

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Januar 2009 (08.01.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/004077 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09C 1/02 (2006.01) *C09C 3/10* (2006.01)
C09C 1/36 (2006.01) *D21H 17/69* (2006.01)
C09C 1/42 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/058642

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Juli 2008 (04.07.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
07111860.8 5. Juli 2007 (05.07.2007) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ESSER, Anton
[DE/DE]; Mainzerstrasse 24, 67117 Limburgerhof (DE).
HÄHNLE, Hans-Joachim [DE/DE]; Böhlackerstr. 27,
67435 Neustadt (DE). SCHROEDER, Marc [DE/US];
1587 Liberty Street North, Canton, Mi 48188 (US).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Lud-
wigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(54) Title: AQUEOUS SUSPENSIONS OF FINE PARTICULATE FILLERS, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND USE THEREOF FOR PRODUCING PAPERS HAVING A HIGH FILLER CONTENT AND A HIGH DRY STRENGTH

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE ANSCHLÄMMUNGEN VON FEINTEILIGEN FÜLLSTOFFEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON PAPIEREN MIT HOHEM FÜLLSTOFFGEHALT UND HOHER TROCKENFESTIGKEIT

(57) Abstract: The invention relates to aqueous suspensions of fine particulate fillers that are at least partially coated with a composition of at least one water-soluble amphoteric copolymer and at least one latex.

(57) Zusammenfassung: Wässrige Anschlammungen von feinteiligen Füllstoffen, die zumindest teilweise mit einer Zusammensetzung aus mindestens einem wasserlöslichen amphoteren Copolymerisat und mindestens einem Latex überzogen sind.



WO 2009/004077 A1

Wässrige Anschlämmungen von feinteiligen Füllstoffen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Papieren mit hohem Füllstoffgehalt und hoher Trockenfestigkeit

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft wässrige Anschlämmungen von feinteiligen Füllstoffen, die zumindest teilweise mit einer Zusammensetzung aus mindestens einem wasserlöslichen amphoteren Copolymer und mindestens einem Latex überzogen sind, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Zusatz zum Papierstoff bei der Herstellung von Papieren mit hohem Füllstoffgehalt und hoher Trockenfestigkeit.

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

Wenn darüber hinaus der Füllstoff billiger ist als der Faserstoff, kann die Zugabe oder vermehrte Zugabe von Füllstoff zu einer Reduzierung des Faserstoffanteils und damit zu einer Reduzierung der Herstellkosten des Papiers führen. Füllstoffhaltige Papiere bzw. Papiere mit besonders hohem Füllstoffgehalt lassen sich leichter trocknen als nicht füllstoffhaltige Papiere bzw. als Papiere mit geringerem Füllstoffgehalt. Als Folge daraus kann die Papiermaschine schneller und mit niedrigerem Dampfverbrauch betrieben werden, was sowohl die Produktivität erhöht als auch die Kosten senkt.

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

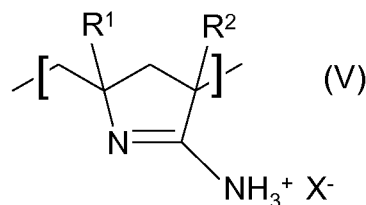
Der Verlust von Festigkeitseigenschaften von Papieren kann in machen Fällen ganz oder teilweise durch den Einsatz von Trocken- und Nassverfestigern kompensiert werden. Eine gängige Vorgehensweise ist dabei die Zugabe von kationischer Stärke als Trockenverfestiger in den Papierstoff. Ebenso werden synthetische Trocken- und Nassverfestiger z.B. auf der Basis kationischer oder anionischer Polyacrylamide eingesetzt. Die Zugabemenge und die verfestigende Wirkung sind jedoch in den meisten

Fällen begrenzt. Im gleichen Maße ist auch die kompensierende Wirkung im Bezug auf den Festigkeitsverlust durch Füllstofferhöhung und damit auch die überhaupt realisierbare Füllstoffzunahme begrenzt. Darüber hinaus werden nicht alle Festigkeitseigenschaften in gleichem Maße und in manchen Fällen überhaupt nur unzureichend durch den Einsatz von Trockenverfestigern erhöht. Ein wichtiges Beispiel dafür ist die Weiterreisarbeit, die durch den Einsatz von Stärke oder synthetischen Trockenverfestigern im Vergleich zu anderen Festigkeitsparametern nur geringfügig beeinflusst wird. Die Erhöhung des Füllstoffgehaltes im Papier hat dagegen in der Regel einen sehr stark negativen Einfluss auf die Weiterreisarbeit.

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

In der Literatur sind einige Füllstoffsysteme beschrieben. Aus der WO 01/86067 A1 ist die Modifizierung von Füllstoffen mit hydrophoben Polymeren bekannt, wobei die Füllstoffteilchen mit dem hydrophoben Polymeren überzogen werden. Die hydrophoben Polymeren gemäß WO 01/86067 A1 sind stärkehaltig. Die damit hergestellten Papiere weisen verbesserte Eigenschaften wie Nassfestigkeit auf.

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



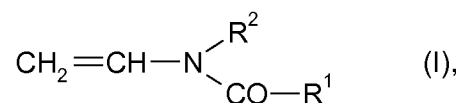
in der R¹ und R² jeweils H oder eine Methylgruppe und X⁻ ein Anion bedeuten. Die mit solchen Polymeren behandelten Füllstoffslurries werden bei der Herstellung von füllstoffhaltigen Papieren dem Papierstoff zugesetzt. Die Füllstoffbehandlung führt zu einer Verbesserung der Entwässerung des Papierstoffs und ergibt außerdem eine Ver-

besserung verschiedener Festigkeitseigenschaften des getrockneten Papiers sowie eine Verbesserung der Füllstoffretention.

In der US 2002/0088579 A1 wird die Vorbehandlung von anorganischen Füllstoffen mit kationischen, anionischen und amphoteren (zwitterionischen) Polymeren beschrieben. Die Behandlung besteht dabei in jedem Fall aus mindestens zwei Stufen. Empfohlen wird zuerst die Behandlung mit einem kationischen Polymer und anschließend die Behandlung mit einem anionischen Polymer. In weiteren Schritten können alternierend wieder weitere kationische und anionische Polymere adsorbiert werden. Die wässrigen Suspensionen mit den vorbehandelten Füllstoffteilchen werden bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier dem Papierstoff zugesetzt. Die Füllstoffbehandlung führt zu einer Verbesserung verschiedener Festigkeitseigenschaften des getrockneten Papiers.

Die WO 04/087818 A1 beschreibt wässrige Anschlammungen von feinteiligen Füllstoffen, die zumindest teilweise mit Polymerisaten überzogen sind und die erhältlich sind durch Behandeln von wässrigen Anschlammungen feinteiliger Füllstoffe mit mindestens einem wasserlöslichen amphoteren Copolymerisat, das erhältlich ist durch Copolymerisieren von

a) mindestens einem N-Vinylcarbonsäureamid der Formel



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

- b) mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen im Molekül und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen und gegebenenfalls
- c) anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die frei von Nitrilgruppen sind, und gegebenenfalls
- d) Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisen,

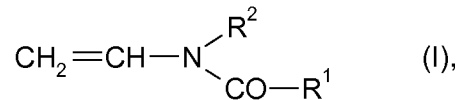
und anschließende teilweise oder vollständige Abspaltung der Gruppen $-\text{CO}-\text{R}^1$ aus den in das Copolymerisat einpolymerisierten Monomeren (I).

Aus der WO 05/012637 A1 sind wässrige Zusammensetzungen, umfassend wenigstens einen feinteiligen Füllstoff und wenigstens ein wasserlösliches amphoteres Copo-

lymerisat, das erhältlich ist durch Copolymerisieren eines Monomergemischs, enthaltend

- a) wenigstens ein N-Vinylcarbonsäureamid der allgemeinen Formel

5



worin R¹ und R² unabhängig voneinander für H oder C₁- bis C₆-Alkyl stehen,

- 10 b) wenigstens ein Monomer, das ausgewählt ist unter monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphorsäureestern und Derivaten davon,
- c) gegebenenfalls wenigstens ein Monomer, das ausgewählt ist unter monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, deren Salzen und Dicarbonsäureanhydriden,
- 15 d) gegebenenfalls wenigstens ein von den Komponenten a) bis c) verschiedenes monoethylenisch ungesättigtes Monomer, das frei von Nitrilgruppen ist, und
- 20 e) gegebenenfalls wenigstens eine Verbindung, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweist,

mit der Maßgabe, dass das Monomergemisch wenigstens ein Monomer b) oder c) mit mindestens einer freien Säuregruppe und/oder einer Säuregruppe in Salzform enthält,

25

und anschließende teilweise oder vollständige Hydrolyse der Gruppen -CO-R¹ aus den in das Copolymerisat einpolymerisierten Monomeren (I), bekannt.

- 30 Durch die genannten Veröffentlichungen sind demnach Verfahren bekannt, die die Behandlung von Füllstoffen durch amphotere synthetische Polymere vor der Zugabe der Füllstoffslurry zum Faserstoff und die anschließende Bildung des Papierblattes beschreiben. Insbesondere in WO 04/087818 A1 und WO 05/012637 A1 wurde gezeigt, dass die Papierblätter mit vorheriger Behandlung des Füllstoffes, eine erhebliche Zunahme verschiedener Trockenfestigkeitsparameter wie z. B. der Reislänge und der
- 35 inneren Festigkeit aufweisen.

- Aus der WO 03/087472 A1 ist ein Verfahren bekannt, das die Behandlung von Füllstoffen mit einer Zusammensetzung bestehend aus gequollenen Stärkepartikeln und Latices beschreibt. Die in dieser Schrift eingesetzten Latices sind wasserunlöslich und
- 40 liegen in Form einer Dispersion vor. Nach separater Herstellung dieser Zusammensetzung wird diese zur Füllstoffslurry zugegeben, abschließend erfolgt die Zugabe zum

Faserstoff und die Blattbildung. Gemäß der Lehre der WO 03/087472 A1 handelt es sich bei den Stärkepartikeln um gequollene Stärkepartikel. Weiterhin kann die Zusammensetzung noch andere Coadditive wie anionische oder kationische Coadditive enthalten. Wasserlösliche amphotere Copolymere werden in WO 03/087472 A1 nicht offenbart.

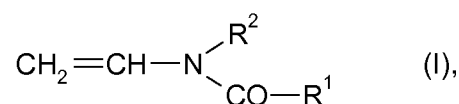
Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, weitere alternative wässrige Anschlammungen von feinteiligen Füllstoffen zur Verfügung zu stellen, die bei der Herstellung von Papier mit hohem Füllstoffgehalt einsetzbar sind. Die damit hergestellten Papiere sollen Festigkeitseigenschaften aufweisen, die mit denen herkömmlicher Papiere mit niedrigem Füllstoffgehalt vergleichbar sind. Zu diesen Festigkeitseigenschaften zählen vor allem die Trockenreislänge, die innere Festigkeit sowie die Steifigkeit des Papiers.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit wässrigen Anschlammungen von feinteilige Füllstoffen, die zumindest teilweise mit einer Zusammensetzung aus mindestens einem wasserlöslichen amphoteren Copolymerisat und mindestens einem Latex überzogen sind.

Unter dem Begriff Latex im Sinne der vorliegenden Erfindungen werden wasserunlösliche Homo- und Copolymerisate verstanden, die vorzugsweise in Form von Dispersionen oder Emulsionen eingesetzt werden.

