(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 888 404 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
18.07.2018 Patentblatt 2018/29

(21) Anmeldenummer: **13745049.0**

(22) Anmeldetag: **31.07.2013**

(51) Int Cl.:
D21H 17/38 *(2006.01)* ***D21H 17/44*** *(2006.01)*
D21H 17/45 *(2006.01)* ***D21H 17/67*** *(2006.01)*
D21H 21/06 *(2006.01)* ***D21H 21/20*** *(2006.01)*
D21H 23/28 *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2013/066120

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2014/029593 (27.02.2014 Gazette 2014/09)

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

METHOD FOR PRODUCING PAPER, PAPERBOARD AND CARDBOARD

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

(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: **22.08.2012 EP 12181322**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.07.2015 Patentblatt 2015/27

(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-A1-2009/156274
DE-T2- 68 921 598
US-A1- 2008 196 851

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

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).

EP 2 888 404 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton umfassend das Entwässern eines füllstoffhaltigen Papierstoffes der wenigstens ein wasserlösliches Polymer enthält, welches durch den Hofmannabbau eines Acrylamid- und/oder Methacrylamid-haltigen Polymers erhältlich ist, unter Blattbildung in der Siebpartie und anschließendes 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 abgegautscht. 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] Die ältere Anmeldung WO 2012/175392 lehrt die Verwendung von amphoteren Copolymeren auf Basis von Acrylamid, die erhältlich sind durch Copolymerisation von Acrylamid mit anionischen Comonomeren als Papierstoffadditiv zur Erhöhung der initialen Nassgefügefestigkeit von Papier. Die Behandlung erfolgt im Dickstoff im Papierherstellungsprozess. Außerdem muss die Pressenpartie der Papiermaschine so eingestellt sein, dass der Trockengehalt der nassen Papierbahn nach Verlassen der Pressenpartie einen von der Stoffzusammensetzung abhängenden Minimalwert übersteigt.

[0009] Weiterhin ist beispielsweise der Einsatz von Polymeren, die durch den Hofmannabbau eines Acrylamid- und/oder Methacrylamid-haltigen Polymers erhalten werden, zur Verfestigung bekannt.

[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 Polymer 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 Polymer 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 Polymer durch den Hofmannabbau eines Acrylamid- und/oder Methacrylamid-haltigen Polymers und gegebenenfalls einer anschließenden Nachvernetzung erhältlich ist,
mit der Maßgabe, dass bei einem Füllstoffgehalt von 15 Gew.-% oder kleiner in der Presspartie auf mindestens einen Feststoffgehalt von 48 Gew.-% gepresst wird,
wobei das wasserlösliche Polymer dem Papierstoff mit einer Faserstoffkonzentration im Bereich von 20 bis 40 g/l und vor Zugabe eines Füllstoffs zugesetzt 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 zusätzlich das wasserlösliche Polymer, Füllstoff und gegebenenfalls Papierhilfsmittel enthält.

[0013] Unter Trockengehalt des Papiers versteht man den Feststoffgehalt von Papier, Pappe, Karton 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, der Pappe und des Kartons 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 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 Grenztrockengehalt oder auch als minimaler Feststoffgehalt G(x) bezeichnet und ist auf das gepresste Blatt bezogen, dass eine Mischung aus Papierstoff und Wasser ist. Dieser Grenztrockengehalt bis zu dem mindestens entwässert wird, ist dabei abhängig von der Füllstoffmenge. So berechnet sich der Grenztrockengehalt G(x) für ein Papier mit einem Füllstoffgehalt von 30 bzw. 15 Gew.-% nach der Formel

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

zu

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

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 Gew.-% in der Presspartie auf mindestens einen Feststoffgehalt im Bereich von 49 bis 55

Gew.-% gepresst.

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

[0025] Die Behandlung der Fasern erfolgt erfindungsgemäß durch Dosierung des wasserlöslichen Polymers 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 wasserlöslichem Polymer 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 Laubhölzern 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 $\leq$30 SR aufweist.

[0028] Die Behandlung des Faserstoffs mit dem wasserlöslichen 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 Polymer zusetzt. Besonders bevorzugt ist eine Verfahrensvariante, bei der man ein wasserlösliches Polymer 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 Polymere 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 Polymers, pro Tonne eines trockenen Faserstoffs. Besonders bevorzugt beträgt die eingesetzten Mengen an wasserlöslichem Polymer 0,6 bis 3 kg Polymer (fest), bezogen pro Tonne trockenen Faserstoff.

[0031] Die Einwirkzeit des wasserlöslichen Polymers 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 wasserlöslichen Polymer wird dem Faserstoff anorganisches Pigment als Füllstoff zugesetzt. Als anorganischer Pigmente kommen alle üblicherweise in der Papierindustrie einsetzbaren Pigmente auf Basis von Metalloxiden, Silikaten und/oder Carbonaten in Frage 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 (Volumen-Mittel) $\leq$10 μm, bevorzugt von 0,3 bis 5 μm, insbesondere von bis 0,5 bis 2 μm eingesetzt. Die Bestimmung der mittleren Teilchengröße (Volumen-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 bevorzugt nach der Zugabe des wasserlöslichen Polymers 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 dem wasserlöslichen Polymer 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), amphotere Polyacrylamide 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 abgegautscht. 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.

[0041] Das erfindungsgemäß eingesetzte wasserlösliche Polymer ist erhältlich durch den Hofmannabbau eines Acrylamid- und/oder Methacrylamid-haltigen Polymers und gegebenenfalls einer anschließenden Nachvernetzung.

Präpolymer

[0042] Diese Acrylamid- und/oder Methycrylamid-haltigen Polymere, nachfolgend auch als Präpolymere bezeichnet, sind erhältlich durch radikalische Copolymerisation einer Monomermischung umfassend Acrylamid und/oder Methacrylamid.

[0043] Die Monomere Acrylamid und Methacrylamid sind bezogen auf die Monomerzusammensetzung des Präpolymer einzeln oder als Gemisch in Anteilen von 10 Mol-% bis 100 Mol-%, bevorzugt in Anteilen von 20 bis 90 Mol% besonders bevorzugt in Anteilen von 30 bis 80 Mol% in einpolymerisierter Form enthalten.

[0044] Bevorzugt hat die Monomermischung die folgende Zusammensetzung umfassend:

a) Acrylamid und/oder Methacrylamid (Monomere a)

b) gegebenenfalls ein oder mehrere monoethylenisch ungesättigte Monomer, deren korrespondierende Struktureinheit im Polymer unter den Reaktionsbedingungen des Hofmann-Abbaus stabil ist, und/oder DADMAC (Diallyldimethylammoniumchlorid) (Monomere b),

(c) gegebenenfalls einer oder mehrerer Verbindungen mit zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten Resten, und deren korrespondierende Struktureinheiten im Polymer unter den Reaktionsbedingungen des Hofmann-Abbaus stabil sind, wobei DADMAC nicht umfasst ist (Monomere c).

