgrad von 55 - 60 erreicht wurde. Der aufgeschlagene Stoff und der in Gegenwart des amphoteren Copolymeren aufgeschlagene gestrichene Ausschuss wurden im Verhältnis 1:1 gemischt. Dem Gesamtstoff wurde anschließend ein optischer Aufheller (Blankophor® PSG) sowie eine kationische Stärke (HiCat® 5163 A) zugegeben. Der Aufschluss der kationischen Stärke erfolgte als 10 %ige Stärkeslurry in einem Jet-Kocher bei 130°C und 1 Minute Verweilzeit. Die Dosiermenge des optischen Aufhellers betrug 0,5 % Handelsware, bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension. Die Dosiermenge

der kationischen Stärke betrug 0,5 % Stärke, bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension. Der pH-Wert des Stoffs lag dabei im Bereich zwischen 7 und 8. Der Gesamtstoff wurde anschließend durch Zugabe von Wasser auf eine Feststoffkonzentration von 0,35 % verdünnt.

[0102] Zur Herstellung von füllstoffhaltigem Papier legte man jeweils 500 ml der Papierstoffsuspension vor und dosierte jeweils 1,5 g (Beispiel 32), 2 g (Beispiel 33), 2,5 g (Beispiel 34) und 3 g (Beispiel 35) einer 20%-igen GCC-Slurry (Hydrocarb® 60 GU der Firma Omya) sowie jeweils 0,05 % eines Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren (Catiofast® VFH), bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension zu. Unmittelbar danach dosierte man ein kationisches Polyacrylamid als Retentionsmittel (Polymin® KE 2020) in diese Mischung. Die Dosiermenge des Retentionsmittels betrug in allen Fällen jeweils 0,01% Polymer, bezogen auf Trockengehalt der Papierstoffsuspension.

[0103] Die Papierblätter wurden jeweils auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner nach ISO 5269/2 mit einem Blattgewicht von 80 g/m² gefertigt und anschließend 7 Minuten bei 90°C getrocknet und danach mit einem Liniendruck von ca. 200 N/cm kalandriert.

Vergleichsbeispiele 36-39

Herstellung des gestrichenen Ausschusses

[0104] 500 g des gestrichenen Papiers wurden in einem Laborpulper (Firma Escher Wyss) mit 12 Liter Wasser (Stoffdichte 4%) für 10 Minuten stippenfrei aufgeschlagen. Der Mahlgrad der aufgeschlagenen Stoffsuspension lag anschließend bei 65 Schopper Riegler.

Herstellung der Papierblätter vom Typ F

[0105] Eine Mischung aus gebleichtem Birkensulfat und gebleichtem Kiefernulfat wurde im Verhältnis von 70/30 bei einer Feststoffkonzentration von 4 % im Laborpulper stippenfrei aufgeschlagen, bis ein Mahlgrad von 55 - 60 erreicht wurde. Der aufgeschlagene Stoff wurde anschließend mit dem gestrichenen Ausschuss im Verhältnis 1:1 gemischt. Dem Gesamtstoff wurde anschließend ein optischer Aufheller (Blankophor® PSG) sowie eine kationische Stärke (HiCat® 5163 A) zugegeben. Der Aufschluss der kationischen Stärke erfolgte als 10 %ige Stärkeslurry in einem Jet-Kocher bei 130°C und 1 Minute Verweilzeit. Die Dosiermenge des optischen Aufhellers betrug 0,5 % Stärke, bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension. Die Dosiermenge der kationischen Stärke betrug 0,5% Stärke, bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension. Der pH-Wert des Stoffs lag dabei im Bereich zwischen 7 und 8. Der Gesamtstoff wurde anschließend durch Zugabe von Wasser auf eine Feststoffkonzentration von 0,35 % verdünnt.

[0106] Zur Herstellung von füllstoffhaltigem Papier legte man jeweils 500 ml der Papierstoffsuspension vor und dosierte in diese Pulpe jeweils 1,5 g (Vergleichsbeispiel 36), 2 g (Vergleichsbeispiel 37), 2,5 g (Vergleichsbeispiel 38) und 3 g (Vergleichsbeispiel 39) einer 20 %-igen GCC-Slurry (Hydrocarb® 60 GU der Firma Omya) sowie jeweils 0,05 % eines Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren (Catiofast® VFH), bezogen auf Trockengehalt der Papierstoffsuspension. Unmittelbar danach dosierte man ein kationisches Polyacrylamid als Retentionsmittel (Polymin® KE 2020) in diese Mischung. Die Dosiermenge des Retentionsmittels betrug in allen Fällen jeweils 0,01 % Polymer, bezogen auf Trockengehalt der Papierstoffsuspension.

[0107] Die Papierblätter wurden jeweils auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner nach ISO 5269/2 mit einem Blattgewicht von 80 g/m² gefertigt und anschließend 7 Minuten bei 90°C getrocknet und danach mit einem Liniendruck von ca. 200 N/cm kalandriert.