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform (Ausführungsform A) sind die erfindungsgemäßen wässrigen Anschlammungen erhältlich durch Behandeln von wässrigen Anschlammungen feinteiliger Füllstoffe mit mindestens einem wasserlöslichen amphoteren Copolymerisat und mindestens einem Latex, wobei das wasserlösliche amphotere Copolymerisat erhältlich ist durch Copolymerisieren eines Monomergemischs von

(a) wenigstens einem N-Vinylcarbonsäureamid der allgemeinen Formel



worin R¹ und R² unabhängig voneinander für H oder C₁- bis C₆-Alkyl stehen,

(b) wenigstens einem Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

(b₁) monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphorsäureestern und Derivaten davon, und

(b₂) monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, deren Salzen und Dicarbonsäureanhydriden,

(c) gegebenenfalls wenigstens einem von den Komponenten (a) und (b) verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomer, und

5 (d) gegebenenfalls wenigstens eine Verbindung, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweist,

mit der Maßgabe, dass das Monomerengemisch mindestens ein Monomer (b) mit mindestens einer freien Säuregruppe und/oder einer Säuregruppe in Salzform enthält,

10

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

In einer anderen, zweiten bevorzugten Ausführungsform (Ausführungsform B) sind die
15 erfindungsgemäßen wässrigen Anschlämmungen erhältlich durch Behandeln von wässrigen Anschlämmungen feinteiliger Füllstoffe mit mindestens einem wasserlöslichen amphoteren Copolymerisat und mindestens einem Latex, wobei das wasserlösliche amphotere Copolymerisat erhältlich ist durch Copolymerisieren eines Monomergemischs von

20

(b) wenigstens einem Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
(b₁) monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphorsäureestern und Derivaten davon, und

25 (b₂) monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, deren Salzen und Dicarbonsäureanhydriden,

(e) wenigstens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das eine kationische Gruppe und/oder eine durch Protonierung kationisch aufladbare Gruppe trägt,

30 (f) gegebenenfalls wenigstens einem von den Komponenten (b) und (e) verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomer, und

(d) gegebenenfalls wenigstens eine Verbindung, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweist.

35

Die wässrigen Anschlämmungen enthalten beispielsweise 1 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, mindestens eines feinteiligen Füllstoffes. Die Menge an wasserlöslichen amphoteren Copolymerisat beträgt beispielsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf den Füllstoff. Die Dosiermenge des Latices beträgt beispielsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 7,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Füllstoff.

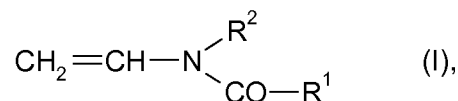
40

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der wässrigen Anschlammungen, wobei man einer wässrigen Anschlammung mindestens eines feinteiligen Füllstoffes mit 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Füllstoff, mindestens eines wasserlöslichen amphoteren Copolymerisats und mit 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Füllstoff, mindestens eines Latices behandelt.

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die wässrigen Anschlammungen der Ausführungsform A erhältlich durch Behandeln von wässrigen Anschlammungen feinteiliger Füllstoffe mit mindestens einem wasserlöslichen amphoteren Copolymerisat und mindestens einem Latex, wobei das wasserlösliche amphotere Copolymerisat erhältlich ist durch Copolymerisieren eines Monomergemischs von

(a) wenigstens einem N-Vinylcarbonsäureamid der allgemeinen Formel

15



worin R¹ und R² unabhängig voneinander für H oder C₁- bis C₆-Alkyl stehen,

(b) wenigstens einem Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

- (b₁) monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphorsäureestern und Derivaten davon, und
- (b₂) monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, deren Salzen und Dicarbonsäureanhydriden,

25

(c) gegebenenfalls wenigstens einem von den Komponenten (a) und (b) verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomer, und

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

30

mit der Maßgabe, dass das Monomergemisch mindestens ein Monomer (b) mit mindestens einer freien Säuregruppe und/oder einer Säuregruppe in Salzform enthält,

und anschließende teilweise oder vollständige Hydrolyse der Gruppen -CO-R¹ aus den in das Copolymerisat einpolymerisierten Monomeren (a).

35

In einer anderen, zweiten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind wässrigen Anschlammungen der Ausführungsform B erhältlich durch Behandeln von wässrigen Anschlammungen feinteiliger Füllstoffe mit mindestens einem wasserlöslichen amphoteren Copolymerisat und mindestens einem Latex, wobei das

40

wasserlösliche amphotere Copolymerisat erhältlich ist durch Copolymerisieren eines Monomergemischs von

- 5 (b) wenigstens einem Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
(b₁) monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphorsäureestern und Derivaten davon, und
(b₂) monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, deren Salzen und Dicarbonsäureanhydriden,
- 10 (e) wenigstens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das eine kationische Gruppe und/oder eine durch Protonierung kationisch aufladbare Gruppe trägt,
- (f) gegebenenfalls wenigstens einem von den Komponenten (b) und (e) verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomer, und
- 15 (d) gegebenenfalls wenigstens eine Verbindung, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck Alkyl geradkettige oder
20 verzweigte Alkylgruppen. Geeignete Alkylgruppen sind C₁-C₆-Alkyl wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 2-Methylbutyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl.

25

Die wässrigen Anschlammungen der Ausführungsform A enthalten jeweils wenigstens ein Monomer der Gruppe (a) und (b) sowie gegebenenfalls wenigstens ein Monomer der Gruppe (c) und gegebenenfalls wenigstens ein Monomer der Gruppe (d). Im Folgenden werden wasserlösliche amphotere Copolymerisate für wässrige Anschlammungen der Ausführungsform A näher beschrieben.

30

Beispiele für Monomere der Gruppe (a) sind offenkettige N-Vinylamidverbindungen der Formel (I) wie beispielsweise N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinylpropionamid und N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinylbutyramid. Die Monomeren der Gruppe (a) können allein oder in Mischung bei der Copolymerisation mit den Monomeren der anderen Gruppen eingesetzt werden.

35

40

Die erfindungsgemäßen wässrigen Anschlammungen enthalten wenigstens ein Monomer der Gruppe (b), wobei diese ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

- (b₁) monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphorsäureestern und Derivaten davon, und
- (b₂) monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, deren Salzen und Dicarbonsäureanhydriden.

5

Als Monomere der Gruppe (b₁) sind Verbindungen geeignet, die einen organischen Rest mit einer polymerisierbaren, α,β -ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und einer Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppe pro Molekül aufweisen. Geeignet sind weiterhin die Salze und Ester der zuvor genannten Verbindungen. Bei den Estern der

10 Phosphonsäuren kann es sich dabei um die Mono- oder die Diester handeln. Geeignete Monomere (b₁) sind weiterhin Ester der Phosphorsäure mit Alkoholen mit einer polymerisierbaren, α,β -ethylenisch ungesättigten Doppelbindung. Dabei kann eines oder können die beiden übrigen Protonen der Phosphorsäuregruppe durch geeignete Basen neutralisiert oder mit Alkoholen, die keine polymerisierbaren Doppelbindungen aufwei-

15 sen, verestert werden.

Geeignete Basen zur teilweisen oder vollständigen Neutralisation der Säuregruppen der Monomere (b₁) sind beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallbasen, Ammoniak, Amine und/oder Alkanolamine. Beispiele hierfür sind Natriumhydroxid, Kalium-

20 hydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Magnesiumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumhydroxid, Calciumoxid, Triethanolamin, Ethanolamin, Morpholin, Diethylentriamin oder Tetraethylenpentin. Geeignete Alkohole zur Veresterung der Phosphorsäure sind beispielsweise C₁-C₆-Alkanole, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec-Butanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol sowie deren Isomere.

25

Zu den Monomeren (b₁) zählen beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-

30 methacryloxypropylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylenphosphonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure, CH₂=CH-NH-CH₂-PO₃H, Vinylphosphonsäuremonomethylester, Vinylphosphonsäuredimethylester, Allylphosphonsäure, Allylphosphonsäuremonomethylester, Allylphosphonsäuredimethylester, Acrylamidomethylpropylphosphonsäure, (Meth)acrylethylenglykolphosphat und

35 Phosphorsäuremonoallylester.

Werden als Komponente (b₁) ausschließlich Monomere eingesetzt, bei denen alle Protonen der Säuregruppen verestert sind, wie z.B. Vinylphosphonsäuredimethylester oder Allylphosphonsäuredimethylester, so wird zur Polymerisation wenigstens eine

40 monoethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäure oder ein Salz davon eingesetzt, wie sie im Folgenden als Komponente (b₂) beschrieben werden. Somit ist sichergestellt, dass die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymerisate anionoge-

ne/anionische Gruppen aufweisen. Alternativ dazu können auch die Bedingungen für die Hydrolyse so gewählt werden, dass die Estergruppen teilweise abgespalten werden.

- 5 Die zuvor genannten Monomere (b_1) können einzeln oder in Form von beliebigen Mischungen eingesetzt werden.

- Als Monomere der Gruppe (b_2) kommen monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen sowie die wasserlöslichen Salze wie Alkalimetall-, 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. Die Monomeren dieser Gruppe (b_2) können allein oder in Mischung miteinander, in teilweise oder in vollständig neutralisierter Form bei der Copolymerisation eingesetzt werden. Zur Neutralisation geeignete Basen sind die bei der Komponente (b_1) genannten.
- 10
- 15

- 20 Erfindungsgemäß enthält das wasserlösliche amphotere Copolymerisat wenigstens ein Monomer aus der Gruppe (b), das ausgewählt ist aus den Untergruppen (b_1) und (b_2). Selbstverständlich kann das wasserlösliche amphotere Copolymerisat auch Mischungen von Monomeren aus den Untergruppen (b_1) und (b_2) enthalten.

- 25 Die Copolymerisate können zur Modifizierung gegebenenfalls wenigstens ein weiteres Monomer der Gruppe (c) in einpolymerisierter Form enthalten. Vorzugsweise sind diese Monomere ausgewählt unter Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C_1 - C_{30} -Alkanolen, C_2 - C_{30} -Alkandiolen und C_2 - C_{30} -Aminoalkoholen, Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, Estern von Vinylalkohol und Allylalkohol mit C_1 - C_{30} -Monocarbonsäuren, N-Vinyllactamen, stickstoffhaltigen Heterocyclen mit α,β -ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, Vinylaromaten, Vinylhalogeniden, Vinylidenhalogeniden, C_2 - C_8 -Monoolefinen und Mischungen davon.
- 30

- 35 Geeignete Vertreter dieser Gruppe (c) 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-Ocetyl(meth)acrylat, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat und Mischungen davon.

- 40 Geeignete zusätzliche Monomere (c) sind weiterhin die Ester von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen, vorzugsweise C_2 - C_{12} -Aminoalkoholen. Diese können am Aminstickstoff C_1 - C_8 -monoalkyliert oder -dialkyliert

sein. Als Säurekomponente dieser Ester eignen sich z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid, Monobutylmaleat und Gemische davon. Bevorzugt werden Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Gemische eingesetzt. Dazu zählen beispielsweise N-

5 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.

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

15

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

20

Darüber hinaus sind als weitere Monomere (c) 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-

25 (Diethylamino)ethyl]methacrylamid und Mischungen davon geeignet.

Weiterhin geeignete Monomere der Gruppe (c) sind Nitrile von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie beispielsweise Acrylnitril und Methacrylnitril.

30 Geeignete Monomere (c) 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-

35 caprolactam und deren Mischungen.

Weiterhin sind als Monomere (c) 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

40 Quaternisierungsprodukte dieser Monomere.

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

- 5 Die zuvor genannten Monomere (c) können einzeln oder in Form von beliebigen Mischungen eingesetzt werden.