[0045] Monoethylenisch ungesättigte Monomere, deren korrespondierende Struktureinheiten im Polymer unter den Reaktionsbedingungen des Hofmann-Abbaus stabil sind, sind beispielsweise Nitrile von α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie Acrylnitril und Methacrylnitril, Amide α,β-ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, N-Vinyllactamen, stickstoffhaltigen Heterocyclen, Vinylaromaten, C_2-C_8-Monoolefinen, α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren sowie deren Salze, Anhydride von α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren sowie deren Salze, ethylenisch ungesättigte Phosphonsäuren sowie deren Salze.

[0046] Beispiele für Vertreter dieser Gruppe (b) sind z.B. 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, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Methyl-N-Vinylacetamid und Mischungen davon. Weiterhin sind als Monomere (b) geeignet 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)bu-

tyl]methacrylamid, N-[2-(Diethylamino)ethyl]acrylamid, N-[2-(Diethylamino)ethyl]methacrylamid und Mischungen davon geeignet.

[0047] Geeignete Monomere (b) sind weiterhin N-Vinyllactame und deren Derivate, die z.B. einen oder mehrere C_1-C_6-Alkylsubstituenten (wie oben definiert) aufweisen können.

[0048] 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.

[0049] 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.

[0050] Weiterhin geeignet ist Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC).

[0051] Geeignete zusätzliche Monomere sind weiterhin Ethylen, Propylen, Isobutylen, Butadien, Styrol, α-Methylstyrol, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid und Mischungen davon.

[0052] Weiterhin geeignet sind Monomere, die mindestens eine Säurefunktion tragen d.h. mindestens einer Sulfonsäuregruppe, Phosphonsäuregruppe oder Carbonsäuregruppe. Geeignet sind weiterhin die Salze der zuvor genannten Verbindungen. Beispielhaft können genannt werden:
Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylenphosphonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure, CH_2=CH-NH-CH_2-PO_3H, Vinylphosphonsäuremonomethylester, Allylphosphonsäure, Allylphosphonsäuremonomethylester, Acrylamidomethylpropylphosphonsäure.

[0053] Ebenfalls geeignet sind monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen sowie die wasserlöslichen Salze wie Akalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze dieser Carbonsäuren und die monoethylenisch ungesättigten Carbonsäureanhydride in Betracht. Zu dieser Gruppe von Monomeren gehören beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, Ethacrylsäure, α-Chloracrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure, Methylenmalonsäure, Allylessigsäure, Vinylessigsäure und Crotonsäure.

[0054] Die Säuregruppen tragenden Monomere können in nicht neutralisierter, teilneutralisierter oder vollständig neutralisierter Form vorliegen, wobei den Phosphonsäuren ein oder beide Protonen durch geeignete Basen neutralisiert werden können.

[0055] Geeignete Basen zur teilweisen oder vollständigen Neutralisation der Säuregruppen der Monomere sind beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallbasen, Ammoniak, Amine und/oder Alkanolamine. Beispiele hierfür sind Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Magnesiumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumhydroxid, Calciumoxid, Triethanolamin, Ethanolamin und Morpholin.

[0056] Die Monomeren dieser Gruppe (b) können allein oder in Mischung eingesetzt werden.

[0057] Bevorzugte monoethylenisch ungesättigte Monomere, deren korrespondierende Struktureinheiten im Polymer Reaktionsbedingungen des Hofmann-Abbaus stabil sind, sind beispielsweise Nitrile von α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie Acrylnitril und Methacrylnitril, Amide α,β-ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, N-Vinyllactamen und DADMAC.

[0058] Die Präpolymere enthalten bevorzugt mindestens 5 Mol-%, bevorzugt mindestens 10 Mol-% sowie bevorzugt höchstens 90 Mol-%, vorzugsweise höchstens 70 Mol-% und in besonders bevorzugter Form höchstens 50 Mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Monomere, dessen korrespondierende Struktureinheit im Polymer unter den Reaktionsbedingungen des Hofmann-Abbaus stabil ist, (Monomere b) einpolymerisiert, bezogen auf die Gesamtmolzahl der Monomere (a und b).

[0059] Daneben können die Präpolymere in Mengen bis 5 Gew.-%, bevorzugt bis zu 3 Gew.-%, insbesondere bis zu 1 Gew.-% ganz besonderes bevorzugt bis zu 1 Gew.-% und mindestens 0,0001 Gew.-%, insbesondere mindestens 0,001 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere a und b, Verbindungen mit zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten Resten, deren korrespondierende Struktureinheiten im Polymer unter den Reaktionsbedingungen des Hofmann-Abbaus stabil sind, in einpolymerisierter Form enthalten, wobei DADMAC nicht umfasst ist (Monomere c).

[0060] Eine derartige Modifizierung der Präpolymere durch Copolymerisieren von Verbindungen mit zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten Resten, deren korrespondierende Struktureinheiten im Polymer unter den Reaktionsbedingungen des Hofmann-Abbaus stabil sind, wird beispielsweise mit Methylenbisacrylamide, Triallylamin, Tetraallylammoniumchlorid oder N,N'-Divinylpropylenharnstoff erreicht.

[0061] Besonders bevorzugt hat die zur Herstellung des Präpolymers eingesetzte Monomermischung die folgende Zusammensetzung:

30 bis 95 Mol-%	Acrylamid und/oder Methacrylamid (Monomere a) und
5 bis 70 Mol-%	eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Monomere, dessen korrespondierende Struktureinheit im Polymer unter den Reaktionsbedingungen des Hofmann-Abbaus stabil ist, und/oder Diallyldimethylammoniumchlorid (Monomere b)

sowie bis zu 1,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere a und b einer oder mehrerer Verbindungen mit zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten Resten, deren korrespondierende Struktureinheiten im Polymer unter den Reaktionsbedingungen des Hofmann-Abbaus stabil sind.

[0062] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform hat die zur Herstellung des Präpolymers eingesetzte Monomermischung die folgende Zusammensetzung:

50 bis 90 Mol-%	Acrylamid und/oder Methacrylamid und
10 bis 50 Mol-%	eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Monomere, dessen korrespondierende Struktureinheit im Polymer unter den Reaktionsbedingungen des Hofmann-Abbaus stabil ist, und/oder Diallyldimethylammoniumchlorid (Monomere b)

sowie bis zu 1,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere a und beiner oder mehrerer Verbindungen mit zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten Resten, deren korrespondierende Struktureinheiten im Polymer unter den Reaktionsbedingungen des Hofmann-Abbaus stabil sind.

[0063] Insbesondere wird zur Herstellung des Präpolymers eine Monomermischung der folgende Zusammensetzung bevorzugt:

60 bis 80 Mol-%	Acrylamid und/oder Methacrylamid (Monomer a)
20 bis 40 Mol-%	Diallyldimethylammoniumchlorid (Monomer b)

sowie gegebenenfalls 0,001 bis 0,1 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge Monomer a und Monomer b einer oder mehrerer Verbindungen ausgewählt unter Methylenbisacrylamide, Triallylamin, Tetraallylammoniumchlorid, N,N'-Divinylpropylenharnstoff.