Prüfung der Papierblätter vom Typ D, E, F

[0108] Nach einer Lagerzeit im Klimaraum bei konstant 23°C und 50 % Luftfeuchtigkeit für 12 Stunden wurden die Trockenreißlänge der Blätter nach DIN 54540 und die innere Festigkeit nach DIN 54516 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

Beispiel	Trockenreißlänge [m]	Innere Festigkeit [N/m]	Füllstoffgehalt [%]
28	4465	143	25,4
29	4198	129	29,3
30	3867	127	31,4
31	3554	112	33,9

(fortgesetzt)

Beispiel	Trockenreißlänge [m]	Innere Festigkeit [N/m]	Füllstoffgehalt [%]
32	4312	138	26,1
33	4135	131	30,3
34	3816	116	32,6
35	3545	109	34,2
Vergleichsbeispiele			
36	3564	102	24,2
37	3421	94	26,4
38	2987	86	29,3
39	2534	73	33,1

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton in Gegenwart einer wässrigen Anschlammung von feinteilige Füllstoffe enthaltenden Komponenten, wobei die feinteiligen Füllstoffe zumindest teilweise mit wasserlöslichen amphoteren Copolymerisaten überzogen sind, **dadurch gekennzeichnet, dass** man zusätzlich zu der wässrigen Anschlammung von feinteilige Füllstoffe enthaltenden Komponenten wenigstens ein kationisches und/oder amphoter Polymer, das als Strukturelement keine Ester ungesättigter Carbonsäuren mit quaternierten Aminoalkoholen enthält, der Fasersuspension vor der Blattbildung zusetzt.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das kationische und/oder amphotere Polymere ausgewählt ist aus
 - Homo- und Copolymeren von Vinylimidazolen, Dialkylalkylaminen und Allyldialkylaminen, wobei diese Monomere in neutraler Form, als Salze von Säuren oder in quaternierter Form eingesetzt werden,
 - Homo- und Copolymeren von Estern ungesättigter Carbonsäuren mit N,N-Dialkylaminoalkoholen oder N-Alkylaminalkoholen, wobei diese Monomere in neutraler Form oder als Salze von Säuren eingesetzt werden,
 - Homo- und Copolymeren von Amiden ungesättigter Carbonsäuren mit N,N-Dialkyldiaminen oder N-Alkyldiaminen, wobei diese Monomere in neutraler Form, als Salze von Säuren oder in quaternierter Form eingesetzt werden,
 - Kondensationsprodukten aus Epichlorhydrin oder Bisepoxiden mit Dialkylaminen oder Polyamidoaminen,
 - Polyethylenimininen,
 - Pfropfprodukte von Ethylenimininen auf Amidoaminen oder Polyaminen,
 - kationischen Stärken und/oder
 - Vinylamineinheiten enthaltende Polymere.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um ein Vinylamineinheiten enthaltendes Polymer handelt.
- Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren um zu 1 bis 100 mol-% hydrolysierte Homo- und Copolymerisate von N-Vinylformamid handelt.
- Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um Homopolymerisate von N-Vinylformamid handelt.
- Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um Copolymerisate enthaltend
 - 95 bis 5 mol-% N-Vinylformamid und
 - 5 bis 95 mol-% monoethylenisch ungesättigte Monomere
 handelt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die monoethylenisch ungesättigten Monomere ausgewählt sind aus Vinylformiat, Vinylacetat, Acrylnitril, Methylacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wenigstens eine kationische und/oder amphotere Polymer unmittelbar nach der Zugabe der wässrigen Anschlammung von feinteilige Füllstoffe enthaltenden Komponenten der Fasersuspension zugesetzt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wenigstens eine kationische und/oder amphotere Polymer in einer Menge von 0,0001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension, zu der Fasersuspension zugesetzt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wasserlöslichen amphoteren Copolymerisate Amidineinheiten enthalten.

Claims

1. A process for producing paper, board or cardboard in the presence of an aqueous slurry of components comprising finely divided fillers coated at least partly with water-soluble amphoteric copolymers, which comprises adding, further to the aqueous slurry of components comprising finely divided fillers, at least one cationic and/or amphoteric polymer comprising as structural element no esters of unsaturated carboxylic acids with quaternized amino alcohols to the fiber suspension prior to sheet forming.
2. The process according to claim 1, wherein said cationic and/or amphoteric polymer is selected from
 - homo- and copolymers of vinylimidazoles, dialkylalkylamines and allyldialkylamines, these monomers being used in neutral form, as salts of acids, or in quaternized form,
 - homo- and copolymers of esters of unsaturated carboxylic acids with N,N-dialkylamino alcohols or N-alkylamine alcohols, these monomers being used in neutral form or as salts of acids,
 - homo- and copolymers of amides of unsaturated carboxylic acids with N,N-dialkyldiamines or N-alkyldiamines, these monomers being used in neutral form, as salts of acids, or in quaternized form,
 - condensation products of epichlorohydrin or bisepoxides with dialkylamines or polyamidoamines,
 - polyethyleneimines,
 - grafting products of ethyleneimines onto amidoamines or polyamines,
 - cationic starches and/or
 - polymers comprising vinylamine units.
3. The process according to either of claims 1 and 2, wherein said polymer is a polymer comprising vinylamine units.
4. The process according to claim 3, wherein said polymer comprising vinylamine units comprises N-vinylformamide homo- and copolymers hydrolyzed to the extent of 1 to 100 mol%.
5. The process according to claim 4, wherein said polymers are N-vinylformamide homopolymers.
6. The process according to claim 4, wherein said polymers are copolymers comprising
 - 95 to 5 mol% of N-vinylformamide and
 - 5 to 95 mol% of monoethylenically unsaturated monomers.
7. The process according to claim 6, wherein said monoethylenically unsaturated monomers are selected from vinyl formate, vinyl acetate, acrylonitrile, methyl acrylate, ethyl acrylate and methyl methacrylate.
8. The process according to any of claims 1 to 7, wherein said at least one cationic and/or amphoteric polymer is added to the fiber suspension immediately after the addition of the aqueous slurry of components comprising finely divided fillers.
9. The process according to any of claims 1 to 8, wherein said at least one cationic and/or amphoteric polymer is added to the fiber suspension in an amount of 0.0001% to 1% by weight, based on the solids content of the paper stock

suspension.

10. The process according to any of claims 1 to 9, wherein the water-soluble amphoteric copolymers comprise amidine units.

Revendications

1. Procédé de fabrication de papier ou de carton en présence d'une suspension aqueuse de composants contenant des charges finement divisées, les charges finement divisées étant au moins partiellement revêtues avec des copolymères amphotères solubles dans l'eau, **caractérisé en ce qu'**en plus de la suspension aqueuse de composants contenant des charges finement divisées, au moins un polymère cationique et/ou amphotère, qui ne contient pas d'esters d'acides carboxyliques insaturés avec des aminoalcools quaternisés en tant qu'élément structural, est ajouté à la suspension de fibres avant la formation de feuilles.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le polymère cationique et/ou amphotère est choisi parmi
 - les homo- et copolymères de vinylimidazoles, de diallylalkylamines et d'allyldialkylamines, ces monomères étant utilisés sous forme neutre, sous la forme de sels d'acides ou sous forme quaternisée,
 - les homo- et copolymères d'esters d'acides carboxyliques insaturés avec des N,N-dialkylaminoalcools ou des N-alkylaminoalcools, ces monomères étant utilisés sous forme neutre ou sous la forme de sels d'acides,
 - les homo- et copolymères d'amides d'acides carboxyliques insaturés avec des N,N-dialkyldiamines ou des N-alkyldiamines, ces monomères étant utilisés sous forme neutre, sous la forme de sels d'acides ou sous forme quaternisée,
 - les produits de condensation d'épichlorhydrine ou de bisépoxydes avec des dialkylamines ou des polyamidoamines,
 - les polyéthylène-imines,
 - les produits greffés d'éthylène-imines sur des amidoamines ou des polyamines,
 - les amidons cationiques et/ou
 - les polymères contenant des unités vinylamine.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'**il s'agit d'un polymère contenant des unités vinylamine.
4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** le polymère contenant des unités vinylamine consiste en des homo- et copolymères de N-vinylformamide hydrolysés à hauteur de 1 à 100 % en moles.
5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce qu'**il s'agit d'homopolymères de N-vinylformamide.
6. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce qu'**il s'agit de copolymères contenant
 - 95 à 5 % en moles de N-vinylformamide et
 - 5 à 95 % en moles de monomères monoéthyléniquement insaturés.
7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** les monomères monoéthyléniquement insaturés sont choisis parmi le formiate de vinyle, l'acétate de vinyle, l'acrylonitrile, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle et le méthacrylate de méthyle.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** ledit au moins un polymère cationique et/ou amphotère est ajouté à la suspension de fibres directement après l'ajout de la suspension aqueuse de composants contenant des charges finement divisées.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** ledit au moins un polymère cationique et/ou amphotère est ajouté à la suspension de fibres en une quantité de 0,0001 à 1 % en poids, par rapport à la teneur en matières sèches de la suspension de pâte à papier.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** les copolymères amphotères solubles dans l'eau contiennent des unités amidine.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 0186067 A [0005]
- JP 08059740 A [0006] [0046] [0056] [0057]
- US 20020088579 A [0007]
- WO 04087818 A [0008] [0046] [0056] [0057] [0068]
- DE 10334133 A1 [0009] [0046] [0056] [0057]
- US 6033524 A [0010]
- WO 9725367 A [0023]
- DE 2434816 [0024]
- US 4421602 A [0025]
- US 5334287 A [0025]
- EP 216387 A [0025]
- US 5981689 A [0025]
- WO 0063295 A [0025]
- US 6121409 A [0025]
- US 6132558 A [0025] [0032]
- WO 0027893 A [0031]
- DE 3128478 A [0032]
- US 6087448 A [0037]
- DE 10334133 [0068] [0071]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- H. FIKENTSCHER. *Cellulosechemie*, 1932, vol. 13, 48-64, 71-74 [0066]