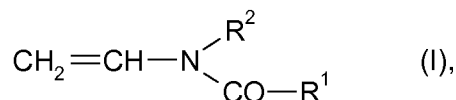
Eine weitere Modifizierung der Copolymerisate ist dadurch möglich, dass man bei der Copolymerisation Monomere (d) einsetzt, die mindestens zwei Doppelbindungen im Molekül enthalten, z. B. Methylenbisacrylamid, Glykoldiacrylat, Glykoldimethacrylat, Glycerintriacrylat, Pentaerythrittriallylether, mindestens zweifach mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure veresterte 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-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird zur Polymerisation ein Monomergemisch eingesetzt, wobei die Komponente (b) entweder nur aus Monomeren (b_1) oder nur aus Monomeren der Untergruppe (b_2) besteht, mit der Maßgabe, dass das Monomergemisch mindestens ein Monomer (b) mit mindestens einer freien Säuregruppe und/oder einer Säuregruppe in Salzform enthält.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden zur Polymerisation mit den Monomeren (a) der Formel (I) nur Monomere der Untergruppe (b_2) eingesetzt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten wasserlöslichen amphoteren Copolymerisate für wässrige Anschlammungen der Ausführungsform A sind beispielsweise erhältlich durch radikalische Copolymerisation von

- 30 (a) 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens eines N-Vinylcarbonsäureamids der allgemeinen Formel



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

- (b) 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens einem Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

- (b₁) monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphorsäureestern und Derivaten davon, und
- (b₂) monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, deren Salzen und Dicarbonsäureanhydriden,
- 5 bevorzugt 1 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens einem Monomer, das ausgewählt ist aus der Untergruppe (b₂),
- 10 (c) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens einem von den Komponenten (a) und (b) verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomer, und
- 15 (d) 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,0001 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens einer Verbindung, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweist,
- 20 mit der Maßgabe, dass das Monomerengemisch mindestens ein Monomer (b) mit mindestens einer freien Säuregruppe und/oder einer Säuregruppe in Salzform enthält,
- und anschließender teilweiser oder vollständiger Hydrolyse der in das Copolymerisat einpolymerisierten Monomeren (a).
- 25 Beispielsweise sind solche wasserlöslichen amphoteren Copolymerisate für wässrige Anschlammungen der Ausführungsform A bevorzugt, die durch Copolymerisieren von
- (a) wenigstens einem N-Vinylcarbonsäureamid der allgemeinen Formel
- 30
- $$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}^2 \\ \searrow \text{CO}-\text{R}^1 \end{array} \quad (\text{I}),$$
- worin R¹ und R² unabhängig voneinander für H oder C₁- bis C₆-Alkyl stehen,
- 35 (b) wenigstens einem Monomer aus der Gruppe (b₂), das ausgewählt ist aus monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und den wasserlöslichen Salzen wie Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalzen dieser Carbonsäuren,
- 40 (c) gegebenenfalls wenigstens einem von den Komponenten (a) und (b) verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomer, und

- (d) gegebenenfalls wenigstens eine Verbindung, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweist,

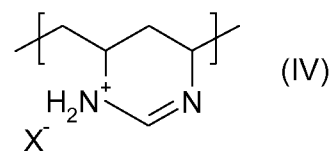
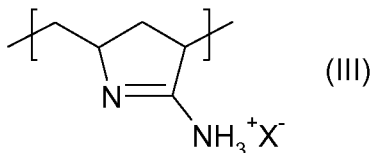
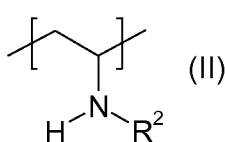
und anschließende teilweise oder vollständige Hydrolyse der Gruppen $-\text{CO}-\text{R}^1$ aus den in das Copolymerisat einpolymerisierten Monomeren (a) hergestellt werden.

Besonders bevorzugt sind solche wasserlöslichen amphoteren Copolymerisate für wässrige Anschlammungen der Ausführungsform A, die erhältlich sind durch Copolymerisieren von

- (a) N-Vinylformamid,
 (b) Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalzen, und
 (c) gegebenenfalls anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren,

und anschließende teilweise oder vollständige Hydrolyse der in den Copolymerisaten enthaltenen Vinylformamideinheiten.

Die Hydrolyse der nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltenen wasserlöslichen amphoteren Copolymerisate für wässrige Anschlammungen der Ausführungsform A erfolgt nach bekannten Verfahren durch Einwirkung von Säuren, Basen oder Enzymen, beispielsweise Salzsäure, Natronlauge oder Kalilauge. Hierbei entstehen aus den einpolymerisierten Monomeren (a) der oben angegebenen Formel (I) durch Abspaltung der $-\text{CO}-\text{R}^1$ -Gruppe Copolymerisate, die Vinylamineinheiten der Formel (II) und/oder Amidineinheiten der Formel (III) und/oder (IV) enthalten



wobei in den Amidineinheiten (III) und (IV) X^- jeweils ein Anion bedeutet.

Das ursprünglich anionische Copolymerisat erhält dadurch kationische Gruppen und wird somit amphoter.

Die Amidineinheiten (III) und (IV) entstehen durch Reaktion benachbarter Vinylamineinheiten der Formel (II) mit Vinylformamideinheiten bzw. durch Reaktion benachbarter Vinylamineinheiten der Formel (II) mit (Meth)acrylnitrilgruppen. Im Folgenden wird für die wasserlöslichen amphoteren Copolymerisate immer die Summe von Vinylamin- und Amidineinheiten angegeben, die aus den einpolymerisierten Einheiten der N-Vinylcarbonsäureamide entstehen.

Die Hydrolyse der Monomeren ist beispielsweise in EP 0 672 212 B1 auf Seite 4, Zeilen 38 – 58 und auf Seite 5, Zeilen 1 – 25 offenbart. Bevorzugt werden hydrolysierte Copolymerisate eingesetzt, bei der die Hydrolyse in Gegenwart von BAsen, bevorzugt in Gegenwart von Natronlauge, durchgeführt wurde. Der Hydrolysegrad der einpolymersierten Vinylcarbonsäureamidgruppen beträgt beispielsweise 0,1 bis 100 Mol-%, meistens 1 bis 98 Mol-%, vorzugsweise 10 bis 80 Mol-%. Besonders bevorzugt ist der Hydrolysegrad so zu wählen, dass kationische und anionische Ladungen im wasserlöslichen amphoteren Copolymerisat in etwa ausgeglichen sind, wobei die Abweichung von der Ladungsgleichheit in der Regel nicht mehr als 20 % beträgt.

10

Die hydrolysierten Copolymerisate enthalten beispielsweise

- (i) 1 bis 98 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 75 Mol-% Vinylcarbonsäureamideinheiten,
- (ii) 1 bis 98 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 55 Mol-% Einheiten von monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphorsäureestern, Derivaten davon, oder Einheiten von monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, deren Salzen und Dicarbonsäureanhydriden, bevorzugt 1 bis 98 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 55 Mol-% Einheiten mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen,
- (iii) 1 bis 98 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 55 Mol-% Vinylamineinheiten der Formel (II) und/oder Amidineinheiten der Formel (III) und/oder (IV), und
- (iv) bis zu 30 Mol-% Einheiten von anderen monoethylenisch ungesättigten Verbindungen.

25 Besonders bevorzugt sind solche hydrolysierten Copolymerisate, die

- (i) 5 bis 70 Mol-% Vinylcarbonsäureamideinheiten,
- (ii) 3 bis 30 Mol-% Einheiten von monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, Phosphonsäuren und Salzen davon, oder 5 bis 45 Mol-% Einheiten von Acrylsäure, Methacrylsäure, Salzen und Gemischen davon, bevorzugt 15 bis 45 Mol-% Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureeinheiten, und
- (iii) 10 bis 50 Mol-% Vinylamineinheiten in Salzform und/oder Amidineinheiten der Formel (III) und/oder (IV)

35 enthalten.

Wie zuvor beschrieben, sind auch wässrigen Anschlammungen der Ausführungsform B bevorzugt. Die wässrigen Anschlammungen der Ausführungsform B enthalten jeweils wenigstens ein Monomer der Gruppen (b) und (e) sowie gegebenenfalls wenigstens ein Monomer der Gruppe (f) und gegebenenfalls wenigstens ein Monomer der Gruppe (d). Im Folgenden werden wasserlösliche amphotere Copolymerisate für wässrige Anschlammungen der Ausführungsform B näher beschrieben.

40

Die Monomeren der Gruppe (b) sind identisch mit denen der Gruppe (b) der wasserlöslichen amphoteren Copolymerisate für wässrige Anschlammungen der Ausführungsform A. Ebenfalls identisch in beiden Ausführungsformen A und B sind die Monomeren der Gruppe (d), bei denen es sich um Verbindungen handelt, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisen.

Daher gelten für die Monomeren der Gruppen (b) und (d) die zuvor gemachten Auflistungen inklusive der bevorzugten Ausführungsformen.

- 10 Geeignete Monomere der Gruppe (e) sind die Ester von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen, vorzugsweise C_2 - C_{12} -Aminoalkoholen. Diese können am Aminstickstoff C_1 - C_8 -monoalkyliert oder -dialkyliert sein. Als Säurekomponente dieser Ester eignen sich z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid, Monobutylmaleat und
- 15 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-
- 20 Dimethylaminocyclohexyl(meth)acrylat.

Ebenfalls geeignet sind die Quarternierungsprodukte der vorstehenden Verbindungen mit C_1 - C_8 Alkylchloriden, C_1 - C_8 -Dialkylsulfaten, C_1 - C_{16} -Epoxiden oder Benzylchlorid.

- 25 Darüber hinaus sind als weitere Monomere (e) 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.

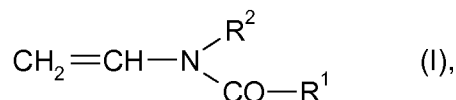
- 30 Ebenfalls geeignet sind die Quarternierungsprodukte der vorstehenden Verbindungen mit C_1 - C_8 Alkylchlorid, C_1 - C_8 -Dialkylsulfat, C_1 - C_{16} -Epoxiden oder Benzylchlorid.

- 35 Geeignete Monomere (e) sind weiterhin N-Vinylimidazole, Alkylvinylimidazole, insbesondere Methylvinylimidazole wie 1-Vinyl-2-methylimidazol, 3-Vinylimidazol-N-oxid, 2- und 4-Vinylpyridine, 2- und 4-Vinylpyridin-N-oxide sowie betainische Derivate und Quarternierungsprodukte dieser Monomere.

- 40 Weiterhin geeignet als Monomer der Gruppe (e) ist Dialkyldiallylammoniumchlorid.

Die zuvor genannten Monomere (e) können einzeln oder in Form von beliebigen Mischungen eingesetzt werden.

Als Monomere (f) geeignet sind N-Vinylcarbonsäureamide der allgemeinen Formel (I)



- 5 worin R¹ und R² unabhängig voneinander für H oder C₁- bis C₆-Alkyl stehen. Geeignete offenkettige N-Vinylamidverbindungen der Formel (I) sind beispielsweise N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinylpropionamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinylbutyramid und Mischungen davon.

10

Weiterhin geeignet als Monomere (f) sind Ester α,β-ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C₁-C₃₀-Alkanolen, C₂-C₃₀-Alkandiolen, Amide α,β-ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivate, Ester von Vinylalkohol und Allylalkohol mit C₁-C₃₀-Monocarbonsäuren, Vinylaromaten, Vinyl-

15

halogenide, Vinylidenhalogenide, C₂-C₈-Monoolefine und Mischungen davon.

Geeignete zusätzliche Monomere (f) sind z.B. Methyl(meth)acrylat, Methylethacrylat, Ethyl(meth)acrylat, Ethylethacrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butylethacrylat, n-Octyl(meth)acrylat, 1,1,3,3-

20

Tetramethylbutyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat und Mischungen davon.

Geeignete zusätzliche Monomere (f) sind weiterhin (Meth)acrylamide und (Meth)acrylnitrile wie beispielsweise Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, N-Propyl(meth)acrylamid, N-(n-

25

Butyl)(meth)acrylamid, tert.-Butyl(meth)acrylamid, n-Octyl(meth)acrylamid, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylamid, Ethylhexyl(meth)acrylamid, Acrylnitril und Methacrylnitril und Mischungen davon.

Als weitere Monomere (f) sind 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethylethacrylat,

30

2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 6-Hydroxyhexyl(meth)acrylat etc. und Mischungen davon geeignet.

Geeignete Monomere (f) sind weiterhin N-Vinylactame und deren Derivate, die z.B.

35

40

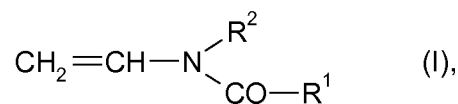
einen oder mehrere C₁-C₆-Alkylsubstituenten, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl etc. aufweisen können. Dazu zählen z.B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-5-methyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-5-ethyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-6-methyl-2-piperidon, N-Vinyl-6-ethyl-2-piperidon, N-Vinyl-7-methyl-2-caprolactam, N-Vinyl-7-ethyl-2-caprolactam etc.

Geeignete zusätzliche Monomere (f) sind weiterhin Ethylen, Propylen, Isobutylen, Butadien, Styrol, α -Methylstyrol, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid und Mischungen davon.