[0064] Die Herstellung der Präpolymere kann durch Lösungs-, Fällungs-, Suspensions-, Gel- 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..

[0065] Die Polymerisationstemperaturen liegen vorzugsweise in einem Bereich von etwa 30 bis 200 °C, besonders bevorzugt 40 bis 110 °C. Die Polymerisation erfolgt üblicherweise unter atmosphärischem Druck, sie kann jedoch auch unter vermindertem oder erhöhtem Druck ablaufen. Ein geeigneter Druckbereich liegt von 0,1 bis 10 bar.

[0066] Die Säuregruppen-haltigen Monomere (b) werden vorzugsweise in der Salzform eingesetzt.

[0067] Zur Herstellung der Polymerisate können die Monomeren mit Hilfe von Radikale bildenden Initiatoren polymerisiert werden.

[0068] 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.-Butylperisobutyrat, 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/Natriumdisulfit, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfinat, H_2O_2/CuI.

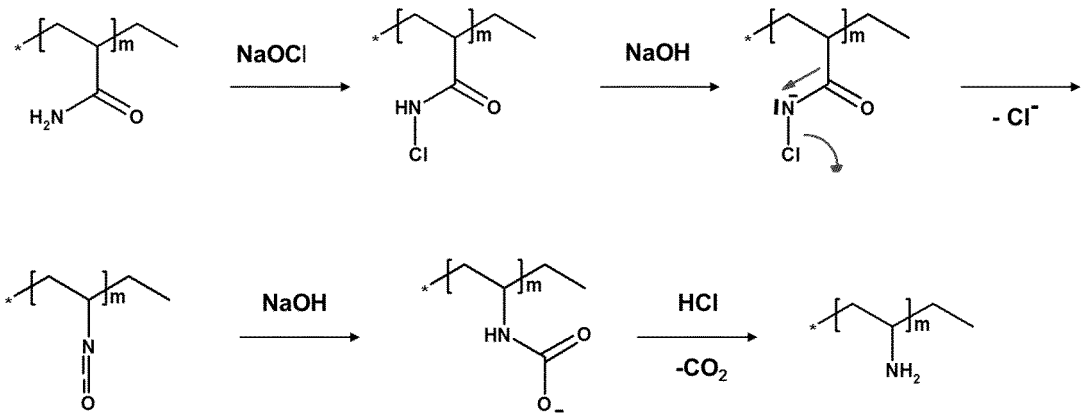
[0069] Zur Einstellung des Molekulargewichts kann die Polymerisation in Gegenwart wenigstens eines Reglers erfolgen. Als Regler können die üblichen, dem Fachmann bekannten Verbindungen, wie z. B. Schwefelverbindungen, z. B. Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglycolat, Thioglycolsäure, Natriumhypophosphit, Ameisensäure oder Dodecylmercaptan sowie Tribromchlormethan oder andere Verbindungen, die regelnd auf das Molekulargewicht der erhaltenen Polymerisate wirken, eingesetzt werden.

[0070] Die Molmasse des wasserlöslichen Präpolymers beträgt beispielsweise mindestens 50 000, vorzugsweise mindestens 100 000 Dalton und insbesondere mindestens 500 000 Dalton. Die Molmassen der Präpolymer betragen

dann z.B. 50 000 bis 10 Millionen, vorzugsweise 100 000 bis 5 Millionen (z.B. bestimmt durch Lichtstreuung). Dieser Molmassenbereich entspricht beispielsweise K-Werten von 50 bis 300, vorzugsweise 70 bis 250 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5%iger wässriger Kochsalzlösung bei 25 °C und einer Polymerkonzentration von 0,1 Gew.-%).

Hofmann-Abbau

[0071] Unter dem Hofmann-Abbau (auch als Hofmann-Umlagerung bezeichnet) versteht der Fachmann den Abbau von primären Säureamiden zu Aminen unter Verlust eines Kohlenstoff-Atoms (Römpp Online, Version 3.12). Beim Hofmann Abbau werden die AmidGruppen der Präpolymer unter alkalischen Bedingungen mit Hypohalogenite umgesetzt und anschließend die gebildeten Carbamate durch Ansäuern decarboxyliert unter Erhalt von Aminogruppen.



[0072] Solche Polymere sind beispielsweise aus EP-A-0 377 313 und WO-A-2006/075115 bekannt. Die Herstellung von Vinylamingruppen enthaltenden Polymeren wird beispielsweise in WO-A-2006/075115, Seite 4, Zeile 25 bis Seite 10, Zeile 22 sowie in den Beispielen auf den Seiten 13 und 14 ausführlich behandelt, auf deren Inhalt ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0073] Der Hofmann Abbau erfolgt vorzugsweise in wässriger Lösung. Pro Moläquivalent Amidgruppe werden 0,1 bis 2,0, vorzugsweise 0,8 bis 1,1, besonders bevorzugt 1,0 Moläquivalente Hypohalogenit eingesetzt. Die starke Base wird in Mengen von 1,0 bis 4,0 Moläquivalente pro Moläquivalent Amid-Gruppe eingesetzt, bevorzugt 1,5 bis 3,0 Moläquivalent, besonders bevorzugt 2,0 bis 2,5 Moläquivalente.

[0074] Als Hypohalogenite werden beispielsweise Natriumhypochlorit (NaOCl) und Natriumhypobromit (NaOBr) angewendet, wobei NaOCl bevorzugt ist. Als starke Base finden Alkalihydroxyde, Erdalkalihydroxyde und Erdalkalioxyde Verwendung.

[0075] Der Hofmann-Abbau des Polymeren erfolgt z.B. in dem Temperaturbereich von -15 bis 90 °C, vorzugsweise -5 bis 40 °C gegebenenfalls in Gegenwart von quaternären Ammoniumsalzen als Stabilisator, um eine Nebenreaktion der entstehenden Aminogruppen mit den Amidgruppen des Ausgangspolymeren zu verhindern. Nach Beendigung der Umsetzung mit Alkalilauge/Alkalimetallhypochlorit wird die wässrige Reaktionslösung in einen Reaktor geleitet, in dem eine Säure für die Decarboxylierung des Umsetzungsprodukts vorgelegt ist. Der pH-Wert des Vinylamineinheiten enthaltenden Reaktionsprodukts wird auf einen Wert von 2 bis 7 eingestellt.

[0076] Das durch den Hofmann-Abbau eines Acrylamid- und/oder Methacrylamid-haltigen Polymers erhaltene wasserlösliche Polymer kann im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

[0077] Gemäß einer weiteren Variante wird das durch den Hofmannabbau eines Acrylamid- und/oder Methacrylamid-haltigen Polymers erhaltene Polymer zusätzlich nachvernetzt.

