

(19)



(11)

EP 2 723 943 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
25.07.2018 Patentblatt 2018/30

(21) Anmeldenummer: **12728465.1**

(22) Anmeldetag: **14.06.2012**

(51) Int Cl.:

D21H 17/34 (2006.01)	D21H 17/37 (2006.01)
D21H 17/40 (2006.01)	D21H 17/41 (2006.01)
D21H 17/42 (2006.01)	D21H 17/43 (2006.01)
D21H 17/44 (2006.01)	D21H 17/67 (2006.01)
D21H 21/06 (2006.01)	D21H 21/20 (2006.01)
D21H 23/28 (2006.01)	D21H 21/18 (2006.01)

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2012/061248

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2012/175392 (27.12.2012 Gazette 2012/52)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PAPIER, PAPPE UND KARTON**

METHOD FOR PRODUCING PAPER, PAPERBOARD, AND CARDBOARD

PROCÉDÉ DE FABRICATION DE PAPIER, DE PAPIER-CARTON ET DE CARTON COMPACT

(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 RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **21.06.2011 EP 11170740**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.04.2014 Patentblatt 2014/18

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

(72) Erfinder:

- **ESSER, Anton**
67117 Limburgerhof (DE)

- **HÄHNLE, Hans-Joachim**
67435 Neustadt (DE)

(74) Vertreter: **BASF IP Association**
BASF SE
G-FLP-C006
67056 Ludwigshafen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

WO-A1-98/06898 WO-A1-2009/156274
DE-A1- 1 948 994 US-B1- 6 197 919

- **DATABASE WPI Week 199146 Thomson**
Scientific, London, GB; AN 1991-337044
XP002683682, & JP 3 227484 A (MITSUI TOATSU
CHEM INC) 8. Oktober 1991 (1991-10-08)

EP 2 723 943 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 Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton umfassend das Entwässern eines füllstoffhaltigen Papierstoffes, der wenigstens ein wasserlösliches amphoter Copolymer enthält, unter Blattbildung in der Siebpartie und anschließendem Pressen des Papiers in der Presspartie.

[0002] Die Entwicklung von neuen Verfahren zur Herstellung von Papier findet an verschiedenen Stellen im Verfahren statt. Verbesserte Papiere werden durch neue Einsatzstoffe oder auch abgewandelte Dosierverfahren erzielt. Doch auch durch immer schnellere Papiermaschinen werden neue Anforderungen an das Herstellverfahren gestellt.

[0003] Ein limitierender Faktor auf dem Weg zu einer weiteren Steigerung der Geschwindigkeit von Papiermaschinen ist die initiale Nassgefügefestigkeit. Sie begrenzt die maximal anwendbare Kraft, die auf ein gerade in der Papiermaschine gebildetes Blatt ausgeübt werden kann, das die Sieb- und die Pressenpartie der Maschine passiert hat und in die Trockenpartie übergeben wird. Hierbei muss das Blatt von den Presswalzen abgezogen werden. Um einen abrissfreien Betrieb einer Papiermaschine sicher gewährleisten zu können, muss an dieser Stelle die angewendete Abzugskraft deutlich kleiner sein als die initiale Nassgefügefestigkeit des feuchten Papiers. Eine Erhöhung der initialen Nassgefügefestigkeit erlaubt die Anwendung höherer Abzugskräfte und damit ein schnelleres Betreiben der Papiermaschine, vgl. EP-B-0 780 513.

[0004] Unter initialer Nassgefügefestigkeit (engl.: initial wet web strength) wird die Festigkeit eines nassen Papiers verstanden, das niemals getrocknet wurde. Es handelt sich hierbei um die Festigkeit eines nassen Papiers, wie es bei der Papierherstellung nach Durchlaufen der Sieb- und Pressenpartie der Papiermaschine vorliegt.

[0005] In der Pressenpartie wird das feuchte Faservlies von einem Abnahmesauger (Saugwalze oder statisches Unterdruckelement) auf den Pressfilz abgegauscht. Die Aufgabe des Pressfilzes ist der Transport der Faserstoffbahn durch Pressnips verschiedener Modifikationen. Der Trockengehalt der Bahn beträgt je nach Auslegung der Pressenpartie und der Zusammensetzung des Papierstoffes bis zu maximal 55 %. Dabei steigt der Trockengehalt mit dem in der Presse auf die durchlaufende Papierbahn ausgeübten Druck. Druck und damit der Trockengehalt der Papierbahn kann in vielen Papiermaschinen über einen relativ großen Bereich variiert werden.

[0006] Es ist bekannt, dass die initiale Nassgefügefestigkeit dadurch gesteigert werden kann, dass der Feststoffgehalt des Papiers an der Stelle zwischen Press- und Trockenpartie im Herstellprozess erhöht wird. Es besteht auch die Möglichkeit, den Feststoffgehalt an dieser Stelle des Prozesses durch Additive zur Steigerung der Entwässerung zu verbessern. Dieser Möglichkeit sind aber Grenzen gesetzt.

[0007] Die WO 2009/156274 lehrt die Verwendung von amphoteren Copolymeren, die erhältlich sind durch Copolymerisation von N-Vinylcarbonsäureamid mit anionischen Comonomeren sowie anschließender Hydrolyse des Vinylcarbonsäureamids als Papierstoffadditiv zur Erhöhung der initialen Nassgefügefestigkeit von Papier. Die Behandlung erfolgt z.B. im Dickstoff oder im Dünnstoff im Papierherstellungsprozess.

[0008] Amphotere Copolymere auf Basis von Acrylamid sind vielfach als Retentionsmittel bekannt. Die DE 1948994 beschreibt amphotere Copolymere auf Basis von Acrylamid mit einem K-Wert nach Fikentscher von 200 bis 250 als Entwässerungsmittel. Sie haben damit ein für Retentionsmittel übliches Molekulargewicht im Bereich von 500 000 bis 10 000 000 Dalton und werden üblicherweise dem Dünnstoff zudosiert.

[0009] Weiterhin ist beispielsweise der Einsatz von amphoteren Copolymeren auf Basis von Acrylamid zur Verfestigung bekannt. Ihr Molekulargewicht liegt typischerweise im Bereich von 50 000 bis 500 000 Dalton.

[0010] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei der Herstellung von Papier die initiale Nassgefügefestigkeit der noch feuchten Papierbahn vor dem Übergang in die Trockenpartie zu erhöhen, um gegenüber bekannten Verfahren im Papierherstellungsprozeß höhere Maschinengeschwindigkeiten zu erreichen.

[0011] Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton gefunden umfassend das Entwässern eines füllstoffhaltigen Papierstoffes, der wenigstens ein wasserlösliches amphoter Copolymer enthält, unter Blattbildung in der Siebpartie und anschließendem Pressen des Papiers in der Pressenpartie, wobei man zu einem Papierstoff mit einer Faserstoffkonzentration im Bereich von 20 bis 40 g/l das wenigstens eine wasserlösliche, amphotere Copolymer dosiert, anschließend den Papierstoff auf eine Faserstoffkonzentration im Bereich von 5 bis 15 g/l verdünnt, den verdünnten Papierstoff unter Bildung eines Blattes entwässert und das Blatt in der Pressenpartie auf einen Feststoffgehalt G(x) Gew.-% oder größer presst und sich G(x) berechnet nach

$$G(x) = 48 + (x - 15) \cdot 0,4$$

wobei x für den Zahlwert des Füllstoffgehalt des trockenen Papier, Pappe oder Kartons (in Gew.-%) und G(x) für den Zahlwert des minimalen Feststoffgehalt (in Gew.-%), auf den das Blatt gepresst wird, steht,

wobei das wasserlösliche, amphotere Copolymer erhältlich ist durch Polymerisieren einer Mischung aus

- a) 20 bis 60 Mol-% Acrylamid, bezogen auf die Gesamtmolzahl der zur Polymerisation eingesetzten Monomere,
- b) 20 bis 60 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolzahl der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens eines kationischen Monomers,
- c) 20 bis 60 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolzahl der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens eines anionischen Monomers, das ausgewählt ist unter monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Dicarbonsäuren, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren und/oder den Salzen dieser Säuren ,
- d) 0 bis 30 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolzahl der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Monomere, die von den Monomeren (a), (b) und (c) verschiedenen sind, und
- e) 0 bis 5 Mol-% bezogen auf die Gesamtmolzahl der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, einer oder mehrerer Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisen,

wobei der Betrag der Differenz der Anteile des kationischen und des anionischen Monomers in Mol%, jeweils bezogen auf die Gesamtmolzahl der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, maximal 10 Mol% beträgt,

wobei das wasserlösliche, amphotere Copolymer dem Papierstoff mit einer Faserstoffkonzentration im Bereich von 20 bis 40 g/l und vor Zugabe eines Füllstoffs zugesetzt werden,

wobei bei einem Füllstoffgehalt von 15 oder kleiner auf einen Feststoffgehalt von mindestens 48 Gew.-% gepresst wird.

[0012] Unter Papierstoff, wird nachfolgend eine Mischung aus Wasser und Faserstoff verstanden, der je nach Stufe in Herstellungsprozess des Papiers, der Pappe oder des Kartons noch das wasserlösliche amphotere Copolymer, Füllstoff und gegebenenfalls Papierhilfsmittel enthält.

[0013] Unter Trockengehalt des Papiers versteht man den Feststoffgehalt von Papier, Pappe und Faserstoff mit dem Wärmeschrankverfahren, wie er gemäß DIN EN ISO 638 DE bestimmt wird.