- 5 Die erfindungsgemäß eingesetzten wasserlöslichen amphoteren Copolymerisate für wässrige Anschlammungen der Ausführungsform B sind beispielsweise erhältlich durch radikalische Polymerisation von
- 10 (b) 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens einem Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
- 15 (b₁) monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphorsäureestern und Derivaten davon, und
- (b₂) monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, deren Salzen und Dicarbonsäureanhydriden,
- 20 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens einem Monomer, das ausgewählt ist aus der Untergruppe (b₂),
- 25 (e) 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das eine kationische Gruppe oder eine durch Protonierung kationisch aufladbare Gruppe trägt,
- 30 (f) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens einem von den Komponenten (b) und (e) verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomer, und
- 35 (d) 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,0001 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomeren, wenigstens einer Verbindung, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweist.
- Beispielsweise sind solche wasserlöslichen amphoteren Copolymerisate für wässrige Anschlammungen der Ausführungsform B bevorzugt, die erhältlich sind durch Copolymerisieren von
- 40 (b) wenigstens einem Monomer aus der Gruppe (b₂), das ausgewählt ist aus monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und den was-

serlöslichen Salzen wie Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalzen dieser Carbonsäuren,

- 5 (e) wenigstens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe der Ester von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit C₂-C₁₂-Aminoalkoholen, die am Aminstickstoff C₁-C₈-monoalkyliert oder – dialkyliert sein können, sowie die Quaternisierungsprodukte dieser Ester mit C₁-C₈-Alkylchloriden, C₁-C₈-Dialkylsulfaten, C₁-C₁₆-Epoxiden oder Benzylchlorid,
- 10 (f) gegebenenfalls wenigstens einem von den Komponenten (b) und (e) verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe der N-Vinylcarbonsäureamide der allgemeinen Formel (I)



15

worin R¹ und R² unabhängig voneinander für H oder C₁- bis C₆-Alkyl stehen, (Meth)acrylamide und (Meth)acrylnitrile, und

- 20 (d) gegebenenfalls wenigstens eine Verbindung, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweist.

Besonders bevorzugt sind solche wasserlöslichen amphoteren Copolymerisate für wässrige Anschlammungen der Ausführungsform B, die erhältlich sind durch Copolymerisieren von

25

- (b) Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalzen,
- (e) Dimethylaminoethyl(meth)acrylat Methochlorid,
- 30 (f) N-Vinylformamid, Acrylamid und/oder Acrylnitril.

Selbstverständlich sind auch Mischungen in jeder beliebigen Zusammensetzung der beiden Ausführungsformen A und B zur Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Anschlammungen von feinteiligen Füllstoffen möglich. Bevorzugt werden jedoch nur

35 wasserlösliche amphotere Copolymerisate einer Ausführungsform eingesetzt.

40

Darüber hinaus sind auch Ausführungsformen von wasserlöslichen amphoteren Copolymerisaten möglich, die beliebige Mischungen der genannten Monomerguppen aus den beiden Ausführungsformen A und B enthalten.

Die Herstellung der wasserlöslichen amphoteren Copolymerisate, unabhängig davon, ob sie in wässrigen Anschlammungen der Ausführungsform A oder B eingesetzt werden, erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren. Geeignete Verfahren sind z. B. in der EP 0 251 182 A1, WO 94/13882 und EP 0 672 212 B1 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Weiterhin wird auf die Herstellung der in WO 04/087818 A1 und WO 05/012637 beschriebenen wasserlöslichen amphoteren Copolymerisate Bezug genommen.

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, etc.

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 zwischen 0,1 und 5 bar.

Die Säuregruppen-haltigen Monomere (b) werden vorzugsweise in der Salzform eingesetzt. Der pH-Wert wird zur Copolymerisation vorzugsweise auf einen Wert im Bereich von 6 bis 9 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.

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

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/Natriumhydroxymethansulfonat, H₂O₂/CuI.

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
5 Dodecylmercaptan sowie Tribromchlormethan oder andere Verbindungen, die regelnd auf das Molekulargewicht der erhaltenen Polymerisate wirken, eingesetzt werden.

Die Molmasse der wasserlöslichen amphoteren Copolymerisate beträgt beispielsweise mindestens 10 000, vorzugsweise mindestens 100 000 Dalton und insbesondere min-
10 destens 500 000 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 250 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5%iger wässriger Kochsalzlösung bei 25 °C und einer Polymerkonzentration von 0,1 Gew.-%).

15 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. In Abhängigkeit vom Ladungszustand der wasserlöslichen amphoteren Copolymerisate sind die damit
20 hergestellten wässrigen Anschlämmungen der Füllstoffe anionisch, kationisch oder elektrisch neutral, wenn die wasserlöslichen amphoteren Copolymerisate die gleiche Menge an kationischer and anionischer Ladung aufweisen.

Vorzugsweise werden solche wasserlöslichen amphoteren Copolymerisate eingesetzt,
25 die bei pH 7 sowohl im anionischen als auch im kationischen Bereich eine Ladungsdichte von vorzugsweise höchstens 1 meq/g haben.

Die wasserlöslichen amphoteren Copolymerisate werden erfindungsgemäß zur Behandlung von feinteiligen Füllstoffen eingesetzt. Als Füllstoffe kommen alle üblicherweise in der Papierindustrie einsetzbaren Pigmente aus anorganischem Material in Betracht, z. B. 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
30 auch Mischungen aus zwei oder mehreren Pigmenten einsetzen. Der mittlere Teilchendurchmesser liegt beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 30 µm, vorzugsweise zwischen 1 und 10 µm.

Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen wässrigen Anschlämmungen mindestens einen Latex, d.h. wenigstens ein wasserunlösliches Homo- oder Copolymerisat, der
40 ebenfalls zur Behandlung der feinteiligen Füllstoffe eingesetzt wird.

Der Latex besteht vorzugsweise zu mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren (g).

- 5 Die Hauptmonomeren (g) sind ausgewählt aus C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.
- 10 Zu nennen sind z. B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C₁-C₁₀-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.
- Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.
- 15 Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z. B. Vinylaurat, -stearat, Vinylpropionat, Versaticsäurevinylester und Vinylacetat.
- Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, α- und p-Methylstyrol, α-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.
- 20 Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.
- 25 Als Vinylether zu nennen sind z. B. Vinylmethylether oder Vinylisobutylether. Bevorzugt sind Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen.
- Als aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Ethylen, Propylen, Butadien, Isopren und Chloropren genannt.
- 30 Bevorzugte Hauptmonomere (g) sind C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylate und Mischungen der Alkyl(meth)acrylate mit Vinylaromaten, insbesondere Styrol (zusammenfassend auch als Polyacrylat-Latex bezeichnet) oder Kohlenwasserstoffe mit 2 Doppelbindungen, insbesondere Butadien, oder Gemische von derartigen Kohlenwasserstoffen mit Vinylaromaten, insbesondere Styrol (zusammenfassen auch als Polybutadien-Latex bezeichnet).
- 35 Bei Polyacrylat-Latices kann das Gewichtsverhältnis von Alkyl(meth)acrylaten zu Vinylaromaten (insbesondere Styrol) z. B. 10:90 bis 90:10, vorzugsweise 20:80 bis 80:20 betragen.
- 40

Bei Polybutadien-Latices kann das Gewichtsverhältnis von Butadien zu Vinylaromaten (insbesondere Styrol) z. B. 10:90 bis 90:10, vorzugsweise 20:80 bis 80:20 betragen.

- 5 Neben den Hauptmonomeren (g) kann der Latex weitere Monomere (h) enthalten, z. B. Monomere mit Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt sind Carbonsäuregruppen. Genannt seien z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure und Aconitsäure. Der Gehalt an ethylenisch ungesättigten Säuren im Latex ist im Allgemeinen kleiner 10 Gew.-%.
- 10 Weitere Monomere (h) sind z. B. auch Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, oder Amide wie (Meth)acrylamid.
- 15 Weitere Monomere (h) sind Verbindungen die mindestens zwei radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen aufweisen, bevorzugt 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 4, ganz besonders bevorzugt 2 bis 3 und insbesondere 2. Derartige Verbindungen werden auch als Vernetzer bezeichnet.
- 20 Die mindestens zwei radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen der Vernetzer (h) können dabei ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acryl-, Vinylether-, Vinylester-, Allylether- und Allylestergruppen. Beispiele für Vernetzer (h) sind 1,2-Ethandioldi(meth)acrylat, 1,3-Propandioldi(meth)acrylat, 1,2-Propandioldi(meth)acrylat, 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantrioldi(meth)acrylat, Pentaerythritetra(meth)acrylat, 25 1,4-Butandioldivinylether, 1,6-Hexandioldivinylether, 1,4-Cyclohexandioldivinylether, Divinylbenzol, Allylacrylat, Allylmethacrylat, Methallylacrylat, Methallylmethacrylat, (Meth)Acrylsäure but-3-en-2-ylester, (Meth)Acrylsäure but-2-en-1-ylester, (Meth)Acrylsäure 3-methyl-but-2-en-1-ylester, Ester der (Meth)Acrylsäure mit Geraniol, Citronellol, Zimtalkohol, Glycerinmono- oder -diallylether, Trimethylolpropanmono- oder 30 -diallylether, Ethylenglykolmonoallylether, Diethylenglykolmonoallylether, Propylenglykolmonoallylether, Dipropylenglykolmonoallylether, 1,3-Propandiolmonoallylether, 1,4-Butandiolmonoallylether sowie ferner Itaconsäurediallylester. Bevorzugt sind Allylacrylat, Divinylbenzol, 1,4-Butandioldiacrylat und 1,6-Hexandioldiacrylat.
- 35 Bevorzugt werden Polyacrylat-Latices eingesetzt, die aus Vinylaromaten, Alkyl(meth)acrylaten und weiteren hydrophilen Monomeren, wie beispielsweise (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid und (Meth)acrylsäure, zusammengesetzt sind. Beispielsweise enthalten derartige bevorzugte Polyacrylat-Latices 20 – 50 Gew.-% Styrol, 30 – 80 Gew.-% Alkyl(meth)acrylate und 0 – 30 Gew.-% weitere hydrophile Monomere, 40 wie beispielsweise (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid und (Meth)acrylsäure.

Die Herstellung der Latices erfolgt in der Regel durch Emulsionspolymerisation, es handelt sich daher um ein Emulsionspolymerisat. Die Herstellung wäßriger Polymerisatdispersionen nach dem Verfahren der radikalischen Emulsionspolymerisation ist an sich bekannt (vgl. Houben–Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV, Makromolekulare Stoffe, loc. cit., Seiten 133ff).

Bei der Emulsionspolymerisation zur Herstellung der Latices werden ionische und/oder nicht-ionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Verbindungen verwendet. Die grenzflächenaktive Substanz wird üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,2 bis 3 Gew.-% bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren verwendet.

Gebräuchliche Emulgatoren sind z. B. Ammonium- oder Alkalimetallsalze höherer Fettalkoholsulfate, wie Na–n–Laurylsulfat, Fettalkoholphosphate, ethoxylierte C₈- bis C₁₀-Alkylphenole mit einem Ethoxylierungsgrad von 3 bis 30 sowie ethoxylierte C₈- bis C₂₅-Fettalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad von 5 bis 50. Denkbar sind auch Gemische aus nichtionischen und ionischen Emulgatoren. Ferner geeignet sind phosphat- oder sulfatgruppenhaltige, ethoxylierte und/oder propoxylierte Alkylphenole und/oder Fettalkohole. Weitere geeignete Emulgatoren sind in Houben–Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 209 aufgeführt.

Wasserlösliche Initiatoren für die Emulsionspolymerisation zur Herstellung der Latices sind z. B. Ammonium- und Alkalimetallsalze der Peroxidischwefelsäure, z. B. Natriumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide, z. B. tert-Butylhydroperoxid.

Geeignet sind auch sogenannte Reduktions-Oxidations(Red-Ox)-Initiator Systeme.

Die Menge der Initiatoren beträgt im allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation Verwendung finden.

Bei der Emulsionspolymerisation können Regler eingesetzt werden, z. B. in Mengen von 0 bis 3 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren, durch die die Molmasse verringert wird. Geeignet sind z. B. Verbindungen mit einer Thiolgruppe wie tert.-Butylmercaptan, Thioglycolsäureethylacrylester, Mercaptoethynol, Mercaptopropyltrimethoxysilan oder tert.-Dodecylmercaptan oder Regler ohne Thiolgruppe, insbesondere z. B. Terpinolen.