Nachvernetzung

[0078] Um das Molekulargewicht des Hofmann-abgebauten Polymers zu erhöhen und um verzweigte Polymerstrukturen zu erreichen kann das Hofmann-abgebaute Polymer nachträglich mit Vernetzern umgesetzt werden. Unter Vernetzer sind hierbei Verbindungen zu verstehen, die mindestens zwei reaktive Gruppen tragen, die mit den primären Aminogruppen des Hofmann-Produktes reagieren können.

[0079] Als Vernetzer kommen 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, a, ω-Chlorhydrinether von Oligo-

oder Polyethylenoxiden oder von anderen multifunktionellen Alkoholen wie Gylcerin oder Zuckern, Divinylsulfon, Maleinsäureanhydrid oder ω-Halogencarbonsäurechloride, multifunktionelle Halogenalkane insbesondere α,ω-Dichloralkane und Carbonate wie Ethylencarbonat oder Porpylencarbonat in Betracht. Weitere Vernetzer sind in WO-A-97/25367, Seiten 8 bis16 beschrieben.

[0080] Bevorzugt werden als Vernetzer multifunktionelle Epoxide wie Bisglycidylether von Oligo- oder Polyethylenoxiden oder anderen multifunktionellen Alkoholen wie Glycerin oder Zuckern.

[0081] Die Vernetzer werden gegebenenfalls in Mengen bis 5,0 Gew% vorzugsweise 20 ppm bis 2 Gew.-% bezogen auf das durch den Hofmann-Abbau erhaltene Polymer eingesetzt.

[0082] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht einen abrissfreieren Betrieb der Papiermaschine. Die im Verfahren entstehende Papierbahn bzw. Papierblatt zeigt eine deutlich erhöhte Nassgefügefestigkeit.

[0083] Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutern. Die Prozentangaben in den Beispielen sind Gewichtsprozent, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiele

[0084] Die Herstellung der Polymere erfolgt in den drei aufeinanderfolgenden Schritten:

a) Herstellung des Präpolymers

b) Hofmann Abbau des Präpolymers
und gegebenenfalls einer Nachvernetzung.

Herstellung von Polymer I

a) Herstellung des Präpolymers I (70 mol% Acrylamid und 30 mol% DADMAC (Diallyldimethylammoniumchlorid) - unverzweigt)

[0085] In einer 2 l Glasapparatur mit Ankerrührer, Rückflusskühler, Innenthermometer und Stickstoffeinleitungsrohr wurden 295,5 g destilliertes Wasser, 189,6 g einer 65 gew.-%igen wässrigen Lösung von DADMAC und 1,0 g 75 gew.-%igen Phosphorsäure vorgelegt. Durch die Zugabe von 0,4 g Natriumhydroxid wurde der pH auf 3 eingestellt. Durch Einleiten von Stickstoff wurde die Vorlage von Sauerstoff befreit, während sie auf die Polymerisationstemperatur von 75°C erwärmt wurde. Gleichzeitig wurden folgende Zuläufe hergestellt:

Zulauf 1:	Mischung aus 253,0 g einer 50 gew.-%igen Acrylamidlösung, 60,0 g destilliertem Wasser und 0,9 g Natriumhydroxid
Zulauf 2:	100g einer 0,6% gew.-%igen wässrigen Bisulfitlösung
Zulauf 3:	100g einer 0,88 gew.-%igen wässrigen Natriumpersulfatlösung

[0086] Die drei Zuläufe wurden zeitgleich gestartet. Zulauf 1 wurde über einen Zeitraum von 2 Stunden zudosiert während die Zuläufe 2 und 3 über einen Zeitraum von 5 Stunden zudosiert wurden. Anschließend wurde die Temperatur der Mischung auf 85°C erhöht. Nach Ende der Zuläufe 2 und 3 wurde der Ansatz für eine weitere Stunde bei 85°C gehalten und anschließend abgekühlt.

[0087] Es wurde eine klare, viskose Präpolymerlösung mit einem Festgehalt von 25,6 Gew.-% und einer Viskosität von 50 000 mPas (Brookfield LV-Viskosität, Spindel 4, 6 UPM, RT) erhalten.

b) Hofmann Abbau des Präpolymers

[0088] 250,0 g des nach a) erhaltenen Präpolymers I wurden in einem Dreihalskolben mit Innenthermometer und Blattrührer vorgelegt und unter ständigem Rühren mit Hilfe einer Eis/Kochsalzmischung auf 8°C abgekühlt.

[0089] Es wurde der folgende Zulauf hergestellt: Es wurden 234,5 g einer 14,1 gew.-%igen wässrigen NaOCl-Lösung und 20,5 g destilliertes Wasser in einem Becherglas vorgelegt, und mittels eines Eisbades auf 5°C abgekühlt. Unter ständigem Rühren wurden langsam 71,1 g einer 50 gew.-%igen Natronlauge so zugetropft, dass die Temperatur unterhalb10°C gehalten werden konnte.

[0090] Dieser Zulauf wurde aus einem gekühlten Tropfttrichter (<10°C) in 80 Minuten so zu der gekühlten Präpolymervorlage getropft, dass die Temperatur während der Zugabe im Bereich 8-10°C gehalten wurde. Anschließend wurde die Reaktionsmischung innerhalb von 10 Minuten auf 20°C erwärmt und 30 Minuten bei 20°C gehalten. Anschließend wurden 558,1 g dieser Mischung unter ständigem Rühren zu 135 g 37%iger Salzsäure getropft, wobei eine starke

Gasentwicklung zu beobachten war. Abschließend wurde der pH der erhaltenen Lösung mit 10,0 g 25 gew.-%iger Natronlauge auf pH 3,5 eingestellt.

[0091] Es wurde eine klare, leicht viskose Lösung von Polymer I mit einem Polymergehalt von 8,6 Gew.-% und einer Viskosität von 39 mPas (Brookfield LV-Viskosität, Spindel 1, 60 UPM, RT) erhalten.

Herstellung von Polymer II (nachvernetzt)

[0092] 309,8 g des Polymers I wurden in einem 500 ml Dreihalskolben mit Blattrührer vorgelegt und durch Zugabe von 6,8 g einer 50 gew.-%igen Natronlauge auf pH 8,5 eingestellt. Anschließend wurde die Mischung auf 45 °C erwärmt und 0,29 g Grillbond G 1701 (Firma EMS) zugegeben. Nach 30 minutigem Rühren bei 45°C wurde die Temperatur auf 55°C erhöht und der Ansatz 2 Stunden bei 55°C erhalten. Innerhalb dieser Zeit war ein Anstieg der Viskosität zu beobachten. Nach Ablauf der 2 Stunden, wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und der pH-Wert durch die Zugabe von 8,0 g 37%iger Salzsäure auf pH 3,0 eingestellt.

[0093] Erhalten wurde eine klare, leicht viskose Lösung von Polymer II mit einem Polymergehalt von 8,2 Gew.-%, einer Viskosität von 190 mPas (Brookfield LV-Viskosität, Spindel 2, 60 UPM, RT).

Herstellung von Polymer III

a) Herstellung des Präpolymers III (70 mol% Acrylamid und 30 mol% DADMAC, Triallylamin als Monomer c)

[0094] In einer 2 l Glasapparatur mit Ankerrührer, Rückflusskühler, Innenthermometer und Stickstoffeinleitungsrohr wurden 155,8 g destilliertes Wasser, 189,6 g einer 65 gew.-%igen wässrigen Lösung von DADMAC und 1,0 g 75 gew.-%ige Phosphorsäure vorgelegt. Durch Zugabe von 0,4 g NaOH wurde der pH auf 3 eingestellt. Durch Einleiten von Stickstoff wurde die Vorlage von Sauerstoff befreit, während sie auf die Polymerisationstemperatur von 75°C erwärmt wurde.

[0095] Es wurden folgende Zuläufe bereitgestellt:

Zulauf 1:	0,5 g Triallylamin wurde in 160,0 g destilliertem Wasser unter Zugabe von 0,75 g 75 gew.-%ige Phosphorsäure gelöst. Anschließend wurden 253,0 g einer 50 gew.-%igen Acrylamidlösung zugegeben und der pH mittels 0,4 g 25 gew.-%iger Natronlauge auf 4,0 eingestellt.
Zulauf 2:	120 g einer 0,6 gew.-%igen wässrigen Bisulfitlösung
Zulauf 3:	120,6 g einer 0,88 gew.-%igen wässrigen Natriumpersulfatlösung

[0096] Die 3 Zuläufe wurden gleichzeitig gestartet. Zulauf 1 wurde in 3 Stunden zugegeben während die Zuläufe 2 und 3 in 6 Stunden zugefahren wurden. Nach Ende der Zugabe von Zulauf 2 wurde die Temperatur auf 85°C erhöht und für eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gehalten und anschließend abgekühlt.

[0097] Es wurde eine klare, viskose Präpolymerlösung mit einem Festgehalt von 25,5% und einer Viskosität von 15 800 mPas (Brookfield LV-Viskosität, Spindel 4, 6 UPM, RT) erhalten.

b) Hofmann Abbau des Präpolymers III

[0098] 250,0 g des nach a) Präpolymers III wurden in einem Dreihalskolben mit Blattrührer und Innenthermometer vorgelegt und unter ständigem Rühren mit Hilfe einer Eis/Kochsalzmischung auf 8°C abgekühlt.

[0099] Gleichzeitig wurde der folgende Zulauf hergestellt: Dazu wurden 234,5 einer 14,1 gew.-%igen wässrigen NaOCl-lösung und 20,5 g destilliertes Wasser in einem Becherglas vorgelegt, und mittels eines Eisbads auf 5°C abgekühlt. Unter ständigem Rühren wurden langsam 71,1g einer 50 gew.-%igen Natronlauge so zugetropft, so dass die Temperatur <10°C gehalten werden konnte.

[0100] Dieser Zulauf wurde aus einem gekühlten Tropftrichter (<10°C) in 80 min so zu der Vorlage getropft, dass die Temperatur während der Zugabe im Bereich 8-10°C gehalten werden konnte. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in 10 min auf 20°C erwärmt und 60 min bei 20°C gehalten. Anschließend wurden 566,2 g dieser Mischung unter ständigem Rühren zu 135 g 37%iger Salzsäure getropft, wobei eine starke Gasentwicklung zu beobachten war. Abschließend wurde der pH-Wert der erhaltenen Lösung mit 12,2 g 25 gew.-%iger Natronlauge auf pH 3,5 eingestellt.
Erhalten wurde eine klare, leicht viskose Lösung des Polymers III mit einem Polymergehalt von 8,6 Gew.-% und einer Viskosität von 23 mPas (Brookfield LV-Viskosität, Spindel 1,60 UPM, RT).

Polymer IV (nachvernetzt)

[0101] 301,8 g des Polymers III wurden in einem 500 ml Dreihalskolben mit Blattrührer vorgelegt und durch Zugabe von 6,2 g einer 50 gew.-%igen Natronlauge auf pH 8,5 eingestellt. Anschließend wurde die Mischung auf 45 °C erwärmt und 0,43 g Grillbond G 1701 (Firma EMS) zugegeben. Nach 30 minutigem Rühren bei 45°C wurde die Temperatur auf 55°C erhöht und der Ansatz 3 Stunden bei 55°C erhalten. Innerhalb dieser Zeit war ein Anstieg der Viskosität zu beobachten. Nach Ablauf der 3 Stunden, wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und der pH-Wert durch die Zugabe von 7,4 g 37%iger Salzsäure auf 3,0 eingestellt.
Erhalten wurde eine klare, leicht viskose Lösung des Polymers IV mit einem Polymergehalt von 8,2%, einer Viskosität von 419 mPas (Brookfield LV-Viskosität, Spindel 2, 60 UPM, RT)

Herstellung von Polymer V

a) Herstellung des Präpolymers V (70 mol% Acrylamid und 30 mol% DADMAC, Triallylamin als Monomer c)

[0102] In einer 2l Glasapparatur mit Ankerrührer, Rückflusskühler, Innenthermometer und Stickstoffeinleitungsrohr wurden 155,8 g destilliertes Wasser, 189,6 g einer 65 gew.-%igen wässrigen Lösung von DADMAC und 1,0 g 75 gew.-%ige Phosphorsäure vorgelegt. Durch Zugabe von 0,4 g NaOH wurde der pH auf 3 eingestellt. Durch Einleiten von Stickstoff wurde die Vorlage von Sauerstoff befreit, während sie auf die Polymerisationstemperatur von 75°C erwärmt wurde. Gleichzeitig wurden folgende Zuläufe hergestellt:

Zulauf 1:	0,25 g Triallylamin wurden in 160,0 g destilliertes Wasser unter Zugabe von 0,75 g 75 gew.-%ige Phosphorsäure gelöst. Anschließend wurden 253,0 g einer 50 gew.-%igen Acrylamidlösung zugegeben und der pH mittels 0,6 g 25 gew.-%iger Natronlauge auf 4,0 eingestellt.
Zulauf 2:	120 g einer 0,6 gew.-%igen wässrigen Bisulfitlösung
Zulauf 3:	120,6 g einer 0,88 gew.-%igen wässrigen Natriumpersulfatlösung

[0103] Die 3 Zuläufe wurden synchron gestartet. Zulauf 1 wurde in 3 Stunden zugegeben während die Zuläufe 2 und 3 in 6 Stunden zugefahren wurden. Nach Ende von Zulauf 2 wurde die Temperatur auf 85°C erhöht. Nach Ende der Zuläufe 2 und 3 wurde der Ansatz für eine weitere Stunde bei 85°C gehalten und anschließend abgekühlt. Erhalten wurde eine klare, viskose Präpolymerlösung mit einem Festgehalt von 25,5% und einer Viskosität von 12 400 mPas (Brookfield LV-Viskosität, Spindel 4, 6 UPM, RT).