[0014] Im Rahmen dieser Anmeldung wird der Begriff Pigment gleichbedeutend mit dem Begriff Füllstoff gebraucht, da bei der Herstellung von Papier die Pigmente als Füllstoffe eingesetzt werden. Unter Füllstoff ist dabei, wie in der Papierherstellung üblich, anorganisches Pigment zu verstehen.

[0015] Das erfindungsgemäße Verfahren dient der Herstellung von Papier, Pappe und Karton umfassend das Entwässern eines füllstoffhaltigen Papierstoffes. Der Füllstoffgehalt (x) des Papiers, Pappe und Karton kann dabei 5 bis 40 Gew.-% bezogen auf das Papier, die Pappe oder den Karton betragen.

[0016] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Verfahren zur Herstellung von Papier bevorzugt, dessen Füllstoffgehalt 20 bis 30 Gew.-% beträgt. Derartige Papiere sind beispielsweise holzfreie Papiere.

[0017] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird ein Verfahren zur Herstellung von Papier bevorzugt, dessen Füllstoffgehalt 10 bis 20 Gew.-% beträgt. Derartige Papiere werden vor allem als Verpackungspapiere eingesetzt.

[0018] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird ein Verfahren zur Herstellung von Papier bevorzugt, dessen Füllstoffgehalt 5 bis 15 Gew.-% beträgt. Derartige Papiere werden vor allem für den Zeitungsdruck eingesetzt.

[0019] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird ein Verfahren zur Herstellung von Papier bevorzugt, dessen Füllstoffgehalt 25 bis 40 Gew.-% beträgt, beispielsweise SC-Papiere.

[0020] Der erfindungsgemäß wenigstens ein wasserlösliches amphoter Polymer, Faserstoff sowie Füllstoff enthaltende wässrige Papierstoff wird in der Siebpartie unter Bildung eines Blattes entwässert und das Blatt in der Presspartie gepresst, also weiter entwässert. Die Entwässerung in der Presspartie erfolgt dabei bis zu einem minimalen Feststoffgehalt, kann jedoch auch darüber hinausgehen. Diese Untergrenze des Feststoffgehaltes bis zu dem gepresst werden muss, wird nachfolgend auch als Grenzrockengehalt oder auch als minimaler Feststoffgehalt G(x) bezeichnet und ist auf das gepresste Blatt bezogen, dass eine Mischung aus Papierstoff und Wasser ist. Dieser Grenzrockengehalt bis zu dem mindestens entwässert wird, ist dabei abhängig von der Füllstoffmenge. So berechnet sich der Grenzrockengehalt G(x) für ein Papier mit einem Füllstoffgehalt von 30 bzw. 15 Gew.-% nach der Formel

$$G(x) = 48 + (x - 15) \cdot 0,4$$

$$\text{zu } G(30) = 48 + (30 - 15) \cdot 0,4 = 54$$

$$\text{bzw. zu } G(15) = 48 + (15 - 15) \cdot 0,4 = 48.$$

[0021] Mit anderen Worten, bei der Herstellung von Papier mit einem Füllstoffgehalt von 30 Gew.-% wird erfindungsgemäß in der Presspartie auf einen Feststoffgehalt von mindestens 54 Gew.-% gepresst, um Papier mit guter initialer Nassgefügefestigkeit zu erhalten.

[0022] Dagegen wird erfindungsgemäß bei der Herstellung von Papier mit einem Füllstoffgehalt von 15 oder kleiner in der Presspartie auf einen Feststoffgehalt von mindestens 48 Gew.-% gepresst, um Papier mit guter initialer Nassgefügefestigkeit zu erhalten.

[0023] Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit einem Füllstoffgehalt von 17 bis 32 in der Presspartie auf mindestens einen Feststoffgehalt im Bereich von 49 bis 55 gepresst.

[0024] Gemäß der Erfindung wird zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit einem Füllstoffgehalt von 15 oder kleiner in der Presspartie auf mindestens einen Feststoffgehalt von 48 Gew.-% gepresst.

[0025] Die Behandlung der Fasern erfolgt erfindungsgemäß durch Dosierung des amphoteren Copolymers zum Papierstoff bei einer Faserstoffkonzentration im Bereich von 20 bis 40 g/l. Unter einer Faserstoffkonzentration von 20 bis 40 g/l (entspricht einer Faserstoffkonzentration von 2 bis 4 Gew.-% bezogen auf den wässrigen Faserstoff) versteht man in der Papierherstellung üblicherweise den Dickstoff. Dieser wird unterschieden vom Dünnstoff, unter dem im Folgenden eine Faserstoffkonzentration im Bereich von 5 bis 15 g/l zu verstehen ist. Im Anschluss an die Behandlung mit amphoteren Copolymer wird der Papierstoff mit Wasser auf eine Faserstoffkonzentration im Bereich von 5 bis 15 g/l verdünnt.

[0026] Erfindungsgemäß können als Faserstoff native und/oder zurückgewonnene Fasern eingesetzt werden. Verwendung finden können alle in der Papierindustrie üblicherweise eingesetzte Fasern aus Nadel- und Laubböhlzern z.B. Holzstoff, gebleichter und ungebleichter Zellstoff sowie Faserstoffe 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. Vorzugsweise verwendet man ungebleichten Zellstoff, der auch als ungebleichter Kraftzellstoff bezeichnet wird. Geeignete Einjahrespflanzen zur Herstellung von Faserstoffen sind beispielsweise Reis, Weizen, Zuckerrohr und Kenaf. Zur Herstellung der Pulpen kann auch Altpapier verwendet werden, das entweder allein oder in Mischung mit anderen Faserstoffen eingesetzt wird. Das Altpapier kann beispielsweise aus einem Deinking-Prozess stammen. Es ist aber nicht erforderlich, dass das einzusetzende Altpapier einem solchen Prozess unterworfen wird. Weiterhin kann man auch von Fasermischungen aus einem Primärstoff und zurückgeführtem gestrichenem Ausschuss ausgehen.

[0027] Im Falle von gebleichtem oder ungebleichtem Zellstoff kann ein Faserstoff mit einem Mahlgrad von 20 bis 30 SR eingesetzt werden. In der Regel wird ein Faserstoff mit einem Mahlgrad von ca. 30 SR eingesetzt, der während der Herstellung der Pulpe gemahlen wird. Bevorzugt wird Faserstoff eingesetzt, der einen Mahlgrad von ≤ 30 SR aufweist.

[0028] Die Behandlung des Faserstoffs mit dem wasserlöslichen amphoteren Polymer wird in wässriger Suspension durchgeführt, vorzugsweise in Abwesenheit anderer Prozesschemikalien, die üblicherweise bei der Papierherstellung eingesetzt werden. Sie erfolgt im Papierherstellungsprozess, indem man zu einem wässrigen Papierstoff mit einer Faserstoffkonzentration 20 bis 40 g/l wenigstens ein wasserlösliches amphoterer Copolymer zusetzt. Besonders bevorzugt ist eine Verfahrensvariante, bei der man ein amphoterer Copolymerisat dem wässrigen Papierstoff zu einem Zeitpunkt zusetzt, der vor der Zugabe des Füllstoffes liegt. Ganz besonders bevorzugt erfolgt die Zugabe nach der Zugabe des Trockenverfestigers beispielsweise der Stärke.

[0029] Die wasserlöslichen, amphoteren Copolymeren werden bevorzugt in einer Menge von 0,05 bis 5,00 Gew.-%, bezogen auf Faserstoff (fest), zugesetzt.

[0030] Typische Aufwandmengen sind beispielsweise 0,5 bis 50 kg, vorzugsweise 0,6 bis 10 kg mindestens eines wasserlöslichen, amphoteren Copolymerisats, pro Tonne eines trockenen Faserstoffs. Besonders bevorzugt beträgt die eingesetzten Mengen an amphoterem Copolymerisat 0,6 bis 3 kg Polymer (fest), bezogen pro Tonne trockenen Faserstoff.

[0031] Die Einwirkzeit des amphoteren Copolymeren auf einen reinen Faserstoff bzw. Papierstoff nach der Dosierung bis zur Blattbildung beträgt beispielsweise 0,5 Sekunden bis 2 Stunden, bevorzugt 1,0 Sekunden bis 15 Minuten, besonders bevorzugt 2 bis 20 Sekunden.

[0032] Zusätzlich zu dem amphoteren Polymer wird dem Faserstoff anorganisches Pigment als Füllstoff zugesetzt. Als anorganische Pigmente kommen alle üblicherweise in der Papierindustrie einsetzbaren Pigmente auf Basis von Metalloxiden, Silikaten und/oder Carbonaten insbesondere von Pigmenten aus der Gruppe bestehend aus Calciumcarbonat, das in Form von gemahlenen (GCC) Kalk, Kreide, Marmor oder präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) eingesetzt werden kann, Talkum, Kaolin, Bentonit, Satinweiß, Calciumsulfat, Bariumsulfat und Titandioxid. Man kann auch Mischungen aus zwei oder mehreren Pigmenten einsetzen.

[0033] Erfindungsgemäß werden anorganische Pigmente mit einer mittleren Teilchengröße (Z-Mittel) $\leq 10 \mu\text{m}$, bevorzugt von 0,3 bis 5 μm , insbesondere von 0,5 bis 2 μm eingesetzt. Die Bestimmung der mittleren Teilchengröße (Z-Mittel) der anorganischen Pigmente sowie der Teilchen der Pulverzusammensetzung erfolgt im Rahmen dieser Schrift generell nach der Methode der quasielastischen Lichtstreuung (DIN-ISO 13320-1) beispielsweise mit einem Mastersizer

2000 der Fa. Malvern Instruments Ltd..