Die Emulsionspolymerisation zur Herstellung der Latices erfolgt in der Regel bei 30 bis 130 °C, vorzugsweise bei 50 bis 100 °C. Das Polymerisationsmedium kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit mischbaren Flüssigkei-

ten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Die Emulsionspolymerisation kann sowohl als Batchprozeß als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließlich Stufen- oder Gradientenfahrweise, durchgeführt werden. Bevorzugt ist das Zulaufverfahren, bei dem man einen Teil des Polymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt, anpolymerisiert und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über mehrere räumlich getrennte Zuläufe, von denen einer oder mehrere die Monomeren in reiner oder in emulgierter Form enthalten, kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone zuführt. Bei der Polymerisation kann auch z. B. zur besseren Einstellung der Teilchengröße eine Polymer-
10
15
20
25
30
35
40

Die Art und Weise, in der der Initiator im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation dem Polymerisationsgefäß zugegeben wird, ist dem Durchschnittsfachmann bekannt. Es kann sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt, als auch nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise eingesetzt werden. Im einzelnen hängt dies von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur ab. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest nach Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt.

Zur Entfernung der Restmonomeren wird üblicherweise auch nach dem Ende der eigentlichen Emulsionspolymerisation, d. h. nach einem Umsatz der Monomeren von mindestens 95 %, Initiator zugesetzt.

Die einzelnen Komponenten können dem Reaktor beim Zulaufverfahren von oben, in der Seite oder von unten durch den Reaktorboden zugegeben werden.

Im Anschluss an die (Co)Polymerisation können die im Latex enthaltenen Säuregruppen noch zumindest teilweise neutralisiert werden. Dies kann beispielsweise erfolgen mit Oxiden, Hydroxiden, Carbonaten oder Hydrogencarbonaten von Alkalimetallen oder Erdalkalimetallen, bevorzugt mit Hydroxiden, denen ein beliebiges Gegenion oder mehrere assoziiert sein kann, z.B. Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} oder Ba^{2+} . Weiterhin zur Neutralisierung geeignet sind Ammoniak oder Amine. Bevorzugt sind wässrige Ammoniumhydroxid-, Natriumhydroxid- oder Kaliumhydroxidlösungen.

Bei der Emulsionspolymerisation werden wässrige Dispersionen des Latices in der Regel mit Feststoffgehalten von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 75 Gew.-% erhalten.

Die Glasübergangstemperatur T_g der Latices liegt beispielsweise im Bereich von -30 bis $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, bevorzugt im Bereich von -5 bis $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ und besonders bevorzugt im Bereich von 0 bis $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (gemessen nach der DSC-Methode nach DIN EN ISO 11357).

- 5 Die Partikelgröße der Latices liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 1000 nm , besonders bevorzugt im Bereich von 50 bis 300 nm (gemessen mit einem Malvern® Autosizer 2 C).

- 10 Darüber können die erfindungsgemäßen wässrigen Anschlammungen feinteiliger Füllstoffe neben den wasserlöslichen amphoteren Copolymerisaten und den Latices noch weitere Komponenten enthalten, die ebenfalls zur Behandlung der feinteiligen Füllstoffe eingesetzt werden. Bevorzugt wird als dritte Komponente zur Behandlung der feinteiligen Füllstoffe eine gequollene Stärke verwendet.

- 15 Diese gequollene Stärke ist unabhängig vom verwendeten Stärketyp von der üblicherweise in der Papierindustrie eingesetzten, vollständig aufgeschlossenen Stärke klar zu unterscheiden. Bei der üblicherweise eingesetzten, vollständig aufgeschlossenen Stärke sind die Stärkekörner vollständig aufgeplatzt, wobei die Stärke in molekulardisperser Form vorliegt. Im Gegensatz dazu ist die Stärke in den erfindungsgemäßen wässrigen Anschlammungen gequollen, d.h. bei den Stärkepartikeln handelt es sich um ge-
- 20 quollene, aber im Wesentlichen nicht-fragmentierte Stärkepartikel. Die Stärke ist gequollen, hat jedoch ihre granuläre Struktur beibehalten. Derart gequollene Stärkepartikel haben in Abhängigkeit vom eingesetzten Stärketyp in der Regel eine Größe im Bereich von 5 bis $90\text{ }\mu\text{m}$, bevorzugt 30 bis $70\text{ }\mu\text{m}$.

- 25 Gequollene Stärke wird durch Behandeln einer ungequollenen Stärke enthaltenen wässrigen Zusammensetzung mit heißem Wasser erhalten. Diese Behandlung erfolgt unterhalb der für den jeweiligen Stärketypen relevanten Gelatinierungstemperatur, so dass sichergestellt ist, dass die Stärkepartikel lediglich quellen und nicht aufplatzen. Die Temperatur des zugesetzten heißen Wassers sowie die Verweilzeit der Stärkekör-
- 30 ner in der heißen Umgebung ist abhängig vom eingesetzten Stärketyp, in der Regel hat das heiße Wasser jedoch Temperaturen im Bereich von 50 bis $85\text{ }^{\circ}\text{C}$, bevorzugt im Bereich von 60 bis $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und insbesondere bevorzugt im Bereich von 70 bis $75\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- 35 Der Quellvorgang wird nach einer bestimmten Zeit, die abhängig vom eingesetzten Stärketyp und der Temperatur des heißen Wassers ermittelt werden muss, abgebrochen, bevorzugt in dem kaltes Wasser der warmen wässrigen Stärkemischung zugesetzt wird.

- 40 Das Quellen von Stärke ist in WO 03/087472 A1 beschrieben, auf die an dieser Stelle ausdrücklich Bezug genommen wird.

Als Stärketypen kommen alle in der Papierindustrie gängigen Stärken in Betracht, die sowohl anionisch, kationisch als auch amphoter sein können. Die mittleren Molmassen M_w der Stärken liegen beispielsweise im Bereich von 50 000 bis 150 000 000, bevorzugt im Bereich von 100 000 bis 100 000 000, besonders bevorzugt im Bereich von 200 000 bis 50 000 000. Die mittleren Molekulargewichte M_w der Stärken können durch dem Fachmann bekannte Methoden ermittelt werden, z.B. mittels Gelpermeationschromatographie unter Verwendung eines Vielwinkellichtstreuendetektors.

Als Stärketypen kommen native Stärken wie Kartoffel-, Weizen-, Mais-, Reis- oder Tapiokastärke in Betracht, wobei Kartoffelstärke bevorzugt ist. Ebenso können chemisch modifizierte Stärken wie Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylstärken eingesetzt werden oder auch Stärken, die anionische Gruppen enthalten wie z. B. Phosphatstärke, oder auch kationisierte Stärken, die quaternäre Ammoniumgruppen enthalten, wobei ein Substitutionsgrad $DS = 0,01$ bis $0,2$ bevorzugt ist. Der Substitutionsgrad DS gibt dabei die Zahl der kationischen Gruppen an, die durchschnittlich pro Glucoseeinheit in der Stärke enthalten sind. Besonders bevorzugt sind amphotere Stärken, die sowohl quaternäre Ammoniumgruppen als auch anionische Gruppen wie Carboxylat und/oder Phosphatgruppen enthalten und die gegebenenfalls auch chemisch modifiziert sein können, z.B. hydroxylalkyliert oder alkylverestert. Die Stärken können einzeln aber auch in beliebigen Mischungen untereinander eingesetzt werden.

Die Menge der gequollenen Stärke beträgt im Allgemeinen zwischen $0,1$ und 10 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von $0,2$ bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt im Bereich von $0,5$ bis $2,5$ Gew.-%, jeweils bezogen auf den Füllstoff.

Wie zuvor beschrieben ist auch ein Verfahren zur Herstellung der wässrigen Anschlämmungen Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Dabei werden wässrige Anschlämmungen erhalten, in dem man einer wässrigen Anschlämmung mindestens eines feinteiligen Füllstoffes mit $0,01$ bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Füllstoff, mindestens eines wasserlöslichen amphoteren Copolymerisats und mit $0,1$ bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Füllstoff, mindestens eines Latices behandelt.

Die Behandlung des feinteiligen Füllstoffs mit dem wasserlöslichen amphoteren Copolymerisat und dem Latex kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Prinzipiell ist jede denkbare Zusammenführung der drei Komponenten wasserlösliches amphoteres Copolymerisat, Latex und Füllstoff möglich.

Beispielsweise kann die Behandlung der wässrigen Anschlämmung mindestens eines feinteiligen Füllstoffs mit mindestens einem wasserlöslichen amphoteren Copolymerisat und mindestens einem Latex folgendermaßen erfolgen:

- (A) Herstellung einer wässrigen Anschlammung enthaltend mindestens einen feinteiligen Füllstoff, Zugabe einer wässrigen Dispersion mindestens eines Latices, anschließend Zugabe einer wässrigen Lösung mindestens eines wasserlöslichen amphoteren Copolymerisats zu dieser Füllstoff-Latex-Zusammensetzung, oder
- 5 (B) Herstellen einer wässrigen Anschlammung enthaltend mindestens einen feinteiligen Füllstoff, Zugabe einer wässrigen Lösung mindestens einen wasserlöslichen amphoteren Copolymerisats, Zugabe einer wässrigen Dispersion mindestens eines Latices zu dieser Füllstoff-Copolymerisat-Zusammensetzung.
- 10 Zunächst erfolgt in allen Varianten die Herstellung einer wässrigen Anschlammung von feinteiligen Füllstoffen, in die die beiden anderen Komponenten - wasserlösliches amphoterer Copolymerisat und Latex - nacheinander dosiert werden. Die Füllstoffe werden beispielsweise durch Einbringen in Wasser zu einer wässrigen Anschlammung verarbeitet. Präzipitiertes Calciumcarbonat wird üblicherweise in Abwesenheit von
- 15 Dispergiermitteln in Wasser aufgeschlämmt. Um wässrige Anschlammungen der übrigen Füllstoffe herzustellen, verwendet man in der Regel ein anionisches Dispergiermittel, z. B. Polyacrylsäuren mit einer mittleren Molmasse M_w von beispielsweise 1 000 bis 40 000 Dalton. Falls man ein anionisches Dispergiermittel verwendet, so setzt man davon beispielsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-% vorzugsweise 0,2 bis 0,3 Gew.-% zur Herstellung wässriger Füllstoffanschlammungen ein. Die in Gegenwart von anionischen Dispergiermitteln in Wasser dispergierten feinteiligen Füllstoffe sind anionisch. Die wässrigen Anschlammungen enthalten beispielsweise 10 bis 30 Gew.-%, meistens 15 – 25 Gew.-% mindestens eines Füllstoffs.
- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird unabhängig von der Zugabereihenfolge der einzelnen Komponenten zunächst die Stabilität der Latex-Dispersion reduziert. Im Allgemeinen kann eine Reduktion der Stabilität der Latex-Dispersion vorteilhaft sein, wodurch eine bessere Affinität des Latices auf der Pigmentoberfläche erzielt wird. Beispielsweise kann die Reduktion der Stabilität der
- 30 Latex-Dispersion erreicht werden durch:
- a) die wässrige Dispersion mindestens eines Latices wird vor der Zugabe auf bis zu 70 °C erwärmt werden,
 - b) Veränderung des pH-Werts,
 - 35 c) Zugabe von anorganischen Ionen mit gegensätzlicher Ladung zur Latex-Dispersion, insbesondere Zugabe von Ionen wie Ca^{2+} oder Al^{3+} ,
 - d) Zugabe von mehrfach geladenen organischen Verbindungen, die eine gegensätzliche Ladung zur Latex-Dispersion aufweisen,
 - e) Zugabe von Polyelektrolyten, die eine gegensätzliche Ladung zur Latex-
 - 40 Dispersion aufweisen,
 - f) Zugabe von organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Aceton, oder

- g) Zugabe von hydrophoben Gegenionen, wie beispielsweise Tetraalkylammoniumionen.