b) Hofmann Abbau des Präpolymers

[0104] 250,0 g des nach a) Präpolymers V wurden in einem Dreihalskolben mit Blattrührer und Innenthermometer vorgelegt und unter ständigem Rühren mit Hilfe einer Eis/Kochsalzmischung auf 8°C abgekühlt.
Gleichzeitig wurde der folgende Zulauf hergestellt:
Es wurden 234,5 einer 14,1 gew.-%igen wässrigen NaOCl-lösung und 20,5 g destilliertes Wasser in einem Becherglas vorgelegt, und mittels eines Eisbades auf 5°C abgekühlt. Unter ständigem Rühren wurden langsam 71,1g einer 50 gew.%-igen NaOH-Lösung so zugetropft, so dass die Temperatur <10°C gehalten werden konnte.
[0105] Dieser Zulauf wurde aus einem gekühlten Tropfttrichter (<10°C) in 80 min so zu der Vorlage getropft, dass die Temperatur während der Zugabe im Bereich 8-10°C gehalten werden konnte. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in 10 min auf 20°C erwärmt und 60 min bei 20°C gehalten. Anschließend wurden 566,2 g dieser Mischung unter ständigem Rühren zu 135 g 37%iger Salzsäure getropft, wobei eine starke Gasentwicklung zu beobachten war. Abschließend wurde der pH der erhaltenen Lösung mit 16,0 g 25 gew.-%iger Natronlauge auf pH 3,5 eingestellt.
Erhalten wurde eine klare, leicht viskose Lösung des Polymers V mit einem Polymergehalt von 8,5%, einer Viskosität von 22 mPas (Brookfield LV-Viskosität, Spindel 1, 60 UPM, RT).

Polymer VI (nachvernetzt)

[0106] 314,4 g des des Polymers V wurden in einem 500 ml Dreihalskolben mit Blattrührer vorgelegt und durch Zugabe von 6,4 g einer 50 gew.-%igen Natronlauge auf pH 8,5 eingestellt. Anschließend wurde die Mischung auf 45 °C erwärmt und 0,44 g Grillbond G 1701 (Firma EMS) zugegeben. Nach 30 minutigem Rühren bei 45°C wurde die Temperatur auf 55°C erhöht und der Ansatz 3 Stunden bei 55°C erhalten. Innerhalb dieser Zeit war ein Anstieg der Viskosität zu beobachten. Nach Ablauf der 3 Stunden, wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und der pH durch die Zugabe von 7,6 g 37%iger Salzsäure auf 3,0 eingestellt.

[0107] Erhalten wurde eine klare, leicht viskose Lösung des Polymer VI mit einem Polymergehalt von 8,1%, einer Viskosität von 190 mPas (Brookfield LV-Viskosität, Spindel 2, 60 UPM, RT).

Polymer VII (85 mol% Acrylamid und 15 mol% Acrylsäure)

[0108] Entsprechend JP63042998 (s. Tabelle auf Seite 624) wurde das Hofmann-Produkt C-4 nachgestellt.

[0109] Polymer VIII (nicht erfindungsgemäß) (Vergleichsbeispiel entspricht Polymer I aus der EP Anmelde Nr. 11170740.2)

[0110] 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 Zuläufe 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 Diethylentriaminpentaessigsäure 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-amid inopropane)-di hydrochlorid
Zulauf 3:	16,5 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amid inopropane)-di hydrochlorid

[0111] Die Vorlage wurde auf 63°C erwärmt und der Druck mittels einer Wasserstrahlpumpe so weit abgesenkt, dass das Wasser gerade zu sieden begann. Die Zuläufe 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.

[0112] Erhalten wurde eine klare, farblose, viskose Lösung des Polymers VIII mit der Zusammensetzung von 40 mol% Acrylamid, 30 mol% Acryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid und 30 mol% Natriumacrylat.

Feststoffgehalt:	14,5 Gew.-%
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)

Polymer IX (nicht erfindungsgemäß): (Vergleichsbeispiel entspricht Polymer II aus der EP Anmelde Nr. 11170740.2)

[0113] 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 Zuläufe 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 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-amid inopropane)-di hydrochlorid
Zulauf 3:	17,0 g einer 1%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amid inopropane)-di hydrochlorid

[0114] Die Vorlage wurde auf 66°C erwärmt und der Druck mittels einer Wasserstrahlpumpe so weit abgesenkt, dass das Wasser gerade zu sieden begann. Die Zuläufe 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 200 g Wasser abdestilliert.

[0115] Erhalten wurde eine klare, farblose, viskose Lösung des Polymers IX 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)
K-Wert	125 (0,1%ige Lösung des Polymers in einer 5%igen wässrigen Kochsalzlösung)

Polymer X (nicht erfindungsgemäß) (entspricht Polymer III aus der EP Anmelde Nr. 11170740.2)

[0116] 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 Zuläufe bereitgestellt:

Zulauf 1:	In einem Becherglas wurden die folgenden Komponenten vermischt: 250 g deionisiertes Wasser 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
Zulauf 2:	60,3 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amid inopropane)-di hydrochlorid
Zulauf 3:	16,0 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amid inopropane)-di hydrochlorid

[0117] Die Vorlage wurde auf 63°C erwärmt und der Druck mittels einer Wasserstrahlpumpe so weit abgesenkt, dass das Wasser gerade zu sieden begann. Die Zuläufe 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 200g Wasser abdestilliert.

[0118] Erhalten wurde eine klare, farblose, viskose Lösung des Polymers X 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)

[0119] Prüfung der oben beschriebenen Polymeren I bis X zur Erhöhung der initialen Nassgefügefestigkeit von Papier

[0120] 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

[0121] 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 7

[0122] Sieben Bechergläser wurden mit jeweils 50g der oben beschriebenen vorbehandelten Faserstoffsuspension befüllt. Zu jedem der Bechergläser dosierte man jeweils 1,75 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung eines der oben beschriebenen Polymere I bis VII 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 8, 9 und 10 (nicht erfindungsgemäß)

[0123] Drei Bechergläser wurden mit jeweils 50g der oben beschriebenen vorbehandelten Faserstoffsuspension befüllt. Zu jedem der Bechergläser dosierte man jeweils 1,75 g einer 1 gew.-%ige 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.

Beispiele 11, 12 und 13

[0124] Drei Bechergläser wurden mit jeweils 50g der oben beschriebenen vorbehandelten Faserstoffsuspension befüllt. Zu jedem der Bechergläser dosierte man jeweils 1,75 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung eines der oben beschriebenen Polymere VIII bis X 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.

Beispiel 14, 15 und 16 (nicht erfindungsgemäß - Dosierung im Dünnstoff)

[0125] Drei Bechergläser mit 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).

[0126] Zu je 500 g der verdünnten Faserstoffsuspension (Dünnstoff) wurden jeweils 1,75 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung Polymer I, II oder III zugegeben (entspricht 1 Gew.-% Polymer (fest) bezogen auf Faserstoff (fest).

[0127] 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.

[0128] 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 Verweisdauer der Papiere innerhalb der Pressenanordnung wurde dabei jeweils bis zu einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% der nassen Blätter gepresst.