[0034] Das anorganische Pigment wird nach der Zugabe des wasserlöslichen amphoteren Copolymers dosiert. Dabei erfolgt die Zugabe gemäß einer bevorzugten Ausführungsform in der Stufe, in dem der Faserstoff bereits als Dünnstoff vorliegt, also bei einer Faserstoffkonzentration von 5 bis 15 g/l.

[0035] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das anorganische Pigment sowohl im Dünnstoff wie auch im Dickstoff dosiert, wobei das Verhältnis der beiden Zugabemengen (Zugabe Dickstoff/Zugabe Dünnstoff) bevorzugt 5/1 bis 1/5 beträgt.

[0036] Zusätzlich zu den amphoteren Copolymeren können dem Papierstoff, in der Regel bei einer Faserstoffkonzentration von 5 bis 15 g/l gegebenenfalls übliche Papierhilfsmittel beigemischt werden. Konventionelle Papierhilfsmittel sind beispielsweise Leimungsmittel, Nassfestmittel, kationische oder anionische Retentionsmittel auf Basis synthetischer Polymere sowie duale Systeme, Entwässerungsmittel, andere Trockenverfestiger, optische Aufheller, Entschäumer, Biozide und Papierfarbstoffe. Diese konventionellen Papieradditive können in den üblichen Mengen eingesetzt werden.

[0037] Als Leimungsmittel sind Alkylketendimere (AKD), Alkenylbernsteinsäureanhydride (A-SA) und Harzleim zu nennen.

[0038] Als Retentionsmittel kommen beispielsweise anionische Mikropartikel (kolloidale Kieselsäure, Bentonit), anionische Polyacrylamide, kationische Polyacrylamide, kationische Stärke, kationisches Polyethylenimin oder kationisches Polyvinylamin in Frage. Darüber hinaus sind beliebige Kombinationen davon denkbar, beispielsweise duale Systeme, die aus einem kationischen Polymer mit einem anionischen Mikropartikel oder einem anionischen Polymer mit einem kationischen Mikropartikel bestehen. Um eine hohe Füllstoffretention zu erreichen, empfiehlt sich die Zugabe von derartigen Retentionsmitteln, die beispielsweise zum Dickstoff aber auch zu dem Dünnstoff zugegeben werden können.

[0039] Unter Trockenverfestiger sind synthetische Trockenverfestiger wie Polyvinylamin, Polyethylenimin, glyoxyliertes Polyacrylamid (PAM) oder natürliche Trockenverfestiger wie Stärke zu verstehen.

[0040] In der Papiermaschine werden diese Trockengehalte bei dem Durchlaufen der Pressenpartie eingestellt. In der Pressenpartie wird das feuchte Faservlies von einem Abnahmesauger (Saugwalze oder statisches Unterdruckelement) auf den Pressfilz abgegauscht. Die Aufgabe des Pressfilzes ist der Transport der Faserstoffbahn durch Presssnips verschiedener Modifikationen. Der Trockengehalt der Bahn beträgt je nach Auslegung der Pressenpartie und der Zusammensetzung des Papierstoffes bis zu maximal 55 %. Dabei steigt der Trockengehalt mit dem in der Presse auf die durchlaufende Papierbahn ausgeübten Druck. Druck und damit der Trockengehalt der Papierbahn kann in vielen Papiermaschinen über einen relativ großen Bereich variiert werden.

[0041] Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten wasserlöslichen amphoteren Copolymere enthalten mindestens 20 Mol-%, in bevorzugter Form mindestens 25 Mol-% und in besonders bevorzugter Form mindestens 30 Mol-% sowie höchstens 60 Mol-%, vorzugsweise höchstens 55 Mol-% und in besonders bevorzugter Form höchstens 50 Mol-% Acrylamid (Monomere a) einpolymerisiert, bezogen auf die Gesamtmolzahl der Monomere.

[0042] Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten wasserlöslichen amphoteren Copolymere enthalten weiterhin mindestens 20 Mol-%, bevorzugt mindestens 25 Mol-% sowie höchstens 60 Mol-%, vorzugsweise höchstens 55 Mol-% und in besonders bevorzugter Form höchstens 50 Mol-% eines kationischen Monomers (Monomere b) einpolymerisiert, bezogen auf die Gesamtmolzahl der Monomere.

[0043] Ferner enthalten die wasserlöslichen amphoteren Copolymere mindestens 20 Mol-%, bevorzugt mindestens 25 Mol-% vorzugsweise sowie höchstens 60 Mol-%, vorzugsweise höchstens 55 Mol-% und in besonders bevorzugter Form höchstens 50 Mol-% eines anionischen Monomers (Monomere c), das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₅-Monocarbonsäuren, monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₅-Dicarbonsäuren, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren und/oder den Salzen dieser Säuren einpolymerisiert, bezogen auf die Gesamtmolzahl der Monomere.

[0044] Daneben können die wasserlöslichen amphoteren Copolymere bis zu 30 Mol-%, bevorzugt bis zu 20 Mol-%, insbesondere bis zu 15 Mol-%, besonders bevorzugt 0 bis 10 Mol-% eines oder mehrerer einfach ethylenisch ungesättigter Monomere (Monomere d), die von den Monomeren a), b) und c) verschieden sind, einpolymerisiert enthalten, bezogen auf die Gesamtmolzahl der Monomere.

[0045] Daneben können die wasserlöslichen amphoteren Copolymere bis zu 5 Mol-%, bevorzugt bis zu 3 Mol-%, insbesondere bis zu 1 Mol-%, besonders bevorzugt 0,5 Mol-% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere (Monomere e), die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisen, einpolymerisiert enthalten, bezogen auf die Gesamtmolzahl der zur Polymerisation eingesetzten Monomere.

[0046] Erfindungsgemäß wird die Menge an kationischem und anionischem Monomer so gewählt, dass der Betrag der Differenz der Anteile des kationischen und des anionischen Monomers in Mol%, jeweils bezogen auf die Gesamtmolzahl der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, maximal 10 Mol% beträgt.

[0047] Die daraus entstehenden amphoteren Polymere sind bei pH 7 und 20°C überwiegend neutral geladen.

[0048] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck Alkyl geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Geeignete Alkylgruppen sind z. B. C₁-C₆-Alkyl- und besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkylgruppen. Dazu zählen insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methyl-

butyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, etc.

[0049] Im Folgenden werden Verbindungen, die sich von Acrylsäure und Methacrylsäure ableiten können teilweise verkürzt durch Einfügen der Silbe "(meth)" in die von der Acrylsäure abgeleitete Verbindung bezeichnet.

[0050] Je nach Art der dissoziierbaren Gruppen unterscheidet man kationische und anionische Monomere. Betrachtet wird dabei die Ladung des ungesättigten Monomers.

[0051] Unter kationischen Monomeren sind nachfolgend basische Gruppen enthaltende Monomere, die quaterniert sind oder protoniert bzw. protonierbar sind, zu verstehen.

[0052] Unter anionischen Monomeren sind nachfolgend Monomere mit Säuregruppen zu verstehen, also Resten mit abspaltbarem oder abgespaltenem Proton.

[0053] Bevorzugte kationische Monomere sind ausgewählt unter Estern von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen, vorzugsweise C_2 - C_{12} -Aminoalkoholen, Amiden von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Diaminen, sowie die N- C_1 - C_8 -monoalkyliert oder N- C_1 - C_8 -dialkylierte Derivate der Ester bzw. Amide.

[0054] 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.

[0055] Darüber hinaus sind als weitere Monomere (b) 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.

[0056] 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 Alkylepoxiden.

[0057] Weiterhin sind als Monomere (b) 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.

[0058] Als ethylenisch ungesättigte anionische Monomere (c) kommen beispielsweise monoethylenisch ungesättigte C_3 - bis C_5 -Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Allylessigsäure und Vinyllessigsäure, monoethylenisch ungesättigte C_3 - bis C_5 -Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure und Methylenmalonsäure, Sulfonsäuren wie Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Allylsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, Phosphonsäuren wie Vinylphosphonsäure und/oder die Salzen dieser Säuren insbesondere die Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder Ammoniumsalze dieser Säuren in Betracht. 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 Tetraethylenpentaamin.

[0059] Zu den bevorzugt eingesetzten anionischen Monomeren gehören Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure und Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Besonders bevorzugt sind Polymerisate auf Basis von Acrylsäure.

[0060] Die Copolymerisate können zur Modifizierung gegebenenfalls wenigstens ein weiteres Monomer der Gruppe (d) in einpolymerisierter Form enthalten, welches unter keines der Monomere (a), (b) und (c) fällt, sondern ein von diesen verschiedenes monoethylenisch ungesättigtes Monomer ist. Beispielhaft seien als Monomere (d) Nitrile von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie beispielsweise Acrylnitril und Methacrylnitril genannt.

[0061] Weiterhin geeignete Monomere der Gruppe (d) sind:

Ester α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit einwertigen C_1 - C_{30} -Alkanolen, C_2 - C_{30} -Alkandiolen und Estern von Vinylalkohol und Allylalkohol mit C_1 - C_{30} -Monocarbonsäuren, N-Vinylamide, Methacrylamid sowie N-mono- und disubstituierte Acrylamide und Methacrylamide, N-Vinylactamen, Lactone mit α,β -ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, Vinylaromaten, Vinylhalogeniden, Vinylidenhalogeniden, C_2 - C_8 -Monoolefinen und Mischungen davon.

[0062] Beispiele für Vertreter dieser Gruppe (d) 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-

Ocytl(meth)acrylat, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, 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, 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, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethylthiacrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 6-Hydroxyhexyl(meth)acrylat und Mischungen davon.

[0063] Geeignete Monomere (d) 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.

[0064] Geeignete zusätzliche Monomere (d) sind weiterhin Ethylen, Propylen, Isobutylen, Butadien, Styrol, α -Methylstyrol, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid und Mischungen davon.

[0065] Die zuvor genannten Monomere (d) können einzeln oder in Form von beliebigen Mischungen eingesetzt werden.

[0066] Eine weitere Modifizierung der Copolymerisate ist dadurch möglich, dass man bei der Copolymerisation Monomere (e) einsetzt, die mindestens zwei Doppelbindungen im Molekül enthalten, z.B. Triallylamin, Tetraallylammoniumchlorid, Methylenbisacrylamid, Glykoldiacrylat, Glykoldimethacrylat, Glycerintriacrylat, Pentaerythrittrialylether, mindestens zweifach mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure veresterte Polyalkylenglykole oder Polyole wie Pentaerythrit, Sobit oder Glukose. Ebenfalls geeignet sind Allyl und Vinyl ether von Polyalkylenglykole oder Polyole wie Pentaerythrit, Sobit oder Glukose. Falls mindestens ein Monomer der Gruppe (d) bei der Copolymerisation eingesetzt wird, so betragen die angewendeten Mengen bis zu 2 Mol-%, z.B. 0,001 bis 1 Mol-%.

[0067] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden Copolymere, die erhältlich sind durch Polymerisation von

a) 20 bis 50 Mol-% Acrylamid, bezogen auf die Gesamtanzahl der zur Polymerisation eingesetzten Monomere,

b) 25 bis 40 Mol-%, bezogen auf die Gesamtanzahl der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens eines kationischen Monomers,

c) 25 bis 40 Mol-%, bezogen auf die Gesamtanzahl der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens eines anionischen Monomers, das ausgewählt ist unter monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Dicarbonsäuren, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren und/oder den Salzen dieser Säuren,

d) 0 bis 30 Mol-%, bezogen auf die Gesamtanzahl der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Monomere, die von den Monomeren (a), (b) und (c) verschieden sind, und

e) 0 bis 5 Mol-% bezogen auf die Gesamtanzahl der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, einer oder mehrerer Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisen,

wobei der Betrag der Differenz der Anteile des kationischen und des anionischen Monomers in Mol%, jeweils bezogen auf die Gesamtanzahl der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, maximal 10 Mol% beträgt.

[0068] Die Herstellung der wasserlöslichen amphoteren Copolymerisate, erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren. Die Herstellung der wasserlöslichen amphoteren Copolymerisate 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, Isopropanol etc.

[0069] Die Polymerisationstemperaturen liegen vorzugsweise in einem Bereich von etwa 30 bis 200 °C, besonders bevorzugt 40 bis 110 °C. Die Polymerisation kann unter atmosphärischem Druck aber auch unter vermindertem oder erhöhtem Druck ablaufen. Ein geeigneter Druckbereich liegt zwischen 0,1 und 5 bar.

[0070] Die anionischen Monomere (c) werden vorzugsweise in der Salzform eingesetzt. Der pH-Wert wird zur Copolymerisation vorzugsweise auf einen Wert im Bereich von 3 bis 8 eingestellt. Durch Einsatz eines üblichen Puffers oder durch Messung des pH-Werts und entsprechende Zugabe von Säure oder Base kann der pH-Wert während der Polymerisation konstant gehalten werden.

[0071] Zur Herstellung der Copolymerisate können die Monomeren mit Hilfe von Radikale bildenden Initiatoren polymerisiert werden.

[0072] Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können die hierfür üblichen Peroxo- und/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder Ammoniumperoxidisulfate, Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, Succinylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat,

tert.-Butylpermaleinat, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidicarbamat, Bis-(o-toluoyl)-peroxid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperisobutytrat, tert.-Butylperacetat, Di-tert.-amylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azo-bis-isobutyronitril, Azo-bis-(2-amidonopropan)dihydrochlorid oder 2-2'-Azo-bis-(2-methyl-butyronitril). Geeignet sind auch Initiatormischungen oder Redox-Initiator-Systeme, wie z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfid, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfat, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CuI}$ sowie Natrium oder Ammoniumperoxodisulfat/Natriumdisulfid.

[0073] Zur Einstellung des Molekulargewichts kann die Polymerisation in Gegenwart wenigstens eines Reglers erfolgen. Als Regler können die üblichen, dem Fachmann bekannten Verbindungen, wie z. B. Schwefelverbindungen, z. B. Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglycolat, Thioglycolsäure, Natriumhypophosphit, Ameisensäure oder Dodecylmercaptan sowie Tribromchlormethan oder andere Verbindungen, die regelnd auf das Molekulargewicht der erhaltenen Polymerisate wirken, eingesetzt werden.

[0074] Die Molmasse der wasserlöslichen amphoteren Copolymerisate beträgt beispielsweise mindestens 10 000, vorzugsweise mindestens 100 000 Dalton und insbesondere mindestens 250 000 Dalton. Die Molmassen der Copolymerisate betragen dann z.B. 10 000 bis 10 Millionen, vorzugsweise 100 000 bis 5 Millionen (z.B. bestimmt durch Lichtstreuung). Dieser Molmassenbereich entspricht beispielsweise K-Werten von 5 bis 300, vorzugsweise 10 bis 200 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5%iger wässriger Kochsalzlösung bei 25 °C und einer Polymerkonzentration von 0,1 Gew.-%).

[0075] Die wasserlöslichen, amphoteren Copolymerisate können eine anionische oder eine kationische Überschußladung tragen oder auch elektrisch neutral sein, wenn gleich viele anionische und kationische Gruppen im Copolymerisat vorliegen.

[0076] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht einen abrissfreieren Betrieb der Papiermaschine. Die im Verfahren entstehende Papierbahn bzw. Papierblatt zeigt eine deutlich erhöhte Nassgefügefestigkeit.

[0077] Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutern. Die Prozentangaben in den Beispielen sind Gewichtsprozent, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiele

Herstellung der Copolymere

Beispiel P1: Herstellung von Polymer I

[0078] In einem 2 l 5-Hals-Kolben ausgestattet mit einem Ankerrührer, einem Thermometer, einem absteigenden Kühler und einer Stickstoffeinleitung wurden 400 g deionisiertes Wasser vorgelegt. Weiterhin wurden die folgenden Zulaufe bereitgestellt:

- Zulauf 1: In einem Becherglas wurden die folgenden Komponenten vermischt: 250 g deionisiertes Wasser
 95,6 g 50 gew.-%ige, wässrige Acrylamidlösung
 121,9 g 80 gew.-%ige, wässrige Lösung von Acryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid
 148,1 g 32 gew.-%ige, wässrige Natriumacrylat-Lösung
 0,2 g 1 gew.-%ige, wässrige Lösung von Diethyltriäminpentaessigsäure Durch die Zugabe von ca.
 32 g einer 37%igen Salzsäure wurde der pH auf 4,1 eingestellt
- Zulauf 2: 60,0 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropane)-dihydrochlorid
- Zulauf 3: 16,5 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropane)-dihydrochlorid

[0079] Die Vorlage wurde auf 63°C erwärmt und der Druck mittels einer Wasserstrahlpumpe so weit abgesenkt, dass das Wasser gerade zu sieden begann. Die Zulaufe 1 und 2 wurden gleichzeitig gestartet, der Zulauf 1 in 2 Stunden und der Zulauf 2 in 3 Stunden bei konstanter Innentemperatur zur Vorlage gegeben. Nach Ende von Zulauf 2 wurde die Reaktion eine weitere Stunde bei 63°C gehalten, anschließend wurde auf 72°C aufgeheizt und entsprechend das Vakuum reduziert. Die Reaktionsmischung wurde weitere 2 Stunden bei 72°C gehalten, dann wurde Zulauf 3 auf einmal zugegeben und weitere 2 Stunden bei 72°C nachpolymerisiert. Anschließend wurde das Vakuum aufgehoben, der Ansatz mit 500 g deionisiertem Wasser verdünnt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Während der gesamten Polymerisation wurden 208g Wasser abdestilliert.

[0080] Erhalten wurde eine klare, farblose, viskose Lösung eines Polymers mit der Zusammensetzung von 40 mol% Acrylamid, 30 mol% Acryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid und 30 mol% Natriumacrylat.

Feststoffgehalt: 14,5 Gew.-%

EP 2 723 943 B1

(fortgesetzt)

Viskosität: 10 600 mPas (Brookfield, Spindel 7, 50Upm, Raumtemperatur)
K-Wert 120 (0,1 %ige Lösung des Polymers in einer 5 gew.-%igen wässrigen Kochsalzlösung)

5

Beispiel P2: Herstellung von Polymer II

10 **[0081]** In einem 2 l 5-Hals-Kolben ausgestattet mit einem Ankerrührer, einem Thermometer, einem absteigenden Kühler und einer Stickstoffeinleitung wurden 400 g deionisiertes Wasser vorgelegt. Weiterhin wurden die folgenden Zulaufe bereitgestellt:

Zulauf 1: In einem Becherglas wurden die folgenden Komponenten vermischt: 250 g deionisiertes Wasser
119,5 g 50 gew.-%ige, wässrige Acrylamidlösung
113,8 g 80 gew.-%ige, wässrige Lösung von Acryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid
15 108,6 g 32 gew.-%ige, wässrige Natriumacrylat-Lösung
0,2 g 1 gew.-%ige, wässrige Lösung von Diethylentriaminpentaessigsäure Durch die Zugabe von ca.
38 g einer 37%igen Salzsäure wurde der pH auf 4,1 eingestellt
Zulauf 2: 63,5 g einer 1 %igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropane)-dihydrochlorid
20 Zulauf 3: 17,0 g einer 1 %igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropane)-dihydrochlorid

25 **[0082]** Die Vorlage wurde auf 66°C erwärmt und der Druck mittels einer Wasserstrahlpumpe so weit abgesenkt, dass das Wasser gerade zu sieden begann. Die Zulaufe 1 und 2 wurden gleichzeitig gestartet, der Zulauf 1 in 2 Stunden und der Zulauf 2 in 3 Stunden bei konstanter Innentemperatur zur Vorlage gegeben. Nach Ende von Zulauf 2 wurde die Reaktion eine weitere Stunde bei 66°C gehalten, anschließend wurde auf 78°C aufgeheizt und entsprechend das Vakuum reduziert. Die Reaktionsmischung wurde weitere 2 Stunden bei 78°C gehalten, dann wurde Zulauf 3 auf einmal zugegeben und weitere 2 Stunden bei 78°C nachpolymerisiert. Anschließend wurde das Vakuum aufgehoben, der Ansatz mit 500 g deionisiertem Wasser verdünnt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Während der gesamten Polymerisation wurden 200g Wasser abdestilliert.

30 **[0083]** Erhalten wurde eine klare, farblose, viskose Lösung eines Polymers mit der Zusammensetzung von 50 mol% Acrylamid, 28 mol% Acryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid und 22 mol% Natriumacrylat.

Feststoffgehalt: 14,1 Gew.-%
Viskosität: 42 000 mPas (Brookfield, Spindel 7, 50Upm, Raumtemperatur)
35 K-Wert 125 (0,1 %ige Lösung des Polymers in einer 5%igen wässrigen Kochsalzlösung)

Beispiel P3: Herstellung von Polymer III

40 **[0084]** In einem 2 l 5-Hals-Kolben ausgestattet mit einem Ankerrührer, einem Thermometer, einem absteigenden Kühler und einer Stickstoffeinleitung wurden 400 g deionisiertes Wasser vorgelegt. Weiterhin wurden die folgenden Zulaufe bereitgestellt:

Zulauf 1: In einem Becherglas wurden die folgenden Komponenten vermischt: 250 g deionisiertes Wasser
45 71,7 g 50 gew.-%ige, wässrige Acrylamidlösung
130,1 g 80 gew.-%ige, wässrige Lösung von Acryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid
187,8 g 32 gew.-%ige, wässrige Natriumacrylat-Lösung
0,2 g 1 gew.-%ige, wässrige Lösung von Diethylentriaminpentaessigsäure Durch die Zugabe von ca.
34 g einer 37%igen Salzsäure wurde der pH auf 4.1 eingestellt
50 Zulauf 2: 60,3 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropane)-di hydrochlorid
Zulauf 3: 16,0 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropane)-dihydrochlorid

55 **[0085]** Die Vorlage wurde auf 63°C erwärmt und der Druck mittels einer Wasserstrahlpumpe so weit abgesenkt, dass das Wasser gerade zu sieden begann. Die Zulaufe 1 und 2 wurden gleichzeitig gestartet, der Zulauf 1 in 2 Stunden und der Zulauf 2 in 3 Stunden bei konstanter Innentemperatur zur Vorlage gegeben. Nach Ende von Zulauf 2 wurde die Reaktion eine weitere Stunde bei 63°C gehalten, anschließend wurde auf 72°C aufgeheizt und entsprechend das Vakuum reduziert. Die Reaktionsmischung wurde weitere 2 Stunden bei 72°C gehalten, dann wurde Zulauf 3 auf einmal zuge-

EP 2 723 943 B1

geben und weitere 2 Stunden bei 72°C nachpolymerisiert. Anschließend wurde das Vakuum aufgehoben, der Ansatz mit 500 g deionisiertem Wasser verdünnt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Während der gesamten Polymerisation wurden 200g Wasser abdestilliert.

[0086] Erhalten wurde eine klare, farblose, viskose Lösung eines Polymers mit der Zusammensetzung von 30 mol% Acrylamid, 32 mol% Acryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid und 38 mol% Natriumacrylat.

Feststoffgehalt:	14,8 Gew.-%
Viskosität:	12 000 mPas (Brookfield, Spindel 7, 50Upm, Raumtemperatur)
K-Wert	117 (0,1 %ige Lösung des Polymers in einer 5 gew.-%igen wässrigen Kochsalzlösung)

Beispiel P4: Herstellung von Polymer IV (nicht erfindungsgemäß)

[0087] In einem 2 l 5-Hals-Kolben ausgestattet mit einem Ankerrührer, einem Thermometer, einem absteigenden Kühler und einer Stickstoffeinleitung wurden 400 g deionisiertes Wasser vorgelegt. Weiterhin wurden die folgenden Zulaufe bereitgestellt:

Zulauf 1:	In einem Becherglas wurden die folgenden Komponenten vermischt: 287,7 g deionisiertes Wasser 214,3 g 50 gew.-%ige, wässrige Acrylamidlösung 78,1 g 80 gew.-%ige, wässrige Lösung von Acryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid 94,9 g 32 gew.-%ige, wässrige Natriumacrylat-Lösung 0,3 g 1 %ige, wässrige Lösung von Diethylentriaminpentaessigsäure Durch die Zugabe von ca. 20 g einer 37%igen Salzsäure wurde der pH auf 4.1 eingestellt.
Zulauf 2:	67,1 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropane)-dihydrochlorid
Zulauf 3:	17,7 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropane)-dihydrochlorid

[0088] Die Vorlage wurde auf 64°C erwärmt und der Druck mittels einer Wasserstrahlpumpe so weit abgesenkt, so das Wasser gerade zu sieden begann. Die Zulaufe 1 und 2 wurden gleichzeitig gestartet und der Zulauf 1 in 2 Stunden und der Zulauf 2 in 3 Stunden bei konstanter Innentemperatur zur Vorlage gegeben. Nach Ende von Zulauf 1 wurde das Zulaufgefäß mit 50 ml deionisiertem Wasser nachgespült. Nach Ende von Zulauf 2 wurde die Reaktion weitere 30 min bei 64°C gehalten, anschließend wurden 100 ml deionisiertes Wasser zugegeben und auf 72°C aufgeheizt und entsprechend das Vakuum reduziert. Die Reaktionsmischung wurde weitere 1,5 Stunden bei 72°C gehalten. Dann wurde Zulauf 3 auf einmal zugegeben und weitere 2 Stunden bei 72°C nachpolymerisiert. Anschließend wurde das Vakuum aufgehoben, der Ansatz mit 500g deionisiertem Wasser verdünnt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Während der gesamten Polymerisation wurden 220g Wasser abdestilliert.

[0089] Erhalten wurde eine klare, farblose, viskose Lösung eines Polymers mit der Zusammensetzung von 70 mol% Acrylamid, 15 mol% Acryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid und 15 mol% Natriumacrylat.

Feststoffgehalt:	13,6 Gew.-%
Viskosität:	21 600 mPas (Brookfield, Spindel 7, 50Upm, Raumtemperatur)
K-Wert	129 (0,1 %ige Lösung des Polymers in einer 5 gew.-%igen wässrigen Kochsalzlösung)

Beispiel P5: Herstellung von Polymer V (nicht erfindungsgemäß)

[0090] In einem 2 l 5-Hals-Kolben ausgestattet mit einem Ankerrührer, einem Thermometer, einem absteigenden Kühler und einer Stickstoffeinleitung wurden 400 g deionisiertes Wasser vorgelegt. Weiterhin wurden die folgenden Zulaufe bereitgestellt:

Zulauf 1:	In einem Becherglas wurden die folgenden Komponenten vermischt: 290,2 g deionisiertes Wasser 183,7 g 50 gew.-%ige, wässrige Acrylamidlösung 78,1 g 80 gew.-%ige, wässrige Lösung von Acryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid 158,1 g 32 gew.-%ige, wässrige Natriumacrylat-Lösung 0,2 g 1 %ige, wässrige Lösung von Diethylentriaminpentaessigsäure Durch die Zugabe von ca. 20 g einer 37%igen Salzsäure wurde der pH auf 4.1 eingestellt.
Zulauf 2:	75,1 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropane)-dihydrochlorid

(fortgesetzt)

Zulauf 3: 18,0 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropane)-dihydrochlorid

[0091] Die Vorlage wurde auf 66°C erwärmt und der Druck mittels einer Wasserstrahlpumpe so weit abgesenkt, so das Wasser gerade zu sieden begann. Die Zuläufe 1 und 2 wurden gleichzeitig gestartet und der Zulauf 1 in 2 Stunden und der Zulauf 2 in 3 Stunden bei konstanter Innentemperatur zur Vorlage gegeben. Nach Ende von Zulauf 1 wurde das Zulaufgefäß mit 50 ml deionisiertem Wasser nachgespült. Nach Ende von Zulauf 2 wurde die Reaktion weitere 30 min bei 66°C gehalten, anschließend wurden 100 ml deionisiertes Wasser zugegeben und auf 75°C aufgeheizt und entsprechend das Vakuum reduziert. Die Reaktionsmischung wurde weitere 1.5 Stunden bei 75°C gehalten. Dann wurde Zulauf 3 auf einmal zugegeben und weitere 2 Stunden bei 75°C nachpolymerisiert. Anschließend wurde das Vakuum aufgehoben, der Ansatz mit 500g deionisiertem Wasser verdünnt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Während der gesamten Polymerisation wurden 220g Wasser abdestilliert.

[0092] Erhalten wurde eine klare, farblose, viskose Lösung eines Polymers mit der Zusammensetzung von 60 mol% Acrylamid, 15 mol% Acryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid und 25 mol% Natriumacrylat.

Feststoffgehalt: 12,1 Gew.-%

Viskosität: 33 500 mPas (Brookfield, Spindel 7, 50Upm, Raumtemperatur)

K-Wert 125 (0,1 %ige Lösung des Polymers in einer 5 gew.-%igen wässrigen Kochsalzlösung)

[0093] Prüfung der oben beschriebenen Polymeren I bis V zur Erhöhung der initialen Nassgefügefestigkeit von Papier. Um den Blattbildungsprozeß im Labormaßstab zu simulieren, muss die Faserstoffkonzentration des Dünnstoffes in den Beispielen auf 3,5 g/l eingestellt werden.

Vorbehandlung der Faserstoffsuspension

[0094] Gebleichtem Birkensulfat wurde bei einer Faserstoffkonzentration von 4% im Laborpulper stippenfrei aufgeschlagen, bis ein Mahlgrad von 30°SR erreicht war. Dem aufgeschlagenen Stoff wurden anschließend ein optischer Aufheller (Blankophor® PSG) sowie eine vollständig aufgeschlossene kationische Stärke (HiCat® 5163 A) zugegeben und 5 Minuten einwirken gelassen. Der Aufschluss der kationischen Stärke erfolgte zuvor als 10%-ige Stärkeslurry in einem Jet-Kocher bei 130°C und 1 Minute Verweilzeit. Die Dosiermenge des optischen Aufhellers betrug 0,5 Gew.-% Handelsware, bezogen auf den Trockengehalt der Faserstoffsuspension. Die Dosiermenge der kationischen Stärke betrug 0,8 % Stärke (fest), bezogen auf den Trockengehalt der Faserstoffsuspension. Der Faserstoffgehalt der Faserstoffsuspension nach Zugabe von Stärke und optischem Aufheller betrug 3,5 % (35 g/l).

Beispiele 1 bis 3

[0095] Drei Bechergläser wurden mit jeweils 50g der oben beschriebenen vorbehandelten Faserstoffsuspension befüllt. Zu jedem der Bechergläser dosierte man jeweils 2 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung eines der oben beschriebenen Polymere I - III unter leichtem Rühren der Faserstoffsuspension (entspricht 1% Polymer (fest) auf Faserstoff (fest)). Anschließend wurden die Faserstoffsuspensionen durch Zugabe von Wasser auf eine Faserstoffkonzentration von jeweils 0,35% verdünnt. Danach wurde eine 20 gew.-%ige Carbonat-Pigmentslurry (PCC, Syncarb F474 der Firma Omya) zugesetzt. Die zugegebene Menge der Pigmentsuspension (entspricht Füllstoffsuspension) wurde in mehreren Vorversuchen so eingestellt, dass der Pigmentgehalt in den daran anschließend gebildeten Laborblättern etwa 20% betrug. Die Faserstoffsuspensionen wurde zwei Minuten nach der Pigmentzugabe auf einen Rapid-Köthen-Blattbildner nach ISO 5269/2 zu Blättern einer Flächenmasse von 100 g/qm verarbeitet. Die nassen Blätter wurden anschließend vom Siebrahmen abgenommen und zwischen zwei Saugfilze gelegt. Das Paket bestehend aus Saugfilzen und dem nassen Papier wurde anschließend in einer statischen Presse bei einem Pressendruck von 6 bar gepresst. Es wurde dabei jeweils bis zu einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% der nassen Blätter gepresst.

Beispiele 4, 5 und 7 (nicht erfindungsgemäß)

[0096] Drei Bechergläser wurden mit jeweils 50g der oben beschriebenen vorbehandelten Faserstoffsuspension befüllt. Zu zwei der Bechergläser dosierte man jeweils 2 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung eines der oben beschriebenen Polymere IV und V unter leichtem Rühren der Faserstoffsuspension. Der Faserstoff im dritten Becherglas diente als Referenz und blieb unbehandelt (Beispiel 7).

[0097] Anschließend wurden die Faserstoffsuspensionen in allen 3 Bechergläsern durch Zugabe von Wasser auf eine

Faserstoffkonzentration von jeweils 0,35% verdünnt. Danach wurde jeweils eine 20 gew.-%ige Carbonat-Pigmentslurry (PCC, Syncarb F474 der Firma Omya) der Mischung zugesetzt. Die zugegebene Menge der Pigmentsuspension wurde in mehreren Vorversuchen so eingestellt, dass der Pigmentgehalt in den daran anschließend gebildeten Laborblättern etwa 20% betrug. Die Faserstoffsuspensionen wurde zwei Minuten nach der Pigmentzugabe auf einen Rapid-Köthen-

Blattbildner nach ISO 5269/2 zu Blättern einer Flächenmasse von 100 g/qm verarbeitet. Die nassen Blätter wurden anschließend vom Siebrahmen abgenommen und zwischen zwei Saugfilze gelegt. Das Paket bestehend aus Saugfilzen und dem nassen Papier wurde anschließend in einer statischen Presse bei einem Pressendruck von 6 bar gepresst. Durch Anpassen der Verweildauer der Papiere innerhalb der Pressenanordnung wurde dabei jeweils bis zu einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% der nassen Blätter gepresst.

Beispiel 6 (nicht erfindungsgemäß - Dosierung im Dünnstoff)

[0098] 50 g der vorbehandelten Faserstoffsuspension (Dickstoff) wurde durch die Zugabe von 450 g Wasser auf eine Faserstoffkonzentration von 0,35% verdünnt (entspricht 3,5 g/l). Zu 500 g der verdünnten Faserstoffsuspension (Dünnstoff) wurde 2 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung Polymer I zugegeben (entspricht 1 Gew.-% Polymer (fest) bezogen auf Faserstoff (fest)).

Danach wurde jeweils eine 20 gew.-%ige Carbonat-Pigmentslurry (PCC, Syncarb F474 der Firma Omya) der Mischung zugesetzt. Die zugegebene Menge der Pigmentsuspension wurde in mehreren Vorversuchen so eingestellt, dass der Pigmentgehalt in den daran anschließend gebildeten Laborblättern etwa 20% betrug.

[0099] Die Faserstoffsuspension wurde zwei Minuten nach der Pigmentzugabe auf einen Rapid-Köthen-Blattbildner nach ISO 5269/2 zu Blättern einer Flächenmasse von 100 g/qm verarbeitet. Die nassen Blätter wurden anschließend vom Siebrahmen abgenommen und zwischen zwei Saugfilze gelegt. Das Paket bestehend aus Saugfilzen und dem nassen Papier wurde anschließend in einer statischen Presse bei einem Pressendruck von 6 bar gepresst. Durch Anpassen der Verweildauer der Papiere innerhalb der Pressenanordnung wurde dabei jeweils bis zu einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% der nassen Blätter gepresst.

Beispiele 8, 9 und 10 (nicht erfindungsgemäß)

[0100] Drei Bechergläser wurden mit jeweils 50g der oben beschriebenen vorbehandelten Faserstoffsuspension befüllt. Zu jedem der Bechergläser dosierte man jeweils 2 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung eines der oben beschriebenen Polymere I - III unter leichtem Rühren der Faserstoffsuspension (entspricht 1% Polymer (fest) auf Faserstoff (fest)). Anschließend wurde die Faserstoffsuspensionen durch Zugabe von Wasser auf eine Faserstoffkonzentration von jeweils 0,35% verdünnt. Danach wurde eine 20 gew.-%ige Carbonat-Pigmentslurry (PCC, Syncarb F474 der Firma Omya) zugesetzt. Die zugegebene Menge der Pigmentsuspension wurde in mehreren Vorversuchen so eingestellt, dass der Pigmentgehalt in den daran anschließend gebildeten Laborblättern etwa 20% betrug. Die Faserstoffsuspensionen wurde zwei Minuten nach der Pigmentzugabe auf einen Rapid-Köthen-Blattbildner nach ISO 5269/2 zu Blättern einer Flächenmasse von 100 g/qm verarbeitet. Die nassen Blätter wurden anschließend vom Siebrahmen abgenommen und zwischen zwei Saugfilze gelegt. Das Paket bestehend aus Saugfilzen und dem nassen Papier wurde anschließend in einer statischen Presse bei einem Pressendruck von 6 bar gepresst. Durch Anpassen der Verweildauer innerhalb der Pressenanordnung wurde dabei jeweils bis zu einem Feststoffgehalt der nassen Blätter gepresst, der Tabelle 1 zu entnehmen ist.

Beispiel 11

[0101] Es wurde wie in Beispiel 7 vorgegangen und unbehandeltes Pigment (PCC, Syncarb F474 der Firma Omya) eingesetzt. Die Pressendauer in der statischen Presse wurde so eingestellt, dass der Feststoffgehalt der nassen Blätter unterhalb des Grenztrockengehaltes unter Berücksichtigung des Pigmentgehaltes lag. In diesem Fall also unterhalb von 50%, bei 48,7 %.

Anwendungstechnische Prüfung: Bestimmung der initialen Nassgefügefestigkeit

[0102] Von der initialen Nassgefügefestigkeit zu unterscheiden sind die Nassfestigkeit und die initiale Nassfestigkeit von Papier, weil beide Eigenschaften an Papieren gemessen werden, die nach dem Trocknen wieder auf einen definierten Wassergehalt angefeuchtet werden. Die initiale Nassfestigkeit ist ein wichtiger Parameter bei der Beurteilung von nicht permanent nassfesten Papieren. Ein getrocknetes und danach wieder angefeuchtetes Papier hat eine ganz andere Nassfestigkeit als ein feuchtes Papier, das direkt nach dem Durchlaufen der Sieb- und Pressenpartie einer Papiermaschine vorliegt.

[0103] Die Bestimmung der initialen Nassgefügefestigkeit an dem nassen Papier erfolgt jeweils nach dem Voith-

Verfahren (vgl. M.Schwarz und K. Bechtel "Initiale Gefügefestigkeit bei der Blattbildung", in Wochenblatt für Papierfabrikation 131, Seiten 950 - 957 (2003) Nr. 16. dazu wurden die nassen Blätter nach dem Pressen in der statischen Presse auf eine Kunststoffunterlage abgeschlagen und auf eine Schneideunterlage übertragen. Anschließend wurden die Probenstreifen mit einer definierten Länge und breite aus dem Blatt geschnitten. Unter konstantem Druck wurden diese solange gepresst, bis der gewünschte Trockengehalt erreicht war. Für die Untersuchung der nach den oben angegebenen Beispielen erhaltenen Papierblätter wurden jeweils vier Trockengehalte im Bereich zwischen 42% und 58% eingestellt. Aus diesen Werten wurde mit Hilfe eines in der oberen Literaturstelle beschriebenen Anpassungsverfahrens die initiale Nassgefügefestigkeit bei 50% Trockengehalt bestimmt. Die eigentliche Messung der initialen Nassgefügefestigkeit erfolgte an einer vertikalen Zugprüfmaschine mit einer speziellen Klemmeinrichtung. Die in der Zugmaschine bestimmte Kraft wurde in den Flächenmassenunabhängigen sogenannten INF-Index umgerechnet. Für eine genaue Beschreibung der Klemmeinrichtung, des Messablaufs, der Bestimmung des Trockengehaltes im Papier und der Datenverarbeitung kann die oben angegebene Literaturstelle herangezogen werden.

[0104] Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 1 wiedergegeben

Tabelle 1: Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfung zur Herstellung von Papier mit einem Füllstoffgehalt von 20 Gew.-%. Gemäß der Berechnung des Grenztrockengehaltes $G(x) = G(20)$ ist erfindungsgemäß zu einem Feststoffgehalt von mindestens 50 Gew.-% zu pressen:

$$G(20) = 48 + (20 - 15) \cdot 0,4 = 50$$

Beispiel	Polymer	INF-Index [Nm/g]	Feststoffgehalt bis zu dem gepresst wurde[%]
1	I	3,3	50,3
2	II	3,1	50,5
3	III	2,9	50,2
4 nicht erfindungsgemäß	IV	2,1	50,9
5 nicht erfindungsgemäß	V	2,0	51,2
6 nicht erfindungsgemäß (Polymer I im Dünnstoff)	I	2,2	50,6
7 nicht erfindungsgemäß	-	1,7	51,3
8 nicht erfindungsgemäß	I	1,5	48,6
9 nicht erfindungsgemäß	II	1,4	48,8
10 nicht erfindungsgemäß	III	1,3	48,3
11 nicht erfindungsgemäß	-	1,4	48,7

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton umfassend das Entwässern eines füllstoffhaltigen Papierstoffes, der wenigstens ein wasserlösliches amphoter Copolymer enthält, unter Blattbildung in der Siebpartie und anschließendem Pressen des Papiers in der Pressenpartie, wobei man zu einem Papierstoff mit einer Faserstoffkonzentration im Bereich von 20 bis 40 g/l das wenigstens eine wasserlösliche, amphotere Copolymer dosiert, anschließend den Papierstoff auf eine Faserstoffkonzentration im Bereich von 5 bis 15 g/l verdünnt, den verdünnten Papierstoff unter Bildung eines Blattes entwässert und das Blatt in der Pressenpartie auf einen Feststoffgehalt $G(x)$ Gew.-% oder größer presst und sich $G(x)$ berechnet nach

$$G(x) = 48 + (x - 15) \cdot 0,4$$

wobei x für den Zahlwert des Füllstoffgehalts des trockenen Papiers, Pappe oder Kartons (in Gew.-%) und $G(x)$ für den Zahlwert des minimalen Feststoffgehalts (in Gew.-%), auf den das Blatt gepresst wird, steht,

wobei das wasserlösliche, amphotere Copolymer erhältlich ist durch Polymerisieren einer Mischung aus

- a) 20 bis 60 Mol-% Acrylamid, bezogen auf die Gesamtmolzahl der zur Polymerisation eingesetzten Monomere,
- b) 20 bis 60 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolzahl der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens eines kationischen Monomers,
- c) 20 bis 60 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolzahl der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens eines anionischen Monomers, das ausgewählt ist unter monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Dicarbonsäuren, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren und/oder den Salzen dieser Säuren
- d) 0 bis 30 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolzahl der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Monomere, die von den Monomeren (a), (b) und (c) verschieden sind, und
- e) 0 bis 5 Mol-% bezogen auf die Gesamtmolzahl der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, einer oder mehrerer Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisen,

wobei der Betrag der Differenz der Anteile des kationischen und des anionischen Monomers in Mol%, jeweils bezogen auf die Gesamtmolzahl der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, maximal 10 Mol% beträgt, wobei das wasserlösliche, amphotere Copolymer dem Papierstoff mit einer Faserstoffkonzentration im Bereich von 20 bis 40 g/l und vor Zugabe eines Füllstoffs zugesetzt werden, wobei bei einem Füllstoffgehalt von 15 oder kleiner auf einen Feststoffgehalt von mindestens 48 Gew.-% gepresst wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Papierstoff als Faserstoff ausschließlich einen Faserstoff enthält, der einen Mahlgrad von $\leq 30^\circ$ SR aufweist.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wasserlösliche, amphotere Copolymer in einer Menge von 0,05 bis 5,00 Gew.-%, bezogen auf Faserstoff, zugesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wasserlösliche, amphotere Copolymer erhältlich ist durch Polymerisieren einer Mischung mit wenigstens einem kationischen Monomer ausgewählt unter den Estern von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen, Amidn von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Diaminen, sowie den N-C₁-C₈-monoalkyliert oder N-C₁-C₈-dialkylierte Derivate dieser Ester bzw. dieser Amide.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wasserlösliche, amphotere Copolymeren erhältlich ist durch Polymerisieren einer Mischung mit wenigstens einem anionischen Monomer ausgewählt unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure und Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und den Salzen dieser Säuren.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 **dadurch gekennzeichnet, dass** das wasserlösliche, amphotere Copolymer erhältlich ist durch Polymerisieren einer Mischung aus

- a) 20 bis 50 Mol-% Acrylamid, bezogen auf die Gesamtmolzahl der zur Polymerisation eingesetzten Monomere,
- b) 25 bis 40 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolzahl der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens eines kationischen Monomers,
- c) 25 bis 40 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolzahl der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens eines anionischen Monomers, das ausgewählt ist unter monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Monocarbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Dicarbonsäuren, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren und/oder den Salzen dieser Säuren,
- d) 0 bis 30 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolzahl der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Monomere, die von den Monomeren (a), (b) und (c) verschieden sind, und
- e) 0 bis 5 Mol-% bezogen auf die Gesamtmolzahl der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, einer oder mehrerer Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisen,

wobei der Betrag der Differenz der Anteile des kationischen und des anionischen Monomers in Mol%, jeweils bezogen auf die Gesamtmolzahl der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, maximal 10 Mol% beträgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit einem Füllstoffgehalt von 17 bis 32, **dadurch gekennzeichnet, dass** man in der Presspartie auf mindestens einen Feststoffgehalt im Bereich von 49 bis 55 presst.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit einem Füllstoffgehalt von 15 oder kleiner, **dadurch gekennzeichnet, dass** man in der Presspartie auf mindestens einen Feststoffgehalt von 48 Gew.-% presst.

Claims

1. A process for production of paper, card and board comprising draining a filler-containing paper stock comprising at least one water-soluble amphoteric copolymer with sheet formation in the wire section and then pressing the paper in the press section, wherein a paper stock having a fibrous concentration in the range from 20 to 40 g/l has the at least one water-soluble amphoteric copolymer added to it, then the paper stock is diluted to a fibrous concentration in the range from 5 to 15 g/l, the diluted paper stock is drained to form a sheet and the sheet is pressed in the press section to a solids content G(x) wt% or greater and G(x) computes according to

$$G(x) = 48 + (x - 15) \cdot 0.4$$

where x is the numerical value of the filler content of the dry paper, card or board (in wt%) and G(x) is the numerical value of the minimal solids content (in wt%) to which the sheet is pressed,

wherein the water-soluble amphoteric copolymer is obtainable by polymerizing a mixture of

- a) 20 to 60 mol% of acrylamide, based on the total number of moles of monomers used for polymerization,
- b) 20 to 60 mol%, based on the total number of moles of monomers used for polymerization, of at least one cationic monomer,
- c) 20 to 60 mol%, based on the total number of moles of monomers used for polymerization, of at least one anionic monomer selected from monoethylenically unsaturated C₃ to C₅ carboxylic acids, monoethylenically unsaturated C₃ to C₅ dicarboxylic acids, sulfonic acids, phosphonic acids and/or salts thereof,
- d) 0 to 30 mol%, based on the total number of moles of monomers used for polymerization, of one or more monoethylenically unsaturated monomers other than said monomers (a), (b) and (c), and
- e) 0 to 5 mol%, based on the total number of moles of monomers used for polymerization, of one or more compounds having two or more ethylenically unsaturated double bonds in the molecule,

wherein the difference between the fractions of cationic and of anionic monomer in mol%, each being based on the total number of moles of monomers used for polymerization, is not more than 10 mol%, wherein the water-soluble amphoteric copolymer is added to the paper stock having a fibrous concentration in the range from 20 to 40 g/l and before adding a filler, wherein, for a filler content of 15 or less, the process comprises pressing to a solids content of at least 45 wt%.

2. The process according to claim 1 wherein the paper stock by way of fibrous material exclusively comprises a fibrous material having a freeness of $\leq 30^\circ$ SR.
3. The process according to either one of claims 1 and 2 wherein the water-soluble amphoteric copolymer is added in an amount of 0.05 to 5.00 wt%, based on fibrous material.
4. The process according to any one of claims 1 to 3 wherein the water-soluble amphoteric copolymer is obtainable by polymerizing a mixture comprising at least one cationic monomer selected from the esters of α,β -ethylenically unsaturated mono- and dicarboxylic acids with amino alcohols, amides of α,β -ethylenically unsaturated mono- and dicarboxylic acids with diamines, and also the N-C₁-C₈-monoalkylated or N-C₁-C₈-dialkylated derivatives of these esters/amides.
5. The process according to any one of claims 1 to 4 wherein the water-soluble amphoteric copolymer is obtainable by polymerizing a mixture comprising at least one anionic monomer selected from acrylic acid, methacrylic acid,

maleic acid, itaconic acid and acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid and the salts thereof.

6. The process according to any one of claims 1 to 5 wherein the water-soluble amphoteric copolymer is obtainable by polymerizing a mixture of a

- a) 20 to 50 mol% of acrylamide, based on the total number of moles of monomers used for polymerization,
- b) 25 to 40 mol%, based on the total number of moles of monomers used for polymerization, of at least one cationic monomer,
- c) 25 to 40 mol%, based on the total number of moles of monomers used for polymerization, of at least one anionic monomer selected from monoethylenically unsaturated C₃ to C₅ monocarboxylic acids, monoethylenically unsaturated C₃ to C₅ dicarboxylic acids, sulfonic acids, phosphonic acids and/or salts thereof,
- d) 0 to 30 mol%, based on the total number of moles of monomers used for polymerization, of one or more monoethylenically unsaturated monomers other than said monomers (a), (b) and (c), and
- e) 0 to 5 mol%, based on the total number of moles of monomers used for polymerization, of one or more compounds having two or more ethylenically unsaturated double bonds in the molecule,

wherein the difference between the fractions of cationic and of anionic monomer in mol%, each being based on the total number of moles of monomers used for polymerization, is not more than 10 mol%.

7. The process according to any one of claims 1 to 6 for production of paper, card and board having a filler content of 17 to 32, which process comprises pressing in the press section to at least a solids content in the range from 49 to 55.
8. The process according to any one of claims 1 to 7 for production of paper, card and board having a filler content of 15 or less, which process comprises pressing in the press section to at least a solids content of 48 wt%.

Revendications

1. Procédé de fabrication de papier, de papier-carton et de carton comprenant la déshydratation d'une pâte à papier contenant des charges, qui contient au moins un copolymère amphotère soluble dans l'eau, avec formation de feuilles dans la partie tamis, puis la compression du papier dans la partie presse, selon lequel ledit au moins un copolymère amphotère soluble dans l'eau est ajouté à une pâte à papier ayant une concentration en matière fibreuse dans la plage allant de 20 à 40 g/l, puis la pâte à papier est diluée à une concentration en matière fibreuse dans la plage allant de 5 à 15 g/l, la pâte à papier diluée est déshydratée avec formation d'une feuille, et la feuille est comprimée dans la partie presse à une teneur en solides de G(x) % en poids ou plus, G(x) étant calculé par :

$$G(x) = 48 + (x - 15) \cdot 0,4$$

x représentant la valeur numérique de la teneur en charges du papier, papier-carton ou carton séché (en % en poids) et
G(x) représentant la valeur numérique de la teneur en solides minimale (en % en poids) à laquelle la feuille est comprimée,

le copolymère amphotère soluble dans l'eau pouvant être obtenu par polymérisation d'un mélange de :

- a) 20 à 60 % en moles d'acrylamide, par rapport au nombre de moles total des monomères utilisés pour la polymérisation,
- b) 20 à 60 % en moles, par rapport au nombre de moles total des monomères utilisés pour la polymérisation, d'au moins un monomère cationique,
- c) 20 à 60 % en moles, par rapport au nombre de moles total des monomères utilisés pour la polymérisation, d'au moins un monomère anionique, qui est choisi parmi les acides carboxyliques en C₃ à C₅ monoéthyléniquement insaturés, les acides dicarboxyliques en C₃ à C₅ monoéthyléniquement insaturés, les acides sulfoniques, les acides phosphoniques et/ou les sels de ces acides,
- d) 0 à 30 % en moles, par rapport au nombre de moles total des monomères utilisés pour la polymérisation, d'un ou de plusieurs monomères monoéthyléniquement insaturés qui sont différents des monomères (a), (b) et (c), et

e) 0 à 5 % en moles, par rapport au nombre de moles total des monomères utilisés pour la polymérisation, d'un ou de plusieurs composés qui comprennent au moins deux doubles liaisons éthyléniquement insaturées par molécule,

le montant de la différence entre les proportions du monomère cationique et du monomère anionique en % en moles, à chaque fois par rapport au nombre de moles total des monomères utilisés pour la polymérisation, étant d'au plus 10 % en moles,

le copolymère amphotère soluble dans l'eau étant ajouté à la pâte à papier ayant une concentration de matière fibreuse dans la plage allant de 20 à 40 g/l et avant l'ajout d'une charge,

à une teneur en charges de 15 ou moins, une compression à une teneur en solides d'au moins 48 % en poids étant effectuée.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la pâte à papier contient en tant que matière fibreuse exclusivement une matière fibreuse qui présente un degré de broyage $\leq 30^\circ$ SR.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le copolymère amphotère soluble dans l'eau est ajouté en une quantité de 0,05 à 5,00 % en poids, par rapport à la matière fibreuse.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le copolymère amphotère soluble dans l'eau peut être obtenu par polymérisation d'un mélange contenant au moins un monomère cationique choisi parmi les esters d'acides mono- et dicarboxyliques α,β -éthyléniquement insaturés avec des amino-alcools, les amides d'acides mono- et dicarboxyliques α,β -éthyléniquement insaturés avec des diamines, ainsi que les dérivés N-monoalkylés en C_1 - C_8 ou N-dialkylés en C_1 - C_8 de ces esters ou de ces amides.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le copolymère amphotère soluble dans l'eau peut être obtenu par polymérisation d'un mélange contenant au moins un monomère anionique choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide itaconique et l'acide acrylamido-2-méthylpropanesulfonique et les sels de ces acides.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le copolymère amphotère soluble dans l'eau peut être obtenu par polymérisation d'un mélange de :

a) 20 à 50 % en moles d'acrylamide, par rapport au nombre de moles total des monomères utilisés pour la polymérisation,

b) 20 à 40 % en moles, par rapport au nombre de moles total des monomères utilisés pour la polymérisation, d'au moins un monomère cationique,

c) 25 à 40 % en moles, par rapport au nombre de moles total des monomères utilisés pour la polymérisation, d'au moins un monomère anionique, qui est choisi parmi les acides monocarboxyliques en C_3 à C_5 monoéthyléniquement insaturés, les acides dicarboxyliques en C_3 à C_5 monoéthyléniquement insaturés, les acides sulfoniques, les acides phosphoniques et/ou les sels de ces acides,

d) 0 à 30 % en moles, par rapport au nombre de moles total des monomères utilisés pour la polymérisation, d'un ou de plusieurs monomères monoéthyléniquement insaturés, qui sont différents des monomères (a), (b) et (c), et

e) 0 à 5 % en moles, par rapport au nombre de moles total des monomères utilisés pour la polymérisation, d'un ou de plusieurs composés qui comprennent au moins deux doubles liaisons éthyléniquement insaturées par molécule,

le montant de la différence entre les proportions du monomère cationique et du monomère anionique en % en moles, à chaque fois par rapport au nombre de moles total des monomères utilisés pour la polymérisation, étant d'au plus 10 % en moles.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 pour la fabrication de papier, de papier-carton et de carton ayant une teneur en charges de 17 à 32, **caractérisé en ce qu'une** compression à au moins une teneur en solides dans la plage allant de 49 à 55 est effectuée dans la partie presse.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour la fabrication de papier, de papier-carton et de carton ayant une teneur en charges de 15 ou moins, **caractérisé en ce qu'une** compression à au moins une teneur en solides de 48 % en poids est effectuée dans la partie presse.

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

- EP 0780513 B [0003]
- WO 2009156274 A [0007]
- DE 1948994 [0008]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **M.SCHWARZ ; K. BECHTEL.** Initiale Gefügefestigkeit bei der Blattbildung. *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 2003, vol. 131 (16), 950-957 [0103]