Wie zuvor beschrieben, können die wässrigen Anschlammungen der feinteiligen Füllstoffe noch mit weiteren Komponenten behandelt werden, wobei es sich bevorzugt um mindestens eine gequollene Stärke handelt. Die Menge an gequollener Stärke beträgt im Allgemeinen zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, bezogen auf den Füllstoff. Prinzipiell ist jede denkbare Zusammenführung aller Komponenten - Füllstoff, wasserlösliches amphoter Copolymerisat, Latex und Stärke - möglich. Dabei ist es möglich, die Stärke sowohl im ungequollenen Zustand mindestens einem der anderen Komponenten beizumischen und das Quellen dann in Gegenwart dieser mindestens einen Komponente durchzuführen, als auch das Quellen der Stärke unabhängig von den anderen Komponenten durchzuführen und anschließend die gequollene Stärke mindestens einem der anderen Komponenten beizumischen.

Unabhängig von der Reihenfolge der Zugabe der wässrigen Anschlammungen bzw. Lösungen der Komponenten - Füllstoff, wasserlösliches amphoter Copolymerisat, Latex und ggf. Stärke - kann das Behandeln der wässrigen Anschlammung von feinteiligen Füllstoffen mit den wasserlöslichen amphoter Copolymerisaten, der Latices und ggf. der gequollenen Stärke kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Beim Zusammenbringen von wässrigen Anschlammungen feinteiliger Füllstoffe, wässrigen Dispersionen von Latices, wässrigen Lösungen wasserlöslicher amphoter Copolymerisaten und ggf. wässrigen Anschlammungen von gequollener Stärke werden die Füllstoffteilchen zumindest teilweise mit den wasserlöslichen amphoter Copolymerisaten, den Latices und ggf. der gequollenen Stärke überzogen bzw. imprägniert.

Das Mischen der Komponenten erfolgt beispielsweise in einem Scherfeld. Meistens ist es ausreichend, wenn man die Komponenten nach dem Zusammenbringen rührt oder sie in einem Scherfeld eines Ultraturrxgerätes behandelt. Das Zusammenbringen und Mischen der Bestandteile der wässrigen Anschlammungen kann beispielsweise in dem Temperaturbereich von 0°C bis 60°C, vorzugsweise 10 bis 50°C erfolgen. Meistens mischt man die Komponenten bei der jeweiligen Raumtemperatur bis zu einer Temperatur von 40°C. Der pH-Wert der mit wasserlöslichen amphoter Copolymerisaten und gequollener Stärke behandelten wässrigen Anschlammungen von feinteiligen Füllstoffen beträgt beispielsweise 5 bis 11, vorzugsweise 6 bis 9, wobei der pH-Wert von Calciumcarbonat enthaltenden Anschlammungen vorzugsweise mehr als 6,5 beträgt.

Die wasserlöslichen amphoter Copolymerisate weisen eine größere Anzahl an die Polymerkette gebundene, ionisch dissoziierbarer/dissoziierter Gruppen entgegengesetzter Ladbarkeit/Ladung auf. Beim Inkontaktbringen mit wässrigen Anschlammungen von feinteiligen Füllstoffen können Coulomb-Wechselwirkungen auftreten. So erfolgt bei dem Inkontaktbringen im Allgemeinen eine zumindest teilweise Belegung der Ober-

fläche der Polymerteilchen. Dies lässt sich beispielsweise durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) nachweisen. Die Oberflächenladung kann zusätzlich durch Zeta-Potential-Messungen gemessen werden, die belegen, dass die Ladung außen sitzt. Die elektrophoretische Mobilität bzw. das Zetapotential lassen sich laseroptisch bestimmen. Als Messinstrument dient z. B. ein Zetasizer 3000 HS der Firma Malvern Instruments Ltd..

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der oben beschriebenen wässrigen Anschlammungen als Zusatz zum Papierstoff bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier, füllstoffhaltigem Karton oder füllstoffhaltiger Pappe durch Entwässern des Papierstoffs.

Im Detail handelt es sich hierbei um füllstoffhaltige Papiere wie z. B. holzfrei ungestrichenes Druck-, Schreib- oder Kopierpapier sowie holzhaltig ungestrichene Papiere wie z. B. aufgebessertes Zeitungsdruckpapier oder SC-Papiere für den Offset- bzw. Tiefdruckbereich. Durch die Behandlung des dem Papier zugesetzten Füllstoffes mit mindestens einem Latex in Kombination mit mindestens einem wasserlöslichen amphotheren Copolymer kann der Füllstoffgehalt des Papiers bei nahezu unveränderten Festigkeitseigenschaften deutlich erhöht werden. Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Anschlammungen erhaltenen füllstoffhaltigen Papiere, Kartons und Pappen weisen Festigkeitseigenschaften auf, die mit denen herkömmlicher Papiere mit niedrigem Feststoffgehalt vergleichbar sind.

Die nach dem oben beschriebenen Verfahren vorbehandelten Füllstoffe werden dem Faserstoff beigemischt, um so den Gesamtpapierstoff zu bilden. Neben den behandelten Füllstoffen und Faserstoffen kann der Gesamtstoff noch andere konventionelle Papieradditive enthalten. Dazu gehören beispielsweise Leimungsmittel wie Alkylketendimere (AKD), Alkenylbernsteinsäureanhydride (ASA), Harzleim, Nassfestmittel, kationische oder anionische Retentionsmittel auf der Basis synthetischer Polymere. 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, wie beispielsweise duale Systeme, die aus einem kationischen Polymer mit einem anionischen Mikropartikel oder einem anionischen Polymer mit einem kationischen Mikropartikel bestehen.

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

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent, sofern aus dem Zusammenhang nichts anderes hervorgeht.

In den Beispielen werden folgende wasserlöslichen amphoteren Copolymere eingesetzt:

5 Copolymer 1: wasserlösliches amphoterer Copolymer mit einem Molekulargewicht M_w von ca. 2 000 000 g/mol; mit einem Gehalt an 35 Mol-% Vinylformamideinheiten, 30 Mol-% Acrylsäureeinheiten und 35 Mol-% Vinylamin- und Amideinheiten

10 Copolymer 2: wasserlösliches amphoterer Copolymer mit einem Molekulargewicht M_w von ca. 500 000 g/mol, entsprechend Beispiel 1 aus WO 04/087818 A1; mit einem Gehalt an 40 Mol-% Vinylformamideinheiten, 30 Mol-% Acrylsäureeinheiten und 30 mol-% Vinylamin- und Amideinheiten

15 Beispiel 1

Eine 20 Gew.-%ige wässrige Anschlämmung von präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) wurde unter leichten Rühren auf 45 °C erwärmt. Zu 150 g dieser wässrigen PCC-Anschlämmung wurden unter leichtem Rühren 1,8 g einer 50 Gew.-%igen Dis-
20 persion eines anionischen Latex (Catiofast® PR 5335 X, BASF Aktiengesellschaft) gemischt. Dieser Mischung wurden anschließend ebenfalls unter leichtem Rühren 0,6 g einer 10 Gew.-%igen wässrigen Lösung des amphoterer Copolymeren 1 beigemischt. Im Anschluss daran wurde die Gesamtmischung mit Hilfe eines Heiltorf-Rührers bei 1000 Umdrehungen pro Minute (UpM) gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde an-
25 schließend auf 8,5 eingestellt.

Beispiel 2

Eine 20 Gew.-%ige wässrige Anschlämmung von präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) wurde unter leichten Rühren auf 45 °C erwärmt. Zu 150 g dieser wässrigen PCC-Anschlämmung wurden unter leichtem Rühren 0,6 g einer 10 Gew.-%igen wäss-
30 rigen Lösung des amphoterer Copolymeren 1 gemischt. Dieser Mischung wurden anschließend ebenfalls unter leichtem Rühren 1,8 g einer 50 Gew.-%igen Dispersion eines anionischen Latex (Catiofast® PR 5335 X, BASF Aktiengesellschaft) beigemischt.
35 Im Anschluss daran wurde die Gesamtmischung mit Hilfe eines Heiltorf-Rührers bei 1000 UpM gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt.

Beispiel 3

40 In einem Becherglas wurden 0,6 g einer 10 Gew.-%igen wässrigen Lösung des amphoterer Copolymeren 1 vorgelegt und anschließend mit 30 g Wasser verdünnt. Anschließend gab man unter leichtem Rühren 1,8 g einer 50 Gew.-%igen Dispersion

eines anionischen Latex (Catiofast® PR 5335 X, BASF Aktiengesellschaft) zu. Im Anschluss daran wurden 150 g einer 20 Gew.-%igen Anschlämmung von präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) in Wasser zugegeben, die zuvor auf 45 °C erwärmt worden war. Während der Zugabe der PCC-Slurry und danach wurde die Mischung mit Hilfe
5 eines Heiltof-Rührers bei 1000 UpM gerührt. Der pH-Wert der Mischung wird anschließend auf 8,5 eingestellt.

Beispiel 4

10

Eine 30 Gew.-%ige wässrige Anschlämmung eines handelsüblichen Kaolin-Clays wurde unter leichtem Rühren auf 55 °C erwärmt. Zu 150 g dieser wässrigen Kaolin-Clay-Anschlämmung wurden unter leichtem Rühren 2,7 g einer 50 Gew.-%igen Dispersion eines anionischen Latex (Catiofast® PR 5335 X, BASF Aktiengesellschaft) gemischt.

15 Dieser Mischung wurden anschließend ebenfalls unter leichtem Rühren 0,9 g einer 10 Gew.-%igen wässrigen Lösung des amphoteren Copolymeren 1 beigemischt. Im Anschluss daran wurde die Gesamtmischung mit Hilfe eines Heiltof-Rührers bei 1000 UpM gerührt. Der pH-Wert der Mischung wird anschließend auf 8,5 eingestellt.

20 Beispiel 5

Eine 30 Gew.-%ige wässrige Anschlämmung eines handelsüblichen Kaolin-Clays wurde unter leichtem Rühren auf 55 °C erwärmt. Zu 150 g dieser wässrigen Kaolin-Anschlämmung wurden unter leichtem Rühren 0,9 g einer 10 Gew.-%igen wässrigen
25 Lösung des amphoteren Copolymeren 1 gemischt. Dieser Mischung wurden anschließend ebenfalls unter leichtem Rühren 2,7 g einer 50 Gew.-%igen Dispersion eines anionischen Latex (Catiofast® PR 5335 X, BASF Aktiengesellschaft) beigemischt. Im Anschluss daran wurde die Gesamtmischung mit Hilfe eines Heiltof-Rührers bei 1000 UpM gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt.

30

Beispiel 6

In einem Becherglas wurden 0,9 g einer 10 Gew.-%igen wässrigen Lösung des amphoteren Copolymeren 1 vorgelegt und anschließend mit 30 g Wasser verdünnt.
35 Anschließend gab man unter leichtem Rühren 2,7 g einer 50 Gew.-%igen Dispersion eines anionischen Latex (Catiofast® PR 5335 X, BASF Aktiengesellschaft) zu. Im Anschluss daran wurden 150 g einer 30 Gew.-%igen Anschlämmung eines handelsüblichen Kaolin-Clays in Wasser zu, die zuvor auf 55 °C erwärmt worden war. Während der Zugabe der Kaolin-Clay-Slurry und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines
40 Heiltof-Rührers bei 1000 UpM gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt.

Vergleichsbeispiel 1 (Vergleich nach WO 04/087818 A1, Beispiel 1)

In einem Becherglas wurden 1 g einer 12 Gew.-%igen wässrigen Lösung des ampho-
teren Copolymeren 2 vorgelegt und anschließend mit 30 g Wasser verdünnt. Anschlie-
5 ßend gab man 150 g einer 20 Gew.-%igen Anschlammung von präzipitiertem Calcium-
carbonat (PCC) in Wasser zu, die zuvor auf eine Temperatur von 45 °C erwärmt wor-
den war. Während der Zugabe der PCC-Slurry und danach wurde die Mischung mit
Hilfe eines Heiltof-Rührers bei 1000 UpM gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde
anschließend auf 8,5 eingestellt.

10

Vergleichsbeispiel 2 (Vergleich nach WO 04/087818 A1, Beispiel 7)

In einem Becherglas wurden 1,5 g einer 12 Gew.-%igen wässrigen Lösung des
amphoteren Copolymeren 2 vorgelegt und anschließend mit 30 g Wasser verdünnt.
15 Anschließend gab man 150 g einer 30 Gew.-%igen Anschlammung eines handelsübli-
chen Kaolin-Clays in Wasser zu, die zuvor auf eine Temperatur von 45 °C erwärmt
worden war. Während der Zugabe der Kaolin-Clay-Slurry und danach wurde die Mi-
schung mit Hilfe eines Heiltof-Rührers bei 1000 UpM gerührt. Der pH-Wert der Mi-
schung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt.

20

Vergleichsbeispiel 3 (Vergleich nach WO 03/087472 A1)

Kationische Wachsmaisstärke mit einem Substitutionsgrad von 0,035 wurde mit Was-
ser bei 25 °C zu einer 20 Gew.-%igen Slurry aufgeschlämmt. Anschließend wurden
25 1,8 g einer 50 Gew.-%igen Dispersion eines anionischen Latex (Catiofast® PR 5335 X,
BASF Aktiengesellschaft) zugemischt. Diese Mischung wurde anschließend mit 400 ml
heißem Wasser (75 °C) verdünnt und für 90 Sekunden leicht umgerührt. Dann ent-
nahm man 25 ml der verdünnten Slurry und legte diese in einem Becherglas vor. An-
schließend gab man 150 g einer 20 Gew.-%igen wässrigen Anschlammung von präzi-
30 pitiertem Calciumcarbonat (PCC) unter leichtem Rühren zu, die bei Raumtemperatur
(ca. 25 °C) belassen worden war. Während der Zugabe der PCC-Slurry und danach
wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiltof-Rührers bei 1000 UpM gerührt. Der pH-Wert
der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt.

35 Vergleichsbeispiel 4 (Vergleich nach WO 03/087472 A1)

Kationische Wachsmaisstärke mit einem Substitutionsgrad von 0,035 wurde mit Was-
ser bei 25 °C zu einer 30 Gew.-%igen Slurry aufgeschlämmt. Anschließend wurden
2,7 g einer 50 Gew.-%igen Dispersion eines anionischen Latex (Catiofast® PR 5335 X,
40 BASF Aktiengesellschaft) zugemischt. Diese Mischung wurde anschließend mit 400 ml
heißem Wasser (75 °C) verdünnt und für 90 Sekunden leicht umgerührt. Dann ent-
nahm man 25 ml der verdünnten Slurry und legte diese in einem Becherglas vor. An-

- schließlich gab man 150 g einer 30 Gew.-%igen wässrigen Anschlammung eines handelsüblichen Kaolin-Clays unter leichtem Rühren zu, die bei Raumtemperatur (ca. 25 °C) belassen worden war. Während der Zugabe der Kaolin-Clay-Slurry und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiltof-Rührers bei 1000 UpM gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt.

Herstellung von füllstoffhaltigem Papier

10 Papiere vom Typ A

Beispiele 7 – 15

Vergleichsbeispiele 5 – 13

- 15 Eine Mischung aus gebleichtem Birkensulfat und gebleichtem Kiefern-sulfit wurde im Verhältnis von 70/30 bei einer Feststoffkonzentration von 4 % im Laborpulper stippenfrei aufgeschlagen, bis ein Mahlgrad von 30 - 35 erreicht wurde. Dem aufgeschlagenen Stoff wurde anschließend ein optischer Aufheller (Blankophor® PSG, Bayer AG) sowie eine kationische Stärke (HiCat® 5163 A) zugegeben. Der Aufschluss der kationischen
- 20 Stärke erfolgte als 10 Gew.-%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 Papierstoff-suspension. Die Dosiermenge der kationischen Stärke betrug 0,5 Gew.-% Stärke, bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension. Der pH-Wert des Stoffs lag dabei im Bereich
- 25 zwischen 7 und 8. Der gemahlene Stoff wurde anschließend durch Zugabe von Wasser auf eine Feststoffkonzentration von 0,35 Gew.-% verdünnt.

- Um das Verhalten der oben beschriebenen wässrigen Füllstoff-Slurries bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier zu ermitteln, legte man jeweils 500 ml der Papierstoff-suspension vor und dosiert jeweils in diese Pulpe die gemäß den Beispielen behandel-
- 30 ten Slurries sowie ein kationisches Polyacrylamid als Retentionsmittel (Polym-in® KE 440, BASF Aktiengesellschaft). Die Dosiermenge des Retentionsmittels betrug in allen Fällen jeweils 0,01 Gew.-% Polymer, bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension.

35

- Anschließend wurden Blätter mit den oben beschriebenen vorbehandelten Füllstoffen gebildet (Beispiele 7 - 15 und Vergleichsbeispiele 5 - 10). Die dazu eingesetzte Füllstoffmenge wurde so angepasst, dass die Füllstoffgehalte ca. 20 %, 30 % bzw. 40 % betragen. Im Falle der vorbehandelten Füllstoffe ist die eingesetzte Slurrymenge, die
- 40 eingesetzt werden muss, um einen bestimmten Zielwert zu erreichen, stets geringer als im Falle der unbehandelten Füllstoffe.

Zu jedem der vorbehandelten Füllstofftypen wurden außerdem Vergleichsbeispiele mit unbehandeltem Füllstoff durchgeführt (Vergleichsbeispiele 11 - 13). Dazu wurde zunächst in Vorversuchen die Menge an unbehandelter Füllstoffslurry ermittelt, die nötig ist, um einen Füllstoffgehalt von ca. 20 %, 30 % bzw. 40 % einzustellen. Anschließend wurden Blätter mit den unbehandelten Füllstoffen gebildet.

Die Papierblätter wurden jeweils auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner nach ISO 5269/2 mit einem Blattgewicht von 70 g/m² gefertigt und anschließend 7 Minuten bei 90 °C getrocknet.

10 Papiere vom Typ B

Beispiele 16 – 24
Vergleichsbeispiele 14 – 22

15 Eine Mischung aus TMP (thermo-mechanical pulp) und Holzschliff wurde im Verhältnis von 70/30 bei einer Feststoffkonzentration von 4 % im Laborpulper stuppenfrei aufgeschlagen, bis ein Mahlgrad von 45 SR erreicht wurde. Der pH-Wert des Stoffs lag dabei im Bereich zwischen 7 und 8. Der gemahlene Stoff wurde durch Zugabe von Wasser auf eine Feststoffkonzentration von 0,35 Gew.-% verdünnt.

20 Um das Verhalten der oben beschriebenen wässrigen Füllstoff-Slurries bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier zu ermitteln, legte man jeweils 500 ml der Papierstoffsuspension vor und dosiert jeweils in diese Pulpe die gemäß den Beispielen und den Vergleichsbeispielen behandelten Slurries, sowie ein kationisches Polyacrylamid als Retentionsmittel (Polymin® KE 440, BASF Aktiengesellschaft). Die Dosiermenge des Retentionsmittels beträgt jeweils 0,01 Gew.-% Polymer, bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension.

30 Anschließend wurden Blätter mit den oben beschriebenen vorbehandelten Füllstoffen gebildet (Beispiele 16 - 24 und Vergleichsbeispiele 14 - 19). Die dazu eingesetzte Füllstoffmenge wurde so angepasst, dass die Füllstoffgehalte ca. 20 %, 30 % bzw. 40 % betrugen. Im Falle der vorbehandelten Füllstoffe ist die eingesetzte Slurrymenge, die eingesetzt werden muss, um einen bestimmten Zielwert zu erreichen, stets geringer als im Falle der unbehandelten Füllstoffe.

35 Zu jedem der vorbehandelten Füllstofftypen wurden außerdem Vergleichsbeispiele mit unbehandeltem Füllstoff durchgeführt (Vergleichsbeispiele 20 – 22). Dazu wurde zunächst in Vorversuchen die Menge an unbehandelter Füllstoffslurry ermittelt, die nötig ist, um einen Füllstoffgehalt von ca. 20 %, 30 % bzw. 40 % einzustellen. Anschließend wurden Blätter mit den unbehandelten Füllstoffen gebildet.

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

5

Prüfung der Papierblätter vom Typ A

- 10 Nach einer Lagerzeit im Klimaraum bei konstant 23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit für 12 Stunden wurden die Trockenreißlänge der Blätter nach DIN 54540, die innere Festigkeit nach DIN 54516 und die Biegesteifigkeit nach DIN 53121 ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben. Die Slurries entsprechend den Vergleichsbeispielen bzw. die Vergleichsbeispiele mit den daraus hergestellten Papierblättern sind mit dem Zusatz (VB) gekennzeichnet. Bei den anderen Beispielen handelt es sich um erfindungsgemäße Beispiele.
- 15

Prüfung der Papierblätter vom Typ B

- 20 Nach einer Lagerzeit im Klimaraum bei konstant 23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit für 12 Stunden wurden die Trockenreißlänge der Blätter nach DIN 54540 und die innere Festigkeit nach DIN 54516 ermittelt. Die Trockenrupffestigkeit der Papiere wurde mit dem IGT-Bedruckbarkeitsprüfer (ISO 3783) ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben. Die Slurries entsprechend den Vergleichsbeispielen bzw. die Vergleichsbeispiele mit den daraus hergestellten Papierblättern sind mit dem Zusatz (VB) gekennzeichnet. Bei den anderen Beispielen handelt es sich um erfindungsgemäße Beispiele.
- 25

Tabelle 1 (Prüfung der Papierblätter vom Typ A)

Beispiel bzw. Vergleichsbeispiel (VB)	Slurry nach Beispiel bzw. Vergleichsbeispiel (VB)	Füllstoffgehalt [%]	Trockenreislänge [m]	Innere Festigkeit [N]	Biege-Steifigkeit [mN]
7	1	19,8	5391	343	83,7
8	1	29,9	4736	279	63,5
9	1	39,2	4011	242	46,8
10	2	21,3	5135	324	76,1
11	2	29,1	4447	261	58,9
12	2	40,3	3735	187	42,7
13	3	19,4	5367	341	83,5
14	3	28,9	4379	264	61,1
15	3	38,9	3698	179	46,3
5 (VB)	1 (VB)	20,2	4675	257	78,4
6 (VB)	1 (VB)	29,5	3701	153	43,9
7 (VB)	1 (VB)	40,3	2815	101	30,5
8 (VB)	3 (VB)	21,1	5189	305	76,1
9 (VB)	3 (VB)	30,9	4212	234	46,9
10 (VB)	3 (VB)	39,4	3218	167	33,5
11 (VB)	PCC ohne Vorbehandlung	19,8	4291	214	76,3
12 (VB)	PCC ohne Vorbehandlung	31,2	3286	143	43,5
13 (VB)	PCC ohne Vorbehandlung	40,1	2387	79	26,9

Tabelle 2 (Prüfung der Papierblätter vom Typ B)

Beispiel bzw. Vergleichsbeispiel (VB)	Slurry nach Beispiel bzw. Vergleichsbeispiel (VB)	Füllstoffgehalt [%]	Trockner-eislänge [m]	Innere Festigkeit J/sqm	IGT
16	4	20,6	4331	326	Sehr gut
17	4	29,5	3328	261	Sehr gut
18	4	38,8	2519	211	Gut
19	5	20,4	4278	319	Sehr gut
20	5	28,6	3481	272	Sehr gut
21	5	40,9	2567	223	Gut
22	6	19,9	4289	308	Sehr gut
23	6	29,3	3391	255	Sehr gut
24	6	38,7	2459	198	Gut
14 (VB)	2 (VB)	20,9	3467	224	Gut
15 (VB)	2 (VB)	28,8	2634	157	Mäßig
16 (VB)	2 (VB)	40,8	1954	97	schlecht
17 (VB)	4 (VB)	21,5	3876	243	Sehr gut
18 (VB)	4 (VB)	30,2	2976	189	Gut
19 (VB)	4 (VB)	39,9	2274	149	Mäßig
20 (VB)	Kaolin-Clay ohne Vorbehandlung	18,9	3275	206	Gut
21 (VB)	Kaolin-Clay ohne Vorbehandlung	30,5	2451	146	Schlecht
22 (VB)	Kaolin-Clay ohne Vorbehandlung	41,1	1790	88	Schlecht

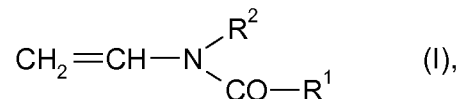
Patentansprüche

1. Wässrige Anschlammung von feinteiligen Füllstoffen, die zumindest teilweise mit einer Zusammensetzung aus mindestens einem wasserlöslichen amphoteren Copolymerisat und mindestens einem Latex überzogen sind.

2. Wässrige Anschlammung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrigen Anschlammungen erhältlich sind durch Behandeln von wässrigen Anschlammungen feinteiliger Füllstoffe mit mindestens einem wasserlöslichen amphoteren Copolymerisat und mindestens einem Latex, wobei das wasserlösliche amphotere Copolymerisat erhältlich ist durch Copolymerisieren eines Monomergemischs von

(a) wenigstens einem N-Vinylcarbonsäureamid der allgemeinen Formel

15



worin R¹ und R² unabhängig voneinander für H oder C₁- bis C₆-Alkyl stehen,

(b) wenigstens einem Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

(b₁) monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphorsäureestern und Derivaten davon, und

(b₂) monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, deren Salzen und Dicarbonsäureanhydriden,

(c) gegebenenfalls wenigstens einem von den Komponenten (a) und (b) verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomer, und

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

mit der Maßgabe, dass das Monomergemisch mindestens ein Monomer (b) mit mindestens einer freien Säuregruppe und/oder einer Säuregruppe in Salzform enthält,

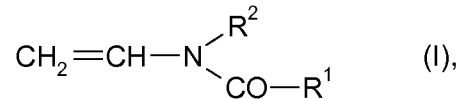
und anschließende teilweise oder vollständige Hydrolyse der Gruppen -CO-R¹ aus den in das Copolymerisat einpolymerisierten Monomeren (a).

3. Wässrige Anschlammung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrigen Anschlammungen erhältlich sind durch Be-

handeln von wässrigen Anschlammungen feinteiliger Füllstoffe mit mindestens einem wasserlöslichen amphoteren Copolymerisat und mindestens einem Latex, wobei das wasserlösliche amphotere Copolymerisat erhältlich ist durch Copolymerisieren eines Monomergemischs von

5

- (a) wenigstens einem N-Vinylcarbonsäureamid der allgemeinen Formel



10

worin R¹ und R² unabhängig voneinander für H oder C₁- bis C₆-Alkyl stehen,

15

- (b) wenigstens einem Monomer aus der Gruppe (b₂), das ausgewählt ist aus monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und den wasserlöslichen Salzen wie Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalzen dieser Carbonsäuren,

- (c) gegebenenfalls wenigstens einem von den Komponenten (a) und (b) verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomer, und

20

- (d) gegebenenfalls wenigstens eine Verbindung, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweist,

und anschließende teilweise oder vollständige Hydrolyse der Gruppen -CO-R¹ aus den in das Copolymerisat einpolymerisierten Monomeren (a).

25

4. Wässrige Anschlammung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrigen Anschlammungen erhältlich sind durch Behandeln von wässrigen Anschlammungen feinteiliger Füllstoffe mit mindestens einem wasserlöslichen amphoteren Copolymerisat und mindestens einem Latex, wobei das wasserlösliche amphotere Copolymerisat erhältlich ist durch Copolymerisieren eines Monomergemischs von

30

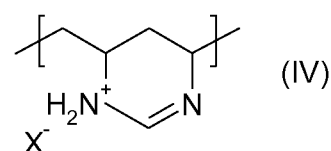
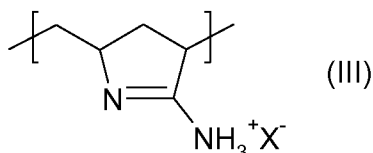
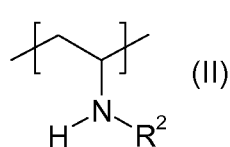
- (a) N-Vinylformamid,
 (b) Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalzen, und
 (c) gegebenenfalls anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren,

35

und anschließende teilweise oder vollständige Hydrolyse der in den Copolymerisaten enthaltenen Vinylformamideinheiten.

40

5. Wässrige Anschlammung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolyse der in den Copolymerisaten enthaltenen Vinylformaideinheiten durch Einwirkung von Säuren, Basen oder Enzymen erfolgt.
- 5 6. Wässrige Anschlammung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrolysegrad der einpolymerisierten Vinylcarbonsäureamidgruppen 0,1 bis 100 Mol-% beträgt.
- 10 7. Wässrige Anschlammung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrolysierten Copolymerisate
- (i) 1 bis 98 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 75 Mol-% Vinylcarbonsäureamideinheiten,
- 15 (ii) 1 bis 98 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 55 Mol-% Einheiten von monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphorsäureestern, Derivaten davon, oder Einheiten von monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, deren Salzen und Dicarbonsäureanhydriden, bevorzugt 1 bis 98 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 55 Mol-% Einheiten mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen,
- 20 (iii) 1 bis 98 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 55 Mol-% Vinylamineinheiten der Formel (II) und/oder Amidineinheiten der Formel (III) und/oder (IV)



- 25 wobei in den Amidineinheiten (III) und (IV) X⁻ jeweils ein Anion bedeutet, und
- (iv) bis zu 30 Mol-% Einheiten von anderen monoethylenisch ungesättigten Verbindungen
- 30 enthalten.

8. Wässrige Anschlammung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrolysierten Copolymerisate
- 35 (i) 5 bis 70 Mol-% Vinylcarbonsäureamideinheiten,
- (ii) 3 bis 30 Mol-% Einheiten von monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, Phosphonsäuren und Salzen davon, oder 5 bis 45 Mol-% Einheiten von Acrylsäure, Methacrylsäure, Salzen und Gemischen davon,

bevorzugt 15 bis 45 Mol-% Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureeinheiten, und

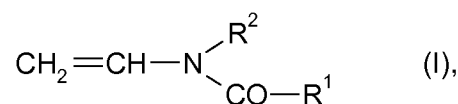
- (iii) 10 bis 50 Mol-% Vinylamineinheiten in Salzform und/oder Amidineinheiten der Formel (III) und/oder (IV)

5

enthalten.

9. Wässrige Anschlammung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrigen Anschlammungen erhältlich sind durch Behandeln von wässrigen Anschlammungen feinteiliger Füllstoffe mit mindestens einem wasserlöslichen amphoteren Copolymerisat und mindestens einem Latex, wobei das wasserlösliche amphotere Copolymerisat erhältlich ist durch Copolymerisieren eines Monomergemischs von
- 10
- 15 (b) wenigstens einem Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
- (b₁) monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphorsäureestern und Derivaten davon, und
- (b₂) monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, deren
- 20 Salzen und Dicarbonsäureanhydriden,
- (e) wenigstens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das eine kationische Gruppe und/oder eine durch Protonierung kationisch aufladbare Gruppe trägt,
- 25
- (f) gegebenenfalls wenigstens einem von den Komponenten (b) und (e) verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomer, und
- (d) gegebenenfalls wenigstens eine Verbindung, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweist.
- 30
10. Wässrige Anschlammung nach Anspruch 1 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrigen Anschlammungen erhältlich sind durch Behandeln von wässrigen Anschlammungen feinteiliger Füllstoffe mit mindestens einem wasserlöslichen amphoteren Copolymerisat und mindestens einem Latex, wobei das wasserlösliche amphotere Copolymerisat erhältlich ist durch Copolymerisieren eines Monomergemischs von
- 35
- (b) wenigstens einem Monomer aus der Gruppe (b₂), das ausgewählt ist aus monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und den wasserlöslichen Salzen wie Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalzen dieser Carbonsäuren,
- 40

- 5 (e) wenigstens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe der Ester von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit C₂-C₁₂-Aminoalkoholen, die am Aminstickstoff C₁-C₈-monoalkyliert oder -dialkyliert sein können, sowie die Quaternisierungsprodukte dieser Ester mit C₁-C₈-Alkylchloriden, C₁-C₈-Dialkylsulfaten, C₁-C₁₆-Epoxiden oder Benzylchlorid,
- 10 (f) gegebenenfalls wenigstens einem von den Komponenten (b) und (e) verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe der N-Vinylcarbonsäureamide der allgemeinen Formel (I)



- 15 worin R¹ und R² unabhängig voneinander für H oder C₁- bis C₆-Alkyl stehen, (Meth)acrylamide und (Meth)acrylnitrile, und

- (d) gegebenenfalls wenigstens eine Verbindung, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweist.

20

11. Wässrige Anschlammung nach Anspruch 1, 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrigen Anschlammungen erhältlich sind durch Behandeln von wässrigen Anschlammungen feinteiliger Füllstoffe mit mindestens einem wasserlöslichen amphoteren Copolymerisat und mindestens einem Latex, wobei das wasserlösliche amphotere Copolymerisat erhältlich ist durch Copolymerisieren eines Monomergemischs von
- 25

- (b) Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalzen,

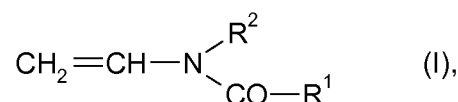
- 30 (e) Dimethylaminoethyl(meth)acrylat Methochlorid,

- (f) N-Vinylformamid, Acrylamid und/oder Acrylnitril.

12. Wässrige Anschlammung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Anschlammung 1 bis 70 Gew.-% mindestens eines feinteiligen Füllstoffs enthält.
- 35

13. Wässrige Anschlammung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an wasserlöslichem amphoterem Copolymerisat 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Füllstoff, beträgt.
- 40

14. Wässrige Anschlammung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Latex zu mindestens 40 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren (g) besteht, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.
15. Wässrige Anschlammung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Latex zu mindestens 60 Gew.-% aus Butadien oder Mischungen von Butadien und Styrol oder zu mindestens 60 Gew.-% aus C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten oder Mischungen von C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten mit Styrol aufgebaut ist.
16. Wässrige Anschlammung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Anschlammung zusätzlich eine gequollene Stärke enthält.
17. Wässrige Anschlammung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke eine native Stärke ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kartoffel-, Mais-, Reis- oder Tapiokastärke oder eine chemisch modifizierte Stärke ist.
18. Wässrige Anschlammung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an gequollener Stärke 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Füllstoff beträgt.
19. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Anschlammung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Anschlammung mindestens eines feinteiligen Füllstoffes mit 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Füllstoff, mindestens eines wasserlöslichen amphoteren Copolymerisats und mit 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Füllstoff, mindestens eines Latices behandelt.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche amphotere Copolymerisat erhältlich ist durch Copolymerisieren eines Monomergemischs von
- (a) wenigstens einem N-Vinylcarbonsäureamid der allgemeinen Formel



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

- (b) wenigstens einem Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
- 5 (b₁) monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphorsäureestern und Derivaten davon, und
- (b₂) monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, deren Salzen und Dicarbonsäureanhydriden,
- 10 (c) gegebenenfalls wenigstens einem von den Komponenten (a) und (b) verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomer, und
- (d) gegebenenfalls wenigstens eine Verbindung, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweist,
- 15 mit der Maßgabe, dass das Monomerengemisch mindestens ein Monomer (b) mit mindestens einer freien Säuregruppe und/oder einer Säuregruppe in Salzform enthält,
- 20 und anschließende teilweise oder vollständige Hydrolyse der Gruppen $-CO-R^1$ aus den in das Copolymerisat einpolymerisierten Monomeren (a).
21. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche amphotere Copolymerisat erhältlich ist durch Copolymerisieren eines Monomergemischs von
- 25 (b) wenigstens einem Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
- (b₁) monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphorsäureestern und Derivaten davon, und
- 30 (b₂) monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, deren Salzen und Dicarbonsäureanhydriden,
- (e) wenigstens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das eine kationische Gruppe und/oder eine durch Protonierung kationisch aufladbare Gruppe trägt,
- 35 (f) gegebenenfalls wenigstens einem von den Komponenten (b) und (e) verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomer, und
- 40 (d) gegebenenfalls wenigstens eine Verbindung, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweist.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung der wässrigen Anschlammung mindestens eines feinteiligen Füllstoffs mit mindestens einem wasserlöslichen amphoteren Copolymerisat und mindestens einem Latex folgendermaßen erfolgt:
- 5
- (A) Herstellung einer wässrigen Anschlammung enthaltend mindestens einen feinteiligen Füllstoff, Zugabe einer wässrigen Dispersion mindestens eines Latices, anschließend Zugabe einