



(11) **EP 2 443 284 B2**

(12) **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**
Nach dem Einspruchsverfahren

- (45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
18.11.2020 Patentblatt 2020/47
- (45) Hinweis auf die Patenterteilung:
17.01.2018 Patentblatt 2018/03
- (21) Anmeldenummer: **10724788.4**
- (22) Anmeldetag: **07.06.2010**
- (51) Int Cl.:
D21H 17/37 (2006.01) **D21H 17/44** (2006.01)
D21H 17/56 (2006.01) **D21H 21/18** (2006.01)
D21H 17/66 (2006.01) **D21H 17/00** (2006.01)
- (86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2010/057890
- (87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2010/145956 (23.12.2010 Gazette 2010/51)

(54) **VERFAHREN ZUR ERHÖHUNG DER TROCKENFESTIGKEIT VON PAPIER, PAPPE UND KARTON**
METHOD FOR INCREASING DRY STRENGTH OF PAPER, PAPERBOARD AND CARDBOARD
PROCÉDÉ DE FABRICATION POUR AUGMENTER LA RÉSISTANCE À SEC DE PAPIER ET DE CARTON PRÉSENTANT

- (84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK SM TR
- (30) Priorität: **16.06.2009 EP 09007861**
- (43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.04.2012 Patentblatt 2012/17
- (73) Patentinhaber: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen am Rhein (DE)
- (72) Erfinder:
 - **JEHN-RENDU, Christian**
69214 Eppelheim (DE)
 - **KRÜGER, Ellen**
67166 Otterstadt (DE)
 - **HÄHNLE, Hans-Joachim**
67435 Neustadt (DE)
 - **RÜBENACKER, Martin**
67122 Altrip (DE)
 - **SCHALL, Norbert**
67354 Römerberg (DE)
- **MÜHLENBERND, Thomas**
69126 Heidelberg (DE)
- (74) Vertreter: **LKGlobal UK Ltd.**
23 Skylines Village
London E14 9TS (GB)
- (56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 0 193 111 **WO-A1-98/06898**
WO-A1-2006/071961 **WO-A1-2007/104716**
CA-A1- 2 586 076 **JP-A- H0 593 393**
JP-A- 2000 022 092 **JP-A- 2001 279 595**
JP-A- 2003 181 466 **JP-A- 2005 226 174**
JP-A- 2005 281 922 **US-A- 6 132 558**
US-B1- 6 616 807
- **Moss, G.P. et al: "Glossary of Class Names of Organic Compounds and Reactive Intermediates based on Structure", Pure & Appl Chem, vol. 67, no. 8/9, 1995,**
- **Extract from Chemguide.co.uk**

EP 2 443 284 B2

Beschreibung

- 5 **[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch Zugabe (a) mindestens eines trivalenten Kations, (b) mindestens eines wasserlöslichen kationischen Polymeren ausgewählt aus der Gruppe der (i) Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren und (ii) Ethylenimineinheiten enthaltenden Polymeren und (c) mindestens eines wasserlöslichen amphoteren Polymeren zu einem Papierstoff, Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung und Trocknen des erhaltenen Papierproduktes, wobei das (i) Vinylamineinheiten enthaltende Polymer und das (c) mindestens eine wasserlösliche amphotere Polymer wie in den Ansprüchen 1 und 2 definiert sind.
- 10 **[0002]** Aus der Literatur sind bereits zahlreiche Papiere mit hoher Trockenfestigkeit sowie die Verfahren zu ihrer Herstellung bekannt.
- 15 **[0003]** Aus JP 54-030913 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Trockenfestigkeit bekannt, bei dem zum Papierstoff zunächst eine Aluminiumsulfatlösung zugegeben wird. Danach wird ein wasserlösliches amphoter Polymerisat zudosiert. Anschließend wird der Papierstoff auf der Papiermaschine unter Blattbildung entwässert, und die Papierprodukte getrocknet. Als amphoter Polymerisat kommen beispielsweise Copolymere von Acrylamid, Acrylsäure und Dimethylaminoethyl(meth)acrylat in Frage.
- 20 **[0004]** Aus der DE 35 06 832 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Trockenfestigkeit bekannt, bei dem man zum Papierstoff zunächst ein wasserlösliches kationisches Polymerisat und anschließend ein wasserlösliches anionisches Polymerisat zugibt. Als anionische Polymerisate kommen beispielsweise Homo- oder Copolymerisate von ethylenisch ungesättigten C₃ - C₅-Carbonsäuren in Betracht. Die Copolymerisate enthalten mindestens 35 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten C₃ - C₅-Carbonsäure (z.B. Acrylsäure) einpolymerisiert. Als kationische Polymerisate werden in den Beispielen Polyethylenimin, Polyvinylamin, Polydiallyldimethylammoniumchlorid und mit Epichlorhydrin umgesetzte Kondensationsprodukte aus Adipinsäure und Diethylentriamin beschrieben. Auch die Verwendung von partiell hydrolysierten Homo- und Copolymerisaten des N-Vinylformamids ist in Betracht gezogen worden.
- 25 **[0005]** Die JP 02-112498 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Wellpappe, wobei man Alaun, eine Polyallylamin und einen anionisches oder amphoter Polymer zu einer Fasersuspension dosiert. Die Kombination ergibt Papiere mit einer hohen Festigkeit.
- 30 **[0006]** In JP 05-272092 wird ein Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Trockenfestigkeit beschrieben, in dem man zum Papierstoff zunächst eine Aluminiumsulfatlösung zugibt, und danach ein wasserlösliches amphoter Polymerisat mit hohem Molekulargewicht zudosiert, anschließend den Papierstoff auf der Papiermaschine unter Blattbildung entwässert und die Papierprodukte trocknet. Als amphotere Polymerisate werden beispielsweise Copolymere aus Acrylamid, Acrylsäure, Dimethylaminoethyl-(meth)acrylat, (Meth)acrylamid und Natrium(meth)allylsulfonat genannt. Diese amphoter Polymerisate zeichnen sich durch sehr hoch Molekulargewichte und geringe Lösungsviskositäten aus.
- 35 **[0007]** Eine Variante des in JP 05-272092 beschriebenen Verfahrens ist in JP 08-269891 offenbart. Bei diesem Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Trockenfestigkeit wird zum Papierstoff ebenfalls zunächst eine Aluminiumsulfatlösung zugegeben, und danach ein wasserlösliches amphoter Polymerisat mit einem hohen Molekulargewicht zudosiert, anschließend wird der Papierstoff auf der Papiermaschine unter Blattbildung entwässert und die Papierprodukte getrocknet. Als amphotere Polymerisate werden beispielsweise Copolymere aus Acrylamid, Acrylsäure, Dimethylaminoethylmethacrylate, (Meth)acrylamid, Natrium(meth)allylsulfonat und einem Vernetzter wie Methylenbisacrylamide oder Triallylamin verwendet. Diese amphoter Polymerisate haben ein sehr hohes Molekulargewicht und eine gegenüber JP 05-272092 weiter reduzierte Lösungsviskosität.
- 40 **[0008]** Die EP 0 659 780 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 1 500 000 bis 10 000 000 (a) und einem gewichtsmittleren quadratischen Mittelwert-Radius von 30 bis 150 nm (b), wobei das Verhältnis $(b)/(a) \leq 0,00004$ ist, sowie deren Anwendung als Verfestigungsmittel.
- 45 **[0009]** WO 98/06898 A1 beschreibt ein Verfahren zur Papierherstellung, bei dem dem Papierstoff eine kationische Stärke oder ein kationisches Nassfestmittel und ein wasserlösliches amphoter Polymer zugesetzt wird. Dieses amphotere Polymer ist aufgebaut aus den nicht ionischen Monomeren Acrylamid und Methacrylamid, einem anionischen Monomer, einem kationischen Monomer und einem Vernetzter, wobei die Menge von anionischem und kationischem Monomer nicht mehr als 9 Gew.-% der gesamten im amphoter Polymer verwendeten Monomere ausmacht.
- 50 **[0010]** Die JP-A-1999-140787 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Wellpappe, wobei man zur Verbesserung der Festigkeitseigenschaften eines Papierprodukts zum Papierstoff 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, eines Polyvinylamins, das durch Hydrolyse von Polyvinylformamid mit einem Hydrolysegrad von 25 bis 100% zugänglich ist, in Kombination mit einem anionischen Polyacrylamid zugibt, den Papierstoff dann unter Blattbildung entwässert und das Papier trocknet.
- 55 **[0011]** Die EP 0 919 578 A1 betrifft amphotere Polymere (Typ B), die mittels einer zweistufigen Polymerisation hergestellt werden. Zunächst wird in einer ersten Stufe ein Polymer (Typ A) hergestellt durch die Copolymerisation von Methallylsulfonsäure mit anderen Vinylmonomeren, dann erfolgt in Gegenwart des Polymeren vom Typ A eine weitere Polymerisation von Vinylmonomeren zum Polymer vom Typ B, wobei die Polymere Typ A ein Molekulargewicht von 1

000 bis 5 000 000 und die Polymere Typ B ein Molekulargewicht von 100 000 bis 10 000 000 aufweisen. Weiterhin umfasst diese Schrift die Verwendung der Polymere vom Typ B als Verfestigungsmittel zur Papierherstellung sowie die damit hergestellten Papiere, wobei auch die Möglichkeit einer Kombination mit Alaun und anionischen Polyacrylamiden beschrieben wird. Schließlich wird auch die Möglichkeit der Modifikation der Polymeren vom Typ B durch einen Hofmann Abbau erwähnt.

[0012] Aus der JP 2001-279595 ist ein Papierprodukt mit verbesserten Festigkeitseigenschaften bekannt, welches durch die Dosierung einer Mischung aus einem amphoteren, kationischen oder anionischen Polymeren und einer wasserlöslichen Aluminiumlösung zu dem Faserstoff erhalten wird.