Beispiele 17, 18 (Referenz)

[0129] Drei Bechergläser wurden mit jeweils 50g der oben beschriebenen vorbehandelten Faserstoffsuspension befüllt. 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. Durch Variation der Anpressdauer wurden sowohl Blätter mit verschiedenem Trockengehalt erzeugt (siehe Tabelle 1)

Anwendungstechnische Prüfung: Bestimmung der initialen Nassgefügefestigkeit

[0130] 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.

[0131] 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.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 1 wiedergegeben

[0132]

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) 0,4 = 50			
Beispiel	Polymer	INF-Index [Nm/g]	Feststoffgehalt bis zu dem gepresst wurde[%]
1	I	3,9	50,3
2	II	3,5	50,5
3	III	3,3	50,2

(fortgesetzt)

G(20) = 48 + (20 - 15) 0,4 = 50			
Beispiel	Polymer	INF-Index [Nm/g]	Feststoffgehalt bis zu dem gepresst wurde[%]
4	IV	3,4	50,9
5	V	3,5	51,2
6	VI	3,6	50,6
7	VII	3,2	51,3
8 nicht erfindungsgemäß	I	1,8	48,6
9 nicht erfindungsgemäß	II	1,9	49,1
10 nicht erfindungsgemäß	III	2,1	49,2
11 nicht erfindungsgemäß	VIII	3,3	50,3
12 nicht erfindungsgemäß	IX	3,1	50,5
13 nicht erfindungsgemäß	X	2,9	50,2
14 (Dosierung im Dünnstoff) nicht erfindungsgemäß	I	1,8	50,2
15 (Dosierung im Dünnstoff) nicht erfindungsgemäß	II	1,5	50,0
16 (Dosierung im Dünnstoff) nicht erfindungsgemäß	III	1,7	51,2
17 Referenz		1,1	48,4
18 Referenz		1,4	50,6

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton umfassend das Entwässern eines füllstoffhaltigen Papierstoffes, der wenigstens ein wasserlösliches Polymer 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 Polymer 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 Polymer durch den Hofmannabbau eines Acrylamid- und/oder Methacrylamid-haltigen Polymers und gegebenenfalls einer anschließende Nachvernetzung erhältlich ist,
mit der Maßgabe, dass bei einem Füllstoffgehalt von 15 Gew.-% oder kleiner in der Presspartie auf mindestens einen Feststoffgehalt von 48 Gew.-% gepresst wird,
wobei das wasserlösliche Polymer dem Papierstoff mit einer Faserstoffkonzentration im Bereich von 20 bis 40 g/l und vor Zugabe eines Füllstoffs zugesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Papierstoff als Faserstoff ausschließlich einen Faserstoff enthält, der einen Mahlgrad von ≤30° SR aufweist.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wasserlösliche Polymer 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 Acrylamid- und/oder Methacrylamid-haltige Polymers erhältlich ist durch radikalische Polymerisation einer Monomermischung umfassend

a) Acrylamid und/oder Methacrylamid
b) gegebenenfalls ein oder mehrere monoethylenisch ungesättigte Monomere, deren korrespondierende Struktureinheit im Polymer unter den Reaktionsbedingungen des Hofmann-Abbaus stabil ist, und/oder Diallyldimethylammoniumchlorid,
(c) gegebenenfalls einer oder mehrerer Verbindungen mit zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten Resten, und deren korrespondierenden Struktureinheiten im Polymer unter den Reaktionsbedingungen des Hofmann-Abbaus stabil sind.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das das Acrylamid- und/oder Methacrylamid-haltige Polymers erhältlich ist durch radikalische Polymerisation einer Monomermischung bestehend aus

50 bis 90 Mol-%	Acrylamid und/oder Methacrylamid und
10 bis 50 Mol-%	eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Monomere, dessen korrespondierende Struktureinheit im Polymer unter den Reaktionsbedingungen des Hofmann-Abbaus stabil ist, und/oder Diallyldimethylammoniumchlorid,

sowie bis zu 1,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere a und b einer oder mehrerer Verbindungen mit zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten Resten, deren korrespondierenden Struktureinheiten im Polymer unter den Reaktionsbedingungen des Hofmann-Abbaus stabil sind.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 **dadurch gekennzeichnet, dass** das Acrylamid- und/oder Methacrylamid-haltige Polymer erhältlich ist durch radikalische Polymerisation einer Monomermischung bestehend aus:

60 bis 80 Mol-%	Acrylamid und/oder Methacrylamid (Monomer a)
20 bis 40 Mol-%	Diallyldimethylammoniumchlorid (Monomer b)

sowie gegebenenfalls 0,001 bis 0,1 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge Monomer a und Monomer b einer oder mehrerer Verbindungen ausgewählt unter Methylenbisacrylamide, Triallylamin, Tetraallylammoniumchlorid, N,N'-Divinylpropylenharnstoff.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 **dadurch gekennzeichnet, dass** das wasserlösliche Polymer erhältlich ist durch den Hofmann-Abbau eines Acrylamid- und/oder Methacrylamid-haltigen Polymers und anschließender Nachvernetzung mit einem Vernetzer ausgewählt unter multifunktionelle Epoxiden, 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, Divinylsulfon, Maleinsäureanhydrid oder ω-Halogencarbonsäurechloride, multifunktionelle Halogenalkane und Carbonaten.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 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.

Claims

1. A process for production of paper, card and board comprising draining a filler-containing paper stock comprising at

least one water-soluble polymer 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 polymer 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 minimum solids content (in wt%) to which the sheet is pressed,

wherein the water-soluble polymer is obtainable by Hofmann degradation of an acrylamide- and/or methacrylamide-containing polymer with or without subsequent postcrosslinking,
with the proviso that, for a filler content of 15 wt% or less, there is pressing in the press section to at least a solids content of 48 wt%, wherein the water-soluble polymer is added to the paper stock having a fibrous concentration in the range from 20 to 40 g/l and before adding a filler.

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 ≤30° SR.

3. The process according to either one of claims 1 and 2 wherein the water-soluble polymer 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 acrylamide- and/or methacrylamide-containing polymer is obtainable by free-radically polymerizing a monomer mixture comprising

a) acrylamide and/or methacrylamide,
b) optionally one or more monoethylenically unsaturated monomers whose corresponding structural unit in the polymer is stable under the reaction conditions of Hofmann degradation, and/or diallyldimethylammonium chloride,
c) optionally one or more compounds having two or more ethylenically unsaturated moieties, and whose corresponding structural units in the polymer are stable under the reaction conditions of Hofmann degradation.

5. The process according to any one of claims 1 to 5 wherein the acrylamide- and/or methacrylamide-containing polymer is obtainable by free-radically polymerizing a monomer mixture consisting of

50 to 90 mol%	of acrylamide and/or methacrylamide, and
10 to 50 mol%	of one or more monoethylenically unsaturated monomers whose corresponding structural unit in the polymer is stable under the reaction conditions of Hofmann degradation, and/or diallyldimethylammonium chloride,

and also up to 1.0 wt%, based on the total weight of monomers a and b, of one or more compounds having two or more ethylenically unsaturated moieties whose corresponding structural units in the polymer are stable under the reaction conditions of Hofmann degradation.

6. The process according to any one of claims 1 to 5 wherein the acrylamide- and/or methacrylamide-containing polymer is obtainable by free-radically polymerizing a monomer mixture consisting of:

60 to 80 mol% of acrylamide and/or methacrylamide (monomer a)
20 to 40 mol% of diallyldimethylammonium chloride (monomer b)

and also optionally from 0.001 to 0.1 wt%, based on the total amount of monomer a and monomer b, of one or more compounds selected from methylenebisacrylamides, triallylamine, tetrallylammonium chloride, N, N'-divinylpropyleneurea.

7. The process according to any one of claims 1 to 6 wherein the water-soluble polymer is obtainable by Hofmann degradation of an acrylamide- and/or methacrylamide-containing polymer and subsequent postcrosslinking with a crosslinker selected from multifunctional epoxides, multifunctional carboxylic esters, multifunctional isocyanates, multifunctional acrylic or methacrylic esters, multifunctional acrylic or methacrylic amides, epichlorohydrin, multifunctional acyl halides, multifunctional nitriles, α,ω-chlorohydrin ethers of oligo- or polyethylene oxides or of other multifunctional alcohols, divinyl sulfone, maleic anhydride or ω-halocarbonyl chlorides, multifunctional haloalkanes and carbonates.

8. The process according to any one of claims 1 to 7 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.

Revendications

1. Procédé pour la fabrication de papier, carton et carton épais, comprenant l'égouttage d'une pâte à papier contenant une charge, qui contient au moins un polymère hydrosoluble, avec formation de la feuille sur la table de formation et pressage subséquent du papier dans la section des presses, dans lequel on ajoute par addition dosée ledit au moins un polymère hydrosoluble à une pâte à papier ayant une teneur en matière fibreuse dans la plage de 20 à 40 g/l, ensuite on dilue la pâte à papier jusqu'à une teneur en matière fibreuse dans la plage de 5 à 15 g/l, on égoutte la pâte à papier diluée, avec formation d'une feuille, et dans la section des presses on presse la feuille jusqu'à une teneur en matière solide de G(x) % en poids ou plus et G(x) se calcule selon

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

x représentant la valeur numérique de la teneur en charge du papier, carton ou carton épais, sec (en % en poids) et G(x) représente la valeur numérique de la teneur minimale en matière solide (en % en poids) jusqu'à laquelle la feuille est pressée,

le polymère hydrosoluble pouvant être obtenu par la dégradation d'Hofmann d'un polymère contenant de l'acrylamide et/ou du méthacrylamide et éventuellement une post-réticulation subséquente,
étant entendu que dans le cas d'une teneur en charge de 15 % en poids ou moins on effectue le pressage dans la section des presses jusqu'à au moins une teneur en matière solide de 48 % en poids,
le polymère hydrosoluble étant ajouté à la pâte à papier ayant une teneur en matière fibreuse dans la plage de 20 à 40 g/l et avant l'addition d'une charge.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la pâte à papier contient comme matière fibreuse exclusivement une matière fibreuse qui présente un degré de raffinage de ≤ 30° SR.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce qu'**on ajoute le polymère hydrosoluble 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 polymère contenant de l'acrylamide et/ou du méthacrylamide peut être obtenu par polymérisation radicalaire d'un mélange de monomères comprenant

a) de l'acrylamide et/ou du méthacrylamide
b) éventuellement un ou plusieurs monomères à insaturation monoéthylénique, dont le motif structural correspondant dans le polymère est stable dans les conditions réactionnelles de la dégradation d'Hofmann, et/ou du chlorure de diallyldiméthylammonium,
c) éventuellement un ou plusieurs composés comportant deux ou plus de deux radicaux à insaturation éthylénique, et dont les motif structuraux correspondants dans le polymère sont stables dans les conditions réactionnelles de la dégradation d'Hofmann.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le polymère contenant de l'acrylamide et/ou du méthacrylamide peut être obtenu par polymérisation radicalaire d'un mélange de monomères constitué de

50 à 90 % en moles	d'acrylamide et/ou de méthacrylamide et
10 à 50 % en moles	d'un ou de plusieurs monomères à insaturation monoéthylénique, dont le motif structural correspondant dans le polymère est stable dans les conditions réactionnelles de la dégradation d'Hofmann, et/ou de chlorure de diallyldiméthylammonium,

ainsi que de jusqu'à 1,0 % en poids, par rapport au poids total des monomères a et b, d'un ou de plusieurs composés comportant deux ou plus de deux radicaux à insaturation éthylénique, dont les motifs structuraux correspondants dans le polymère sont stables dans les conditions réactionnelles de la dégradation d'Hofmann.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le polymère contenant de l'acrylamide et/ou du méthacrylamide peut être obtenu par polymérisation radicalaire d'un mélange de monomères constitué de :

60 à 80 % en moles	d'acrylamide et/ou de méthacrylamide (monomère a)
20 à 40 % en moles	de chlorure de diallyldiméthylammonium (monomère b)

ainsi qu'éventuellement de 0,001 à 0,1 % en poids, par rapport à la quantité totale de monomère a et monomère b, d'un ou de plusieurs composés choisis parmi les méthylènebisacrylamides, la triallylamine, le chlorure de tétraallylammonium, la N,N'-divinyl-propylène-urée.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le polymère hydrosoluble peut être obtenu par la dégradation d'Hofmann d'un polymère contenant de l'acrylamide et/ou du méthacrylamide et post-réticulation subséquente avec un agent de réticulation choisi parmi des époxydes multifonctionnels, des esters d'acides carboxyliques multifonctionnels, des isocyanates multifonctionnels, des esters d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique multifonctionnels, des amides d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique multifonctionnels, l'épichlorhydrine, des halogénures d'acides multifonctionnels, des nitriles multifonctionnels, des α,ω-chlorhydrinéthers d'oligo-oxyéthylènes ou de polyoxyéthylènes ou d'autres alcools multifonctionnels, la divinylsulfone, l'anhydride maléique ou des chlorures d'acides ω-halogénocarboxyliques, des carbonates et halogéno-alcanes multifonctionnels.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour la fabrication de papier, carton et carton épais, ayant une teneur en charge de 17 à 32, **caractérisé en ce qu'**on effectue le pressage dans la section des presses jusqu'à au moins une teneur en matière solide dans la plage de 49 à 55.

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]**
- WO 2012175392 A **[0008]**
- EP 0377313 A **[0072]**
- WO 2006075115 A **[0072]**
- WO 9725367 A **[0079]**
- JP 63042998 B **[0108]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **M.SCHWARZ ; K. BECHTEL.** Initiale Gefügefestigkeit bei der Blattbildung. *Wochenblatt für Papierfabrikation,* 2003, vol. 131 (16), 950-957 **[0131]**