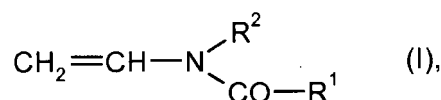
[0013] Die JP 2001-279595 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Festigkeit, wobei eine Mischung eines kationischen, anionischen oder amphoteren Polyacrylamids mit einer wasserlöslichen Aluminiumverbindung den Fasern zugesetzt wird. Danach erfolgt eine Zudosierung eines weiteren Polyacrylamids. Dadurch wird nicht nur die Festigkeit erhöht, sondern gleichzeitig auch die Entwässerung verbessert.

[0014] Aus der WO 03/052206 A1 ist ein Papierprodukt mit verbesserten Festigkeitseigenschaften bekannt, das dadurch erhältlich ist, dass man auf die Oberfläche eines Papierprodukts ein Polyvinylamin und eine polymere anionische Verbindung, die mit Polyvinylamin einen Polyelektrolytkomplex bilden kann, oder eine polymere Verbindung mit Aldehydfunktionen wie Aldehydgruppen enthaltende Polysaccharide aufbringt. Man erhält nicht nur eine Verbesserung der Trocken- und Nassfestigkeit des Papiers, sondern beobachtet auch eine Leimungswirkung der Behandlungsmittel.

[0015] In JP 2005-023434 wird ein Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Festigkeit beschrieben, welches durch die Dosierung von zwei Polymeren erhalten wird. Bei dem ersten Polymeren handelt es sich um ein verzweigtes amphoter Polyacrylamid. Als zweites Polymer kommt ein Copolymer eines kationischen Vinylmonomeren als Hauptmonomer in Betracht.

[0016] In der DE 10 2004 056 551 A1 wird ein weiteres Verfahren zur Verbesserung der Trockenfestigkeit von Papier offenbart. Bei diesem Verfahren erfolgt eine getrennte Zugabe eines Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren und einer polymeren anionischen Verbindung zu einem Papierstoff, Entwässern des Papierstoffs und Trocknen der Papierprodukte, wobei man als polymere anionische Verbindung mindestens ein Copolymerisat einsetzt, das erhältlich ist durch Copolymerisieren von

(a) mindestens eines N-Vinylcarbonsäureamids der Formel



in der R¹, R² = H oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeuten,

(b) mindestens eines Säuregruppen enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen und gegebenenfalls

(c) anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, und gegebenenfalls

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

[0017] Aus der WO 2006/075115 A1 ist die Verwendung von Hofmann-Abbauprodukten von Copolymeren des Acrylamids oder Methacrylamids in Kombination mit anionischen Polymeren mit einer anionischen Ladungsdichte von > 0.1 meq/g zur Herstellung von Papier und Karton mit einer hohen Trockenfestigkeit bekannt.

[0018] In WO 2006/120235 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung von Papieren mit einem Füllstoffgehalt von mindestens 15 Gew.-% beschrieben, bei dem Füllstoff und Fasern gemeinsam mit kationischen und anionischen Polymeren behandelt werden. Dabei erfolgt die Behandlung abwechselnd mit kationischen und anionischen Polymeren und umfasst mindestens drei Schritte.

[0019] Die WO 2006/090076 A1 betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Papier und Pappe mit hoher Trockenfestigkeit, wobei dem Papierstoff drei Komponenten zugesetzt werden:

(a) ein Polymer mit primären Aminogruppen und einer Ladungsdichte von > 1,0 meq/g,

(b) ein zweites, anderes kationisches Polymer mit einer Ladungsdichte von > 0,1 meq/g, das durch radikalische Polymerisation von kationischen Monomeren erhältlich ist, und

(c) ein anionisches Polymer mit einer Ladungsdichte von > 0,1 meq/g.

[0020] Aus EP 1 849 803 A1 ist ebenfalls ein Papieradditiv zur Festigung bekannt, dass als wasserlösliches Polymer durch Polymerisieren von (Meth)acrylamid, einer α,β-ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure oder Salzen davon, einem kationischen Monomer und einem vernetzenden Monomer erhalten wird. In einer zweiten Stufe wird mit weiterem

Persulfatkatalysator das verbliebene Restmonomer polymerisiert.

[0021] Auch wenn schon zahlreiche Verfahren in der Literatur zur Herstellung von Papieren mit hoher Trockenfestigkeit bekannt sind, besteht ein kontinuierlicher Bedarf in der Papierindustrie an neuen, alternativen Verfahren zu den bereits bekannten.

[0022] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit zur Verfügung zu stellen, bei dem die Trockenfestigkeitseigenschaften der Papierprodukte gegenüber denjenigen bekannter Produkte weiter verbessert wird, und bei dem gleichzeitig eine schnellere Entwässerung des Papierstoffs ermöglicht wird.

[0023] Die Aufgaben werden erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit, durch Zugabe

(a) mindestens eines trivalenten Kations in Form eines Salzes,

(b) mindestens eines wasserlöslichen kationischen Polymeren und (c) mindestens eines wasserlöslichen amphoteren Polymeren

zum Papierstoff, Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung und anschließende Trocknen der Papierprodukte, wobei das wasserlösliche kationische Polymere (b) ausgewählt ist aus der Gruppe der (i) Vinylamineinheiten enthaltende Polymere und (ii) Ethylenimineinheiten enthaltende Polymere, wobei das (i) Vinylamineinheiten enthaltende Polymer und das (c) mindestens eine wasserlösliche amphotere Polymer wie in den Ansprüchen 1 und 2 definiert sind.

[0024] Die genannten Komponenten des Verfestigungssystems können in jeder beliebigen Reihenfolge oder auch als Mischung von zwei oder mehr Komponenten dem Papierstoff zugesetzt werden.

[0025] Als Trivalente Kationen eignen sich in dem erfindungsgemäßen Verfahren prinzipiell alle dreiwertigen Metall- oder Halbmetallkationen. Bevorzugte Metallkationen sind Al^{3+} , Zr^{3+} und Fe^{3+} . Ganz besonders bevorzugt ist Al^{3+} .

[0026] Die Metall- und Halbmetallkationen werden in Form ihrer Salze eingesetzt. Im Falle von Al^{3+} kann dieses beispielsweise in Form von Aluminiumsulfat, Polyaluminiumchlorid oder Aluminiumlactat eingesetzt werden.

[0027] Selbstverständlich können auch beliebige Mischungen der genannten dreiwertigen Metallkationen eingesetzt werden, bevorzugt wird jedoch nur ein dreiwertiges Metallkation in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt. Darüber hinaus können von diesem Metallkation unterschiedliche Salze in beliebigen Mischungen eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein dreiwertiges Metallkation in einer der beschriebenen Salzformen verwendet.

[0028] Die trivalenten Kationen werden üblicherweise in Mengen zwischen 3 und 100 Mol pro t trockenes Papier dem Papierstoff zugesetzt, bevorzugt im Bereich von 10 bis 30 Mol pro t trockenes Papier.

[0029] Das wasserlösliche kationische Polymere (b) ist ausgewählt aus der Gruppe der (i) Vinylamineinheiten enthaltende Polymere und (ii) Ethylenimineinheiten enthaltende Polymere.

[0030] Die kationischen Polymere (b) sind wasserlöslich. Die Löslichkeit in Wasser unter Normalbedingungen (20 °C, 1013 mbar) und pH 7,0 beträgt beispielsweise mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%.

[0031] Die Ladungsdichte der kationischen Polymeren (ohne Gegenion) beträgt beispielsweise mindestens 1,0 meq/g und liegt vorzugsweise im Bereich von 4 bis 10 meq/g.

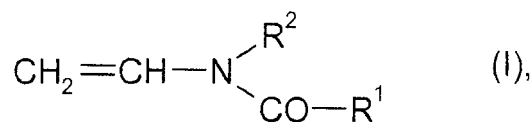
[0032] Die wasserlöslichen kationischen Polymere (b) weisen üblicherweise mittlere Molekulargewichte im Bereich von 10 000 bis 10 000 000 Dalton, bevorzugt im Bereich von 20 000 bis 5 000 000 Dalton, besonders bevorzugt im Bereich von 40 000 bis 3 000 000 Dalton auf.

[0033] Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate (i) sind bekannt, vgl. die zum Stand der Technik genannte DE 35 06 832 A1 und DE 10 2004 056 551 A1.

[0034] Vorzugsweise setzt man als (i) Vinylamineinheiten enthaltende Polymere die Reaktionsprodukte ein, die durch Polymerisieren von N-Vinylformamid und anschließende Abspaltung von Formylgruppen aus den in das Polymerisat einpolymerisierten Vinylformamideinheiten unter Bildung von Aminogruppen erhältlich sind.

[0035] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung sind die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate amphoter, wenn sie eine kationische Gesamtladung aufweisen. Der Gehalt an kationischen Gruppen im Polymeren soll dabei mindestens 5 Mol-%, vorzugsweise mindestens 10 Mol-% über dem Gehalt an anionischen Gruppen liegen. Solche Polymere sind erhältlich durch Polymerisieren von

(1.) mindestens eines Monomeren der Formel



in der R¹, R² = H oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeuten,

(2.1) mindestens jeweils eines eine Säurefunktion tragenden Monomeren ausgewählt aus monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Phosphonsäuren und monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen im Molekül und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen,

(2.2) gegebenenfalls mindestens eines anderen neutralen und/oder eines kationischen Monomeren und

(3.) gegebenenfalls mindestens eines vernetzend wirkenden Monomeren mit mindestens zwei Doppelbindungen im Molekül

und anschließende teilweise oder vollständige Abspaltung der Gruppen -CO-R¹ aus den in das Polymerisat einpolymerisierten Einheiten der Monomeren (I) unter Bildung von Aminogruppen, wobei der Gehalt an Aminogruppen im Copolymerisat mindestens 5 Mol-% über dem Gehalt an einpolymerisierten Säuregruppen der Monomere (2.1) beträgt.

[0036] Von Interesse sind außerdem amphotere Vinylamineinheiten enthaltende Polymere, die eine kationische Gesamtladung tragen und die beispielsweise durch Copolymerisieren von

(1.) N-Vinylformamid,

(2.1) Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen und

(2.2) gegebenenfalls Acrylnitril und/oder Methacrylnitril

und anschließende teilweise oder vollständige Abspaltung von Formylgruppen aus dem in das Polymerisat einpolymerisierten N-Vinylformamid unter Bildung von Aminogruppen erhältlich sind, wobei der Gehalt an Aminogruppen im Copolymerisat mindestens 5 Mol-% über dem Gehalt an einpolymerisierten Säuregruppen der Monomere (2.1) beträgt.

[0037] Beispiele für Monomere der Formel (I) sind N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinylpropionamid und N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinylbutyramid. Die Monomeren der Gruppe (a) können allein oder in Mischung bei der Copolymerisation mit den Monomeren der anderen Gruppen eingesetzt werden. Bevorzugt eingesetztes Monomer dieser Gruppe ist N-Vinylformamid.

[0038] Diese Polymere können gegebenenfalls modifiziert sein, indem die N-Vinylcarbonsäureamide (1.) zusammen mit (2.) mindestens einem anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren copolymerisiert und die Copolymerisate anschließend unter Bildung von Aminogruppen hydrolysiert werden. Falls bei der Copolymerisation anionische Monomere eingesetzt werden, so wird die Hydrolyse der einpolymerisierten Vinylcarbonsäureamideinheiten so weit geführt, dass der molare Überschuss an Amineinheiten gegenüber den anionischen Einheiten im Polymerisat mindestens 5 Mol-% beträgt.

[0039] Beispiele für Monomere der Gruppe (2.) sind Ester von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit C₁-C₃₀-Alkanolen, C₂-C₃₀-Alkandiolen und C₂-C₃₀-Aminoalkoholen, Amide von α,β -ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivate, Nitrile von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, Ester von Vinylalkohol und Allylalkohol mit C₁-C₃₀-Monocarbonsäuren, N-Vinylactame, stickstoffhaltige Heterocyclen mit α,β -ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, Vinylaromaten, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, C₂-C₈-Monoolefine und Mischungen davon.

[0040] Geeignete Vertreter sind z.B. Methyl(meth)acrylat (worin (Meth)acrylat im Sinne der vorliegenden Erfindung sowohl Acrylat als auch Methacrylat bedeutet), Methylethacrylat, Ethyl(meth)acrylat, Ethylethacrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butylethacrylat, n-Octyl(meth)acrylat, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat und Mischungen davon.

[0041] Geeignete zusätzliche Monomere der Gruppe (2.) sind weiterhin die Ester von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen, vorzugsweise C₂-C₁₂-Aminoalkoholen. Diese können am Aminstickstoff C₁-C₈-monoalkyliert oder-dialkyliert sein. Als Säurekomponente dieser Ester eignen sich z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid, Monobutylmaleat und Gemische davon. Bevorzugt werden Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Gemische eingesetzt. Dazu zählen beispielsweise N-Methylaminomethyl(meth)acrylat, N-Methylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminopropyl(meth)acrylat und N,N-Dimethylaminocyclohexyl(meth)acrylat.

[0042] Weiterhin sind als Monomere der Gruppe (2.) geeignet 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethylethacrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 6-Hydroxyhexyl(meth)acrylat und Mischungen davon.

[0043] Geeignete zusätzliche Monomere der Gruppe (2.) sind weiterhin Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, n-Propyl(meth)acrylamid, N-(n-Butyl)(meth)acrylamid, tert.-Butyl(meth)acrylamid, n-Octyl(meth)acrylamid, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylamid, Ethylhexyl(meth)acrylamid und

Mischungen davon.

[0044] Darüber hinaus sind als weitere Monomere der Gruppe (2.) N-[2-(Dimethylamino)ethyl]acrylamid, N-[2-(Dimethylamino)ethyl]methacrylamid, N-[3-(Dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(Dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-[4-(Dimethylamino)butyl]acrylamid, N-[4-(Dimethylamino)butyl]methacrylamid, N-[2-(Diethylamino)ethyl]acrylamid, N-[2-(Diethylamino)ethyl]methacrylamid und Mischungen davon geeignet.

[0045] Weitere Beispiele für Monomere der Gruppe (2.) sind Nitrile von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren wie beispielsweise Acrylnitril und Methacrylnitril. Die Anwesenheit von Einheiten dieser Monomeren im Copolymerisat führt während bzw. nach der Hydrolyse zu Produkten, die Amidineinheiten aufweisen, vgl. z.B. EP 0 528 409 A1 oder DE 43 28 975 A1. Bei der Hydrolyse von N-Vinylcarbonsäureamidpolymeren entstehen nämlich in einer sekundären Reaktion Amidineinheiten, indem Vinylamineinheiten mit einer benachbarten Vinylformamideinheit oder sofern eine Nitrilgruppe als benachbarte Gruppe im Polymerisat vorhanden ist - damit reagieren. Im Folgenden bedeutet die Angabe von Vinylamineinheiten in den amphoteren Copolymerisaten oder in nicht modifizierten Homo- bzw. Copolymerisaten immer die Summe aus Vinylamin- und Amidineinheiten.

[0046] Geeignete Monomere der Gruppe (2.) sind weiterhin N-Vinylactame und deren Derivate, die z.B. einen oder mehrere C₁-C₆-Alkylsubstituenten (wie oben definiert) aufweisen können. Dazu zählen N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-5-methyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-5-ethyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-6-methyl-2-piperidon, N-Vinyl-6-ethyl-2-piperidon, N-Vinyl-7-methyl-2-caprolactam, N-Vinyl-7-ethyl-2-caprolactam und deren Mischungen.

[0047] Weiterhin sind als Monomere der Gruppe (2.) N-Vinylimidazole und Alkylvinylimidazole geeignet, insbesondere Methylvinylimidazole wie beispielsweise 1-Vinyl-2-methylimidazol, 3-VinylimidazolN-oxid, 2- und 4-Vinylpyridin-N-oxide sowie betainische Derivate und Quaternisierungsprodukte dieser Monomere sowie Ethylen, Propylen, Isobutylen, Butadien, Styrol, α -Methylstyrol, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid und Mischungen davon.

[0048] Die zuvor genannten Monomeren können einzeln oder in Form von beliebigen Mischungen eingesetzt werden. Typischerweise werden sie in Mengen von 1 bis 90 Mol%, bevorzugt 10 bis 80 Mol% und besonders bevorzugt 10 bis 60 Mol% eingesetzt.

[0049] Zur Herstellung von amphoteren Copolymerisaten kommen als andere monoethylenisch ungesättigte Monomere der Gruppe (2.) auch anionische Monomere in Betracht, die oben als Monomere (2.1) bezeichnet sind. Sie können gegebenenfalls mit den oben beschriebenen neutralen und/oder kationischen Monomeren (2.2) copolymerisiert werden. Die Menge an anionischen Monomeren (2.1) beträgt jedoch höchstens 45 Mol-%, damit das entstehende amphotere Copolymerisat insgesamt eine kationische Ladung aufweist.

[0050] Beispiele für anionische Monomere der Gruppe (2.1) sind ethylenisch ungesättigte C₃-bis C₈-Carbonsäuren wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Allylessigsäure, Vynlessigsäure und Crotonsäure. Als Monomere dieser Gruppe eignen sich außerdem Sulfongruppen enthaltende Monomere wie Vinylsulfonsäure, Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und Styrolsulfonsäure sowie Phosphongruppen enthaltende Monomere wie Vinylphosphonsäure. Die Monomeren dieser Gruppe können allein oder in Mischung miteinander, in teilweise oder in vollständig neutralisierter Form bei der Copolymerisation eingesetzt werden. Zur Neutralisation verwendet man beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallbasen, Ammoniak, Amine und/oder Alkanolamine. Beispiele hierfür sind Natronlauge, Kalilauge, Soda, Pottasche, Natriumhydrogencarbonat, Magnesiumoxid, Calciumhydroxid, Calciumoxid, Triethanolamin, Ethanolamin, Morpholin, Diethylentriamin oder Tetraethylenpentin.

[0051] Eine weitere Modifizierung der Copolymerisate ist dadurch möglich, dass man bei der Copolymerisation Monomere der Gruppe (3.) einsetzt, die mindestens zwei Doppelbindungen im Molekül enthalten, z.B. Triallylamin, Methylbisacrylamid, Glykoldiacrylat, Glykoldimethacrylat, Glycerintriacrylat, Pentaerythrittriallylether, mindestens zweifach mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure veresterte Polyalkylenglykole oder Polyole wie Pentaerythrit, Sobit oder Glukose. Es handelt sich dabei um sogenannte Vernetzer. Falls mindestens ein Monomer der vorstehenden Gruppe bei der Polymerisation eingesetzt wird, so betragen die angewendeten Mengen bis zu 2 Mol-%, z.B. 0,001 bis 1 Mol-%.

[0052] Weiterhin kann es zur Modifizierung der Polymeren sinnvoll sein, den Einsatz vorstehender Vernetzer mit dem Zusatz von Reglern zu kombinieren. Eingesetzt werden typischerweise 0,001 bis 5 Mol-%. Anwendung finden können alle literaturbekannten Regler, z.B. Schwefelverbindungen wie Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglycolat, Thioglycolsäure und Dodecylmercaptan sowie Natriumhypophosphit, Ameisensäure oder Tribromchlormethan sowie Terpinolen.

[0053] Zu den Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren (i) gehören auch hydrolysierte Pfropfpolymerisate von beispielsweise N-Vinylformamid auf Polyalkylenglykolen, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylformamiden, Polysacchariden wie Stärke, Oligosacchariden oder Monosacchariden. Die Pfropfpolymerisate sind dadurch erhältlich, dass man beispielsweise N-Vinylformamid in wässrigem Medium in Gegenwart mindestens einer der genannten Pfropfundlagen gegebenenfalls zusammen mit copolymerisierbaren anderen Monomeren radikalisch polymerisiert und die aufgepfropften Vinylformamideinheiten anschließend in bekannter Weise zu Vinylamineinheiten hydrolysiert.

[0054] Die Hydrolyse der zuvor beschriebenen Copolymerisate kann in Gegenwart von Säuren oder Basen oder auch enzymatisch durchgeführt werden. Bei der Hydrolyse mit Säuren liegen die aus den Vinylcarbonsäureamideinheiten

entstehenden Vinylamingruppen in Salzform vor. Die Hydrolyse von Vinylcarbonsäureamidcopolymerisaten ist in der EP 0 438 744 A1, Seite 8, Zeile 20 bis Seite 10, Zeile 3, ausführlich beschrieben. Die dort gemachten Ausführungen gelten entsprechend für die Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Vinylamineinheiten enthaltenden rein kationischen und/oder amphoteren Polymeren mit einer kationischen Gesamtladung.

[0055] Die Herstellung der oben beschriebenen Vinylamineinheiten enthaltenden Homo- und Copolymerisate (i) kann durch Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation erfolgen. Bevorzugt ist die Lösungspolymerisation in wässrigen Medien. Geeignete wässrige Medien sind Wasser und Gemische aus Wasser und mindestens einem wassermischbaren Lösungsmittel, z.B. einem Alkohol, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol oder Isopropanol.

[0056] Zu den Ethylenimineinheiten enthaltenden Polymeren (ii) gehören alle Polymere, die durch Polymerisation von Ethylenimin in Gegenwart von Säuren, Lewisäuren oder Halogenalkanen erhältlich sind wie Homopolymerisate des Ethylenimins oder Pfropfpolymerisate von Ethylenimin, vgl. US 2, 182, 306 oder US 3,203,910. Diese Polymeren können gegebenenfalls nachträglich einer Vernetzung unterworfen werden. Als Vernetzer kommen z.B. alle multifunktionellen Verbindungen in Betracht, die gegenüber primären Aminogruppen reaktive Gruppen enthalten z.B. multifunktionelle Epoxide wie Bisglycidylether von Oligo- oder Polyethylenoxiden oder anderen multifunktionellen Alkoholen wie Glycerin oder Zuckern, multifunktionelle Carbonsäureester, multifunktionelle Isocyanate, multifunktionelle Acrylsäure- oder Methacrylsäureester, multifunktionelle Acrylsäure- oder Methacrylsäureamide, Epichlorhydrin, multifunktionelle Säurehalogenide, multifunktionelle Nitrile, α , ω -Chlorhydrinether von Oligo- oder Polyethylenoxiden oder von anderen multifunktionellen Alkoholen wie Glycerin oder Zuckern, Divinylsulfon, Maleinsäureanhydrid oder ω -Halogen-carbonsäurechloride, multifunktionelle Halogenalkane insbesondere α , ω -Dichloralkane. Weitere Vernetzer sind in WO 97/25367 A1, Seiten 8 bis 16 beschrieben.

[0057] Ethylenimineinheiten enthaltende Polymere sind beispielsweise aus EP 0 411 400 A1, DE 24 34 816 A1 und US 4,066,494 bekannt.

[0058] Als (ii) Ethylenimineinheiten enthaltende Polymere verwendet man z.B. bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mindestens ein wasserlösliches kationisches Polymer aus der Gruppe der

- Homopolymerisate des Ethylenimins,
- mit mindestens bifunktionellen Vernetzern umgesetzten Polyethylenimine,
- mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine, die mit mindestens bifunktionellen Vernetzern umgesetzt sind,
- Umsetzungsprodukte von Polyethylenimininen mit einbasischen Carbonsäuren zu amidierten Polyethylenimininen,
- Michaeladditionsprodukte von Polyethylenimininen an ethylenisch ungesättigte Säuren, Salze, Ester, Amide oder Nitrile von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren,
- phosphonomethylierten Polyethylenimine,
- carboxylierten Polyethylenimine und
- alkoxylierten Polyethylenimine.

[0059] Polymere, die dadurch erhalten werden, dass man zunächst mindestens eine Polycarbonsäure mit mindestens einem Polyamin zu Polyamidoamine kondensiert, dann mit Ethylenimin pfropft und die Umsetzungsprodukte anschließend mit einer der oben genannten Verbindungen vernetzt, gehören zu den bevorzugt in Betracht kommenden Ethylenimineinheiten enthaltenden Verbindungen. Ein Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen ist beispielsweise in DE 24 34 816 A1 beschrieben, wobei α , ω -Chlorhydrinether von Oligo- oder Polyethylenoxiden als Vernetzer Anwendung finden.

[0060] Besonders bevorzugt sind Produkte der beiden vorstehenden Typen, die einer Ultrafiltration unterzogen und so in ihrer Molekulargewichtsverteilung optimiert wurden. Solche ultrafiltrierten Produkte werden ausführlich in WO 00/67884 A1 und WO 97/25367 A1 beschrieben. Auf diese Publikationen und die darin enthaltende Offenbarung wird an dieser Stelle ausdrücklich Bezug genommen.

[0061] Umsetzungsprodukte von Polyethylenimininen mit einbasischen Carbonsäuren zu amidierten Polyethylenimininen sind aus der WO 94/12560 A1 bekannt. Michaeladditionsprodukte von Polyethylenimininen an ethylenisch ungesättigten Säuren, Salzen, Estern, Amidinen oder Nitrilen von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren sind Gegenstand der WO 94/14873 A1. Phosphonomethylierte Polyethylenimine werden ausführlich in der WO 97/25367 A1 beschrieben. Carboxylierten Polyethylenimine sind beispielsweise mit Hilfe einer Streckersynthese durch Umsetzung von Polyethylenimininen mit Formaldehyd und Ammoniak/Cyanwasserstoff und Hydrolyse der Umsetzungsprodukte erhältlich. Alkoxylierte Polyethylenimine sind durch Umsetzung von Polyethylenimininen mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid und/oder Propylenoxid herstellbar.

[0062] In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann als wasserlösliches kationisches Polymer (b) die (i) Vinylamineinheiten enthaltenden Polymere oder (ii) Ethylenimineinheiten enthaltenden Polymere jeweils allein eingesetzt werden. Selbstverständlich können auch beliebige Mischung aus (i) Vinylamineinheiten enthaltendem Polymer und (ii) Ethylenimineinheiten enthaltendem Polymer eingesetzt werden. In einer solchen Mischung beträgt das Gewichtsverhältnis von (i) Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren zu (ii) Ethylenimineinheiten enthaltenden Polymeren beispielsweise

EP 2 443 284 B2

10:1 bis 1:10, vorzugsweise im Bereich von 5:1 bis 1:5, und besonders bevorzugt im Bereich von 2:1 bis 1:2.

[0063] Das mindestens eine wasserlösliche kationische Polymere (b) wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Papier beispielsweise in einer Menge von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,03 bis 1,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf trockenen Papierstoff, eingesetzt.

[0064] Die amphoteren Polymere (c) sind wasserlöslich. Die Löslichkeit in Wasser unter Normalbedingungen (20 °C, 1013 mbar) und pH 7,0 beträgt beispielsweise mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%.

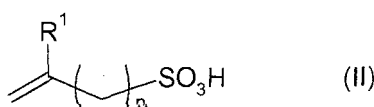
[0065] Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren wasserlöslichen amphoteren Polymere (c) sind aus mindestens drei Struktureinheiten aufgebaut:

(A) Struktureinheiten, die eine permanent kationische oder eine in wässrigen Medium protonierbare Gruppe tragen,

(B) Struktureinheiten, die eine in wässrigem Medium deprotonierbare Gruppe tragen, und

(C) nichtionische Struktureinheiten,

wobei man als Monomere, deren Polymere Struktureinheiten (B) enthalten, Monomere der Formel (II) sowie deren Salze.



wobei R¹ = H oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe und

n eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 8ist,

verwendet.

[0066] Darüber hinaus können die wasserlöslichen amphoteren Polymere (c) noch Vernetzer und/oder Regler enthalten. Bei derartigen Vernetzern und Reglern handelt es sich ebenfalls um diejenigen, die bereits bei den wasserlöslichen kationischen Polymeren (b) Anwendung finden.

[0067] Beispiele für Monomere, deren Polymere Struktureinheiten (A) enthalten, sind Ester von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit C₂-C₃₀-Aminoalkoholen, Amide von α,β -ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivate, stickstoffhaltige Heterocyclen mit α,β -ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen und Mischungen davon.

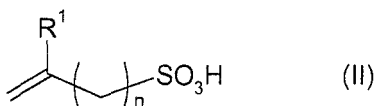
[0068] Geeignete Monomere dieser Gruppe sind die Ester von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen, vorzugsweise C₂-C₁₂-Aminoalkoholen. Diese können am Aminstickstoff C₁-C₈-monoalkyliert oder-dialkyliert sein. Als Säurekomponente dieser Ester eignen sich z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid, Monobutylmaleat und Gemische davon. Bevorzugt werden Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Gemische eingesetzt. Dazu zählen beispielsweise N-Methylaminomethyl(meth)acrylat, N-Methylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminopropyl(meth)acrylat und N,N-Dimethylaminocyclohexyl(meth)acrylat.

[0069] Darüber hinaus sind als weitere Monomere dieser Gruppe N-[2-(Dimethylamino)ethyl]acrylamid, N-[2-(Dimethylamino)ethyl]methacrylamid, N-[3-(Dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(Dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-[4-(Dimethylamino)butyl]acrylamid, N-[4-(Dimethylamino)butyl]methacrylamid, N-[2-(Diethylamino)ethyl]acrylamid, N-[2-(Diethylamino)ethyl]methacrylamid und Mischungen davon geeignet.

[0070] Weiterhin sind als Monomere N-Vinylimidazole und Alkylvinylimidazole geeignet, insbesondere Methylvinylimidazole wie beispielsweise 1-Vinyl-2-methylimidazol, 3-Vinylimidazol-N-oxid, 2- und 4-Vinylpyridin-N-oxide sowie betainische Derivate und Quaternisierungsprodukte dieser Monomere und Mischungen davon.

[0071] Von den zuvor genannten Monomeren eignen sich ebenfalls die jeweiligen quartären Verbindungen. Die quartären Verbindungen der Monomere werden erhalten, indem man die Monomere mit bekannten Quaternisierungsmitteln umsetzt, z.B. mit Methylchlorid, Benzylchlorid, Ethylchlorid, Butylbromid, Dimethylsulfat und Diethylsulfat oder Alkyleperoxiden.

[0072] Monomere, deren Polymere Struktureinheiten (B) enthalten, sind solche der Formel (II) sowie deren Salze



5

worin

wobei $\text{R}^1 = \text{H}$ oder eine $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylgruppe und

10

n eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 8 ist,

bedeuten,

bevorzugt.

15

[0073] Die Monomeren dieser Gruppe können allein oder in Mischung miteinander, in teilweise oder in vollständig neutralisierter Form bei der Copolymerisation eingesetzt werden. Zur Neutralisation verwendet man beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallbasen, Ammoniak, Amine und/oder Alkanolamine. Beispiele hierfür sind Natronlauge, Kalilauge, Soda, Pottasche, Natriumhydrogencarbonat, Magnesiumoxid, Calciumhydroxid, Calciumoxid, Triethanolamin, Ethanolamin, Morpholin, Diethylentriamin oder Tetraethylenpentamin.

20

[0074] Monomere, deren Polymere Struktureinheiten (C) enthalten, sind Monomere der Formel (I), Ester von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Alkanolen und $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ -Alkandiolen, (Meth)acrylamide, Nitrile von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, Ester von Vinylalkohol und Allylalkohol mit $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Monocarbonsäuren, N-Vinylactame und Mischungen davon.

25

[0075] Monomere der Formel (I) sind beispielsweise N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinylpropionamid und N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinylbutyramid. Diese Monomere können allein oder in Mischung bei der Copolymerisation mit den Monomeren der anderen Gruppen eingesetzt werden. Bevorzugt eingesetztes Monomer dieser Gruppe ist N-Vinylformamid.

30

[0076] Geeignete Vertreter dieser Monomerguppe sind z.B. Methyl(meth)acrylat, Methylethacrylat, Ethyl(meth)acrylat, Ethylethacrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butylethacrylat, n-Octyl(meth)acrylat, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat und Mischungen davon.

[0077] Weiterhin sind als Monomere dieser Gruppe geeignet 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethylethacrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 6-Hydroxyhexyl(meth)acrylat und Mischungen davon.

35

[0078] Geeignete zusätzliche Monomere sind weiterhin Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, n-Propyl(meth)acrylamid, N-(n-Butyl)(meth)acrylamid, tert.-Butyl(meth)acrylamid, n-Octyl(meth)acrylamid, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylamid, Ethylhexyl(meth)acrylamid und Mischungen davon.

[0079] Darüber hinaus eignen sich Nitrile von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren wie beispielsweise Acrylnitril und Methacrylnitril.

40

[0080] Geeignete Monomere dieser Gruppe sind weiterhin N-Vinylactame und deren Derivate, die z.B. einen oder mehrere $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylsubstituenten (wie oben definiert) aufweisen können. Dazu zählen N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-5-methyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-5-ethyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-6-methyl-2-piperidon, N-Vinyl-6-ethyl-2-piperidon, N-Vinyl-7-methyl-2-caprolactam, N-Vinyl-7-ethyl-2-caprolactam und deren Mischungen.

[0081] Üblicherweise beträgt der Anteil an Monomeren, deren Polymere die Struktureinheiten (C) enthalten, im wasserlöslichen amphoteren Polymeren mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, die zur Herstellung des wasserlöslichen Polymeren (c) eingesetzt werden. Bevorzugt beträgt der Anteil an Monomeren, deren Polymere die Struktureinheiten (C) enthalten, mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 75 Gew.-% und insbesondere bevorzugt mindestens 85 Gew.-%, jedoch nicht mehr als 98 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, die zur Herstellung des wasserlöslichen Polymeren (c) eingesetzt werden.

45

[0082] Das molare Verhältnis der Monomeren, deren Polymere die Struktureinheiten (A) enthalten, zu denjenigen, deren Polymere die Struktureinheiten (B) enthalten, liegt üblicherweise im Bereich von 5:1 bis 1:5, bevorzugt 2:1 bis 1:2 und beträgt besonders bevorzugt 1:1.

[0083] Derartige wasserlösliche amphotere Polymere (c) sind in der Literatur bekannt, ebenso wie ihre Herstellung. Beispielsweise können die amphoteren Polymere durch radikalische Polymerisation der zuvor genannten Monomere in Lösung, als Gel-Polymerisation, Fällungspolymerisation, Wasser-in-Wasser-Polymerisation, Wasser-in-Öl-Polymerisation oder durch Sprühpolymerisation hergestellt werden.

50

[0084] Die Herstellung wird unter anderem in JP 54-030913 beschrieben, auf deren Offenbarung an dieser Stelle ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0085] In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt als wasserlösliche amphotere Polymere (c) solche eingesetzt, wie in EP 0 659 780 A1, EP 0 919 578 A1, EP 1 849 803 A1, JP 08-269891, JP 2005-023434 und JP 2001-1279595 offenbart.

[0086] Das mindestens eine wasserlösliche amphotere Polymere (c) wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Papier beispielsweise in einer Menge von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,03 bis 1,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf trockenen Papierstoff, eingesetzt.

[0087] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die nach dem zuvor beschriebenen Verfahren hergestellten Papiere, sowie Pappe und Karton.

[0088] Für die Papierherstellung kommen als Faserstoffe zur Herstellung der Pulpen 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 Zellstoff kommen beispielsweise Sulfat-, Sulfit- und Natronzellstoffe in Betracht. Beispielsweise verwendet man ungebleichten Zellstoff, der auch als ungebleichter Kraftzellstoff bezeichnet wird. Geeignete Einjahrespflanzen zur Herstellung von Papierstoffen sind beispielsweise Reis, Weizen, Zuckerrohr und Kenaf.

[0089] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für die Herstellung von trockenfest ausgerüsteten Papieren aus Altpapier (umfassend deinktem Altpapier), das entweder allein oder in Mischung mit anderen Faserstoffen eingesetzt wird. Man kann auch von Fasermischungen aus einem Primärstoff und zurückgeführtem gestrichenem Ausschuss ausgehen, z.B. gebleichtes Kiefernulfat in Mischung mit zurückgeführtem gestrichenem Ausschuss. Das erfindungsgemäße Verfahren ist für die Herstellung von Papier, Pappe und Karton aus Altpapier und in speziellen Fällen auch aus deinktem Altpapier von technischem Interesse, weil es die Festigkeitseigenschaften der zurückgeführten Fasern deutlich erhöht. Es hat besondere Bedeutung für die Verbesserung von Festigkeitseigenschaften von graphischen Papieren und von Verpackungspapieren.

[0090] Der pH-Wert der Stoffsuspension liegt beispielsweise in dem Bereich von 4,5 bis 8, meistens bei 6 bis 7,5. Zur Einstellung des pH-Wertes kann man beispielsweise eine Säure wie Schwefelsäure oder Aluminiumsulfat verwenden.

[0091] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten (a), (b) und (c) beliebig, wobei die Komponenten einzeln oder in jeder Mischung zur Fasersuspension zugegeben werden können. Beispielsweise werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren zunächst die kationischen Komponenten, nämlich die (a) trivalenten Kationen in Form eines Salzes und (b) wasserlöslichen kationischen Polymere, zum Papierstoff dosiert. Die Zugabe der kationischen Komponenten (a) und (b) kann dabei getrennt oder in Mischung zum Dickstoff (Faserkonzentration > 15 g/l, z.B. in dem Bereich von 25 bis 40 g/l bis zu 60 g/l) oder vorzugsweise in den Dünnstoff (Faserkonzentration < 15 g/l, z.B. in dem Bereich von 5 bis 12 g/l) erfolgen. Die Zugabestelle liegt vorzugsweise vor den Sieben, sie kann jedoch auch zwischen einer Scherstufe und einem screen oder danach liegen. Die Dosierung der kationischen Komponenten (a) und (b) zum Papierstoff kann wie zuvor beschreiben nacheinander, gleichzeitig oder auch als Mischung von (a) und (b) erfolgen. Wird im Falle der wasserlöslichen Komponente (b) eine Mischung aus (i) Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren und (ii) Ethylenimineinheiten enthaltenden Polymeren eingesetzt, so ist ebenfalls möglich, diese nacheinander, gleichzeitig oder als Mischung von (i) und (ii) zu dosieren.

[0092] Das wasserlösliche amphotere Polymere (c) wird meistens erst nach der Zugabe der kationischen Komponenten (a) und (b) zum Papierstoff zugegeben, kann aber auch gleichzeitig und auch in Mischung mit (a) und (b) zum Papierstoff zugegeben werden.

[0093] Weiterhin ist es auch möglich, zuerst das wasserlösliche amphotere Polymere (c) und nachfolgend die kationischen Komponenten (a) und (b) zuzugeben oder zunächst eine der kationischen Komponenten (a) oder (b) zum Papierstoff zu dosieren, dann das wasserlösliche amphotere Polymere (c) und anschließend die andere kationische Komponente (a) oder (b) zuzugeben.

[0094] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bevorzugt zunächst das (a) trivalente Kation in Form eines Salzes zugegeben, danach das (b) wasserlösliche kationische Polymere und anschließend das (c) wasserlösliche amphotere Polymere.

[0095] In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt zunächst die Zugabe des (a) trivalenten Kations in Form eines Salzes, danach des (c) wasserlöslichen amphotere Polymeren und abschließend des (b) wasserlöslichen kationischen Polymeren.

[0096] In einer dritten, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform erfolgt zuerst die Zugabe einer Mischung des (a) trivalenten Kations in Form eines Salzes und des (c) wasserlöslichen amphoteren Polymeren zum Papierstoff. Anschließend wird das (b) wasserlösliche kationische Polymere zudosiert.

[0097] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die üblicherweise bei der Papierherstellung verwendeten Prozesschemikalien in den üblichen Mengen eingesetzt werden, z.B. Retentionsmittel, Entwässerungsmittel, andere Trockenverfestiger wie beispielsweise Stärke, Pigmente, Füllstoffe, optische Aufheller, Entschäumer, Biozide und Papierfarbstoffe.

[0098] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man trockenfest ausgerüstete Papiere, deren Trockenfestigkeit

EP 2 443 284 B2

gegenüber Papieren, die nach bekannten Verfahren hergestellt werden, eine erhöhte Trockenfestigkeit aufweisen. Außerdem ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Entwässerungsgeschwindigkeit im Vergleich zu bekannten Verfahren verbessert.

[0099] Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

5 **[0100]** Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten, falls nichts anderes angegeben ist, Gewichtsprozent. Der K-Wert der Polymerisate wurde nach Fikentscher, CelluloseChemie, Band 13, 58 - 64 und 71 - 74 (1932) bei einer Temperatur von 25 °C in 5 gew.-%igen wässrigen Kochsalzlösungen bei einem pH-Wert von 7 und einer Polymerkonzentration von 0,5 % bestimmt. Dabei bedeutet $K = k \cdot 1000$.

10 **[0101]** Für die einzelnen Tests wurden in Laborversuchen Blätter in einem Rapid-Köthen-Laborblattbildner hergestellt. Die Blätter wurden für 24 Stunden bei 23 °C und einer Luftfeuchtigkeit von 50 % gelagert. Danach wurden folgende Festigkeitsprüfungen durchgeführt:

- Berstdruck nach DIN ISO 2758 (bis 600 kPa), DIN ISO 2759 (ab 600 kPa)
- SCT nach DIN 54518 (Bestimmung des Streifenstauchwiderstandes)
- 15 - CMT nach DIN EN 23035 (Bestimmung des Flachstauchwiderstandes)
- Naßreislänge nach TAPPI T 456
- Aschegehalt nach TAPPI T 413
- Entwässerungszeit nach ISO Standard 5267 (bestimmt mit einem Schopper-Riegler-Testgerät, in dem man jeweils 1 l der zu prüfenden Faseraufschlämmung mit einer Stoffdichte von 10 g/l darin entwässert und die Zeit in Sekunden
- 20 bestimmte, die für den Durchlauf von 600 ml Filtrat notwendig war)

Beispiele

25 **[0102]** In den Beispielen wurden folgende Komponenten bzw. Polymere verwendet:

Kation 1

[0103] Alaun (technisches Aluminiumsulfatpulver $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}]$)

30 Kation 2

[0104] Polyaluminiumchlorid mit 18 % Al_2O_3 (Sedipur® PAC 18 der Firma BASF SE)

Polymer K1

35 **[0105]** Kationisches Polyvinylformamid, zu 30 Mol-% teilhydrolysiert, Molekulargewicht ca. 350 000 Dalton, Feststoffgehalt 16,4 Gew.-% (Luredur® PR 8095 der Firma BASF SE)

Polymer K2

40 **[0106]** Kationisches Polyethylenimin, Molekulargewicht ca. 1 000 000 Dalton (Polymin® SK der Firma BASF SE)

Polymer K3 (für Referenzbeispiel *)

45 **[0107]**

[Tabelle 2a] Markierung als Referenzbeispiel hinzugefügt (siehe Ersatzseite 15)

[Tabelle 2b] Markierung als Referenzbeispiel hinzugefügt (siehe Ersatzseite 15)

50 **[0108]** Kationisches Polyvinylamin, Hofmann-Abbau-Produkt, Molekulargewicht ca. 25 000 Dalton, Feststoffgehalt 8 Gew.-% (RSL HF 70D der Firma SNF SAS)

Polymer A1

55 **[0109]** Amphoterer Polyacrylamid, Feststoffgehalt 19,2 Gew.-% (Harmide® RB 217 der Firma Harima)

EP 2 443 284 B2

Polymer A2

[0110] Amphoterer Polyacrylamid, Feststoffgehalt 20 Gew.-% (Polystron® PS-GE 200 R der Firma Arakawa)

5 Polymer A3

[0111] Amphoterer Polyacrylamid, Feststoffgehalt 20 Gew.-% (Polystron® PS-GE 300 S der Firma Arakawa)

[0112] In den Vergleichsbeispielen wurden gegebenenfalls zusätzlich folgende Vergleichspolymere verwendet:

10 Polymer V1

[0113] Kationisches Polyacrylamid, Molekulargewicht ca. 1 000 000 Dalton, (Polymin® KE 440 der Firma BASF SE)

Polymer V2

15

[0114] Anionisches Polyacrylamid, Molekulargewicht ca. 600 000 Dalton, Feststoffgehalt 16 Gew.-% (Luredur® PR 8284 der Firma BASF SE)

Polymer V3

20

[0115] Polyallylamin, Molekulargewicht ca. 15 000 Dalton, Feststoffgehalt 93 Gew.-% (PAA-HCl-3S der Firma Nittobo)

Herstellung des Papierstoffs für die Beispiele und Vergleichsbeispiele

25

[0116] Ein Papier aus 100 % Altpapier (Mischung der Sorten: 1.02, 1.04, 4.01) wurde mit Trinkwasser bei einer Stoffdichte von 4 % in einem Laborpulper stippenfrei aufgeschlagen und in einem Laborrefiner auf einen Mahlgrad von 40 °SR gemahlen. Dieser Stoff wurde anschließend mit Trinkwasser auf eine Stoffdichte von 0,7 % verdünnt.

Entwässerungsprüfung

30

[0117] In den Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden jeweils 1 Liter des oben beschriebenen Papierstoffs verwendet und jeweils nacheinander mit den in der Tabelle jeweils angegebenen trivalenten Kationen und wasserlöslichen Polymeren unter Rühren versetzt und danach mit Hilfe eines Schopper-Riegler-Entwässerungsprüfers entwässert, wobei man die Zeit in Sekunden für eine Durchflussmenge (Filtrat) von 600 ml bestimmte. Die Konzentration der wasserlöslichen kationischen und amphoterer Polymeren, die jeweils als Trockenverfestigungsmittel für Papier getestet wurden, betrug jeweils 1 %, und die des trivalenten Kations in wässriger Lösung betrug jeweils 10 %. Die Messergebnisse sind in den Tabellen 1, 2a und 2b zusammengefasst, wobei die Angaben für den Berstdruck, SCT und CMT jeweils als Steigerung in % relativ zur Nullwertbestimmung (Vergleich 0) dargestellt sind. Die Werte zur Naßreislänge sind in m angegeben, und zwar als Differenzmessung zur Nullwertbestimmung (Vergleich 0).

40

Blattbildung

45

[0118] In den Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden dem oben beschriebenen Papierstoff unter Rühren die in den Tabellen angegebenen trivalenten Kationen und Polymere nacheinander zugesetzt. Die Polymerkonzentration der wässrigen Lösungen der kationischen und der anionischen Polymeren betrug jeweils 1 %, und die des trivalenten Kations in wässriger Lösung betrug jeweils 10 %. Darüber hinaus wurden in allen Beispielen und Vergleichsbeispielen 0,27 % eines handelsüblichen Entschäumers (Afraniil® SLO der Firma BASF SE) eingesetzt. In der Tabelle sind die jeweils eingesetzten Mengen der trivalenten Kationen und Polymere in Gewichtsprozent, bezogen auf den Festgehalt des Papierstoffs angegeben. Nach der letzten Zugabe eines wasserlöslichen Polymers zum Papierstoff wurde soviel Stoff abgenommen (ca. 500 ml), um auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner ein Blatt mit einem Flächengewicht von 120 g/m² herstellen. Die Blätter wurden, wie im Rapid-Köthen-Verfahren üblich, abgegauscht und 8 Minuten bei 110 °C in einem Trockenzyylinder getrocknet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1, 2a und 2b angegeben, wobei die Angaben für den Berstdruck, SCT und CMT jeweils als Steigerung in % relativ zur Nullwertbestimmung (Vergleich 0) dargestellt sind. Die Werte zur Naßreislänge sind in m angegeben, und zwar ebenfalls als Steigerung zur Nullwertbestimmung (Vergleich 0).

55

[0119] Durch die erfindungsgemäßen Versuche Beispiele 1 bis 10 zeigt sich insbesondere die überraschend gute Wirkung des aus drei Komponenten bestehenden Systems auf die Trockenfestigkeit und gleichzeitig auf die Entwässerung.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Tabelle 1

Beispiel	Trivalentes Kation	Dosierung [%]	Kationisches Polymer	Dosierung [%]	Amphoterer Polymer	Dosierung [%]	Vergleichs polymer	Dosierung [%]	Berstdruck Steigerung [%]	SCT Steigerung [%]	CMT Steigerung [%]	Naßreislänge Steigerung
Vergleich 0	--		--		--	0,04	Polymer V1	0,04	--	--	--	--
Vergleich 1	--		Polymer K1	0,15	--	0,15	Polymer V2	0,15	18	16	18	145
Vergleich 2	Kation 1	0,7	Polymer K1	0,15	--	0,15	Polymer V2	0,15	15	13	16	155
Vergleich 3	Kation 1	0,7	--		Polymer A1	0,3	--	0,3	24	22	13	34
Beispiel 1	Kation 1	0,7	Polymer K1	0,15	Polymer A1	0,15	--	0,15	24	26	23	92
Beispiel 2	Kation 2	0,14	Polymer K1	0,15	Polymer A1	0,15	--	0,15	23	21	23	98
Beispiel 3	Kation 1	0,7	Polymer K1	0,15	Polymer A1	0,15	--	0,15	19	18	22	116
Beispiel 4	Kation 1	0,7	Polymer K1	0,15	Polymer A1	0,15	--	0,15	22	24	20	131
Beispiel 5	Kation 1	0,7	Polymer K1	0,15	Polymer A1	0,15	--	0,15	20	23	21	125
Vergleich 0: Nullwertbestimmung												
Vergleich 1: Vergleich nach DE 10 2004 056 551 A1												
Vergleich 2: Vergleich analog DE 10 2004 056 551 A1 und zusätzlich Vordosierung eines trivalenten Kations												
Vergleich 3: Vergleich nach EP 1849 803 A1												
Beispiel 1: Dosierreihenfolge: Kation 1, Polymer K1, Polymer A1												
Beispiel 2: Dosierreihenfolge: Kation 2, Polymer K1, Polymer A1												
Beispiel 3: Dosierreihenfolge: Polymer K1, Kation 1, Polymer A1												
Beispiel 4: Dosierreihenfolge: Mischung aus Kation 1 und Polymer K1, Polymer A1												
Beispiel 5: Dosierreihenfolge: Kation 1, Polymer A1, Polymer K1												

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Tabelle 2a: Dosierung

Beispiel	Trivalentes Kation	Dosierung [%]	Kationisches Polymer	Dosierung [%]	Amphoteres Polymer	Dosierung [%]	Vergleichspolymer	Dosierung [%]
Vergleich 0	--		--		--		Polymer V1	0,04
Vergleich 4	--		Polymer K1	0,15	--		Polymer V2	0,15
Vergleich 5	Kation 1	0,5	Polymer K1	0,15	--		Polymer V2	0,15
Vergleich 6	Kation 1	0,5	--		Polymer A1	0,3	--	
Vergleich 7	Kation 1	0,5	--		Polymer A2	0,3	--	
Vergleich 8	Kation 1	0,5	--		Polymer A3	0,3		
Vergleich 9	Kation 1	0,5	--		--		Polymer V3	0,15
Vergleich 10	Kation 1	0,5	--		Polymer A1	0,15	Polymer V2	0,15
Beispiel 6	Kation 1	0,5	Polymer K1	0,15	Polymer A1	0,15	--	
Beispiel 7	Kation 1	0,5	Polymer K1	0,15	Polymer A2	0,15	--	
Beispiel 8	Kation 1	0,5	Polymer K1	0,15	Polymer A3	0,15	--	
Beispiel 9	Kation 1	0,5	Polymer K2	0,15	Polymer A1	0,15	--	
Beispiel 10*	Kation 1	0,5	Polymer K3	0,15	Polymer A1	0,15	--	
Vergleich 1: Nullwertbestimmung								
Vergleich 4: Vergleich nach DE 10 2004 056 551 A1								
Vergleich 5: Vergleich analog DE 10 2004 056 551 A1 und zusätzlich Vordosierung eines trivalenten Kations								
Vergleich 6: Vergleich nach EP 1 849 803 A1								
Vergleich 7: Vergleich nach JP 54-030913 A1								
Vergleich 8: Vergleich nach JP 54-030913 A1								
Vergleich 9: Vergleich nach JP 02-112498 A1								
Vergleich 10: Vergleich analog JP 02-112498 A1								
Beispiele 6 bis 10: Dosierrihenfolge jeweils: trivalentes Kation, kationisches Polymer, amphoteres Polymer								
* = Referenzbeispiel								

Tabelle 2b: Ergebnisse zu Tabelle 2a

Beispiel	Berstdruck Steigerung [%]	SCT Steigerung [%]	CMT Steigerung [%]	Naßreislänge Steigerung [m]	Aschegehalt [%]	Entwässerungszeit [s]
Vergleich 0	--	--	--	--	7,6	58
Vergleich 4	19	17	10	136	7,8	51
Vergleich 5	15	8	9	123	8,0	50
Vergleich 6	24	22	13	34	6,8	78
Vergleich 7	13	18	14	60	7,1	60
Vergleich 8	17	25	17	75	7,5	82
Vergleich 9	7	9	16	98	7,9	50
Vergleich 10	8	7	9	126	8,2	38
Beispiel 6	24	26	23	110	8,0	30
Beispiel 7	22	23	21	140	7,8	33
Beispiel 8	23	24	23	135	7,9	40
Beispiel 9	19	20	19	83	8,2	41
Beispiel 10 *	21	19	20	91	7,9	47
* = Referenzbeispiel						

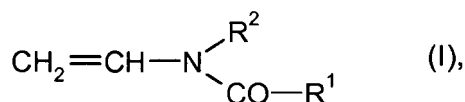
Patentansprüche

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

- (a) mindestens eines trivalenten Kations in Form eines Salzes,
- (b) mindestens eines wasserlöslichen kationischen Polymeren und
- (c) mindestens eines wasserlöslichen amphoteren Polymeren zum Papierstoff, Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung und anschließende Trocknung der Papierprodukte, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wasserlösliche kationische Polymere (b) ausgewählt ist aus der Gruppe der (i) Vinylamineinheiten enthaltenden Polymere und (ii) Ethylenimineinheiten enthaltenden Polymere,

wobei man als (i) Vinylamineinheiten enthaltende Polymere Reaktionsprodukte einsetzt, die erhältlich sind durch Polymerisieren von

(1.) mindestens eines Monomeren der Formel



EP 2 443 284 B2

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

(2.1) mindestens jeweils eines eine Säurefunktion tragenden Monomeren ausgewählt aus monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Phosphonsäuren und monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen im Molekül und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen,

(2.2) gegebenenfalls mindestens eines anderen neutralen und/oder eines kationischen Monomeren und

(3.) gegebenenfalls mindestens eines vernetzend wirkenden Monomeren mit mindestens zwei Doppelbindungen im Molekül

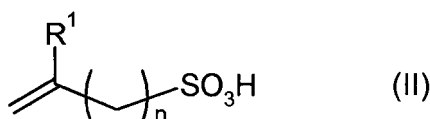
und anschließende teilweise oder vollständige Abspaltung der Gruppen $-CO-R^1$ aus den in das Polymerisat einpolymerisierten Einheiten der Monomeren (I) unter Bildung von Aminogruppen, wobei der Gehalt an Aminogruppen im Copolymerisat mindestens 5 Mol-% über dem Gehalt an einpolymerisierten Säuregruppen der Monomere (2.1) beträgt, und

man als (c) wasserlösliche amphotere Polymere einsetzt, die aus mindestens drei Struktureinheiten aufgebaut sind:

(A) Struktureinheiten, die eine permanent kationische oder eine in wässrigen Medium protonierbare Gruppe tragen,

(B) Struktureinheiten, die eine in wässrigem Medium deprotonierbare Gruppe tragen, und

(C) nichtionische Struktureinheiten, wobei man als Monomere, deren Polymere Struktureinheiten (B) enthalten, Monomere der Formel (II) sowie deren Salze



wobei

$R^1 = H$ oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe und
 n eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 8 ist,
verwendet.

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

(a) mindestens eines trivalenten Kations in Form eines Salzes,

(b) mindestens eines wasserlöslichen kationischen Polymeren und

(c) mindestens eines wasserlöslichen amphoteren Polymeren zum Papierstoff, Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung und anschließende Trocknung der Papierprodukte, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wasserlösliche kationische Polymere (b) ausgewählt ist aus der Gruppe der (i) Vinylamineinheiten enthaltenden Polymere und (ii) Ethylenimineinheiten enthaltenden Polymere,

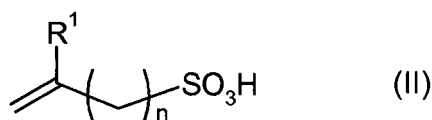
wobei man als (i) Vinylamineinheiten enthaltende Polymere die Reaktionsprodukte einsetzt, die erhältlich sind durch Polymerisieren von N-Vinylformamid und anschließende Abspaltung von Formylgruppen aus den in das Polymerisat einpolymerisierten Vinylformamideinheiten unter Bildung von Aminogruppen, und man als (c) wasserlösliche amphotere Polymere einsetzt, die aus mindestens drei Struktureinheiten aufgebaut sind:

(A) Struktureinheiten, die eine permanent kationische oder eine in wässrigen Medium protonierbare Gruppe tragen,

(B) Struktureinheiten, die eine in wässrigem Medium deprotonierbare Gruppe tragen, und

(C) nichtionische Struktureinheiten, und

wobei man als Monomere, deren Polymere Struktureinheiten (B) enthalten, Monomere der Formel (II) sowie deren Salze



wobei

$R^1 = H$ oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe und
 n eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 8 ist,
 verwendet.

5

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das (a) mindestens eine trivalente Kation ausgewählt ist aus Al^{3+} , Zr^{3+} und Fe^{3+} .

10

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das (a) mindestens eine trivalente Kation in Form eines Salzes Aluminiumsulfat, Polyaluminiumchlorid oder Aluminiumlactat ist.

15

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das (a) mindestens eine trivalente Kation in Form eines Salzes in Mengen zwischen 3 und 100 Mol pro t trockenes Papier dem Papierstoff zugesetzt wird.

20

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** man als (ii) Ethylenimineinheiten enthaltenden Polymere mindestens ein wasserlösliches kationisches Polymer aus der Gruppe der

- Homopolymerisate des Ethylenimins,
 - mit mindestens bifunktionellen Vernetzern umgesetzten Polyethylenimine,
 - mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine, die mit mindestens nellen Vernetzern umgesetzt sind,
 - Umsetzungsprodukte von Polyethyleniminen mit einbasischen Carbonsäuren zu amidierten Polyethyleniminen,
 - Michaeladditionsprodukte von Polyethyleniminen an ethylenisch ungesättigte Säuren, Salze, Ester, Amide oder Nitrile von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren,
 - phosphonomethylierten Polyethylenimine,
 - carboxylierten Polyethylenimine und
 - alkoxylierten Polyethylenimine
- einsetzt.

25

30

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** man als (ii) Ethylenimineinheiten enthaltende Polymere Homopolymerisate des Ethylenimins und/oder mit Ethylenimin gepfropfte und anschließend mit mindestens bifunktionellen Vernetzern umgesetzte Polyamidoamine einsetzt.

35

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das (b) mindestens eine wasserlösliche kationische Polymere in einer Menge von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf den trockenen Papierstoff, eingesetzt wird.

40

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** zunächst das (a) trivalente Kation in Form eines Salzes dem Papierstoff zugegeben wird, danach das (b) wasserlösliche kationische Polymere und anschließend das (c) wasserlösliche amphotere Polymere.

45

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** zunächst das (a) trivalente Kation in Form eines Salzes dem Papierstoff zugegeben wird, danach das (c) wasserlösliche amphotere Polymere und anschließend das (b) wasserlösliche kationische Polymere.

50

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** zuerst die Mischung des (a) trivalenten Kations in Form eines Salzes und des (c) wasserlöslichen amphoterer Polymere zum Papierstoff zugegeben wird und anschließend das (b) wasserlösliche kationische Polymere.

12. Papiere, die nach einem Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 11 erhältlich sind.

55

Claims

1. Method for the production of paper, board and cardboard with high dry strength by adding

of a salt, then the (c) water-soluble amphoteric polymer and finally the (b) water-soluble cationic polymer.

11. Method according to any one of claims 1 to 8, wherein first the mixture of the (a) trivalent cation in the form of a salt and the (c) water-soluble amphoteric polymer is added to the paper pulp and then the (b) water-soluble cationic polymer.

12. Papers obtainable by a method according to claims 1 to 11.

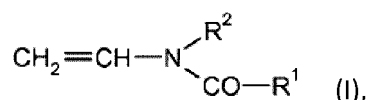
Revendications

1. Processus de production de papier, carton et carton à haute résistance à sec en ajoutant

- (a) au moins un cation trivalent sous la forme d'un sel,
- (b) au moins un polymère cationique hydrosoluble et
- (c) au moins un polymère amphotère soluble dans l'eau

pour la pâte à papier, déshydratation de la pâte à papier avec formation de feuilles et séchage ultérieur des produits en papier, **caractérisée en ce que** les polymères cationiques solubles (b) sont choisis dans le groupe de (i) polymères contenant de la vinylamine et (ii) contenant de l'éthylèneimine les polymères, étant utilisés comme (i) polymères contenant des unités vinylamine, produits de réaction pouvant être obtenus par polymérisation

- (1.) au moins un monomère de formule
- (2.)



avec $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ ou C_1^- jusqu'à alkyle C_6^- ,

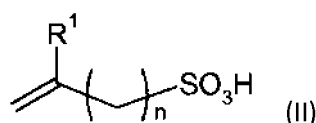
- (2.1) au moins un monomère porteur d'une fonction acide choisi parmi les acides sulfoniques monoéthyléniquement insaturés, les acides phosphoniques monoéthyléniquement insaturés et les acides carboniques monoéthyléniquement insaturés avec 3 à 8 atomes de carbone dans la molécule et / ou leurs sels de métaux alcalins, alcalino-terreux ou d'ammonium,

- (2.2) éventuellement au moins un autre monomère neutre et / ou cationique et

(3.) éventuellement au moins un monomère de réticulation avec au moins deux doubles liaisons dans la molécule et séparation partielle ou complète ultérieure des groupes $-\text{CO}-\text{R}^1$ à partir des unités des monomères (I) polymérisés dans le polymère avec formation de groupes amino, la teneur en groupes amino dans le copolymère étant d'au moins 5% en mole supérieure à la teneur en groupes acides polymérisés des monomères (2.1), et (c) amphotère hydrosoluble Utilise des polymères constitués d'au moins trois unités structurales:

- (A) des motifs structuraux qui portent un groupe cationique permanent ou un groupe qui peut être protoné dans un milieu aqueux,
- (B) des unités structurales qui portent un groupe qui peut être déprotoné dans un milieu aqueux, et
- (C) unités structurales non ioniques,

où les monomères dont les polymères contiennent des unités structurales (B) sont des monomères de formule (II) et leurs sels



Avec

EP 2 443 284 B2

$R^1 = H$ ou un groupe alkyle en C_1-C_4 et
n est un entier allant de 1 à 8 est utilisé.

2. Procédé de production de papier, carton et carton à haute résistance à sec en ajoutant

- (a) au moins un cation trivalent sous la forme d'un sel,
(b) au moins un polymère cationique hydrosoluble et
(c) au moins un polymère amphotère soluble dans l'eau à la pâte à papier, en asséchant la pâte à papier avec formation de feuille, puis sassage du séchage des produits papetiers, **caractérisé en ce que** le polymère cationique hydrosoluble (b) est choisi dans le groupe des (i) polymères contenant de la vinylamine et (ii) contenant de l'éthylèneimine

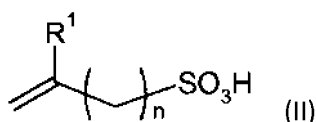
les polymères,

où en tant que (i) polymères contenant des unités vinylamine, les produits de réaction te utilisé, qui peut être obtenu par polymérisation du N-vinylformamide et par clivage subséquent des groupes formyle à partir des unités vinylformamide polymérisées avec formation de groupes amino, et est utilisé comme (c) des polymères amphotères solubles dans l'eau, qui d'au moins trois unités structurales sont constituées:

- (A) des motifs structuraux qui portent un groupe cationique permanent ou un groupe qui peut être protoné dans un milieu aqueux,
(B) des unités structurales qui portent un groupe qui peut être déprotoné dans un milieu aqueux, et
(C) unités structurales non ioniques, et

où les monomères dont les polymères contiennent des unités structurales

(B) sont des monomères de formule (II) et leurs sels



Avec

$R^1 = H$ ou un groupe alkyle en C_1-C_4 et
n est un entier allant de 1 à 8 est utilisé.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le (a) au moins un cation trivalent est choisi parmi Al^{3+} , Zr^{3+} and Fe^{3+} .

4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** le (a) est au moins un cation trivalent sous forme de sel sulfate d'aluminium, chlorure de polyaluminium ou lactate d'aluminium.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le (a) au moins un cation trivalent sous forme de sel en des quantités comprises entre 3 et 100 moles par t de papier sec est ajouté à la pâte à papier.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** comme (ii) polymères à motifs éthylèneimine, au moins un polymère cationique hydrosoluble du groupe

- des homopolymères d'éthylèneimine,
- des polyéthylèneimines ont réagi avec au moins des réticulants bifonctionnels,
- des polyamidoamines greffées à l'éthylèneimine qui sont mises à réagir avec au moins des réticulants bifonctionnels,
- Produits de réaction des polyéthylèneimines avec des acides monocarboxyliques pour former des polyéthylèneimines amidées,
- les produits d'addition de Michael de polyéthylèneimines avec des acides, sels, esters, amides ou nitriles à insaturation éthylénique d'acides carboxyliques à insaturation monoéthylénique,
- polyéthylèneimines phosphonométhylées,

EP 2 443 284 B2

- polyéthylèneimines carboxylées et
- polyéthylèneimines alcoxylées.

- 5
7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** comme (ii) polymères contenant des unités éthylèneimine, on utilise des homopolymères d'éthylèneimine et / ou de polyamidoamines greffées à l'éthylèneimine puis mises en réaction avec au moins des réticulants bifonctionnels.
- 10
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le (b) au moins un polymère cationique hydrosoluble est utilisé en une quantité de 0,01 à 2,0% en poids, par rapport au papier séché.
- 15
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** tout d'abord le (a) cation trivalent est ajouté à la pâte à papier sous forme de sel, puis le (b) polymère cationique hydrosoluble et ensuite le (c) polymère amphotère hydrosoluble.
- 20
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** tout d'abord le (a) cation trivalent est ajouté à la pâte à papier sous forme de sel, puis le (c) polymère amphotère hydrosoluble et ensuite le (b) polymère cationique hydrosoluble.
- 25
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** tout d'abord le mélange du (a) cation trivalent sous forme de sel et du (c) polymère amphotère hydrosoluble est ajouté au papier et ensuite le (b) polymère cationique hydrosoluble.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
12. Papiers pouvant être obtenus par un procédé selon les revendications 1 à 11.

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

- JP 54030913 A [0003] [0084] [0119]
- DE 3506832 A1 [0004] [0033]
- JP 2112498 A [0005] [0119]
- JP 5272092 A [0006] [0007]
- JP 8269891 A [0007] [0085]
- EP 0659780 A1 [0008] [0085]
- WO 9806898 A1 [0009]
- JP 11140787 A [0010]
- EP 0919578 A1 [0011] [0085]
- JP 2001279595 A [0012] [0013]
- WO 03052206 A1 [0014]
- JP 2005023434 A [0015] [0085]
- DE 102004056551 A1 [0016] [0033] [0119]
- WO 2006075115 A1 [0017]
- WO 2006120235 A1 [0018]
- WO 2006090076 A1 [0019]
- EP 1849803 A1 [0020] [0085] [0119]
- EP 0528409 A1 [0045]
- DE 4328975 A1 [0045]
- EP 0438744 A1 [0054]
- US 2182306 A [0056]
- US 3203910 A [0056]
- WO 9725367 A1 [0056] [0060] [0061]
- EP 0411400 A1 [0057]
- DE 2434816 A1 [0057] [0059]
- US 4066494 A [0057]
- WO 0067884 A1 [0060]
- WO 9412560 A1 [0061]
- WO 9414873 A1 [0061]
- JP 20011279595 B [0085]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- K-Wert der Polymerisate wurde nach Fikentscher.
CelluloseChemie, 1932, vol. 13, 58-64, 71-74 [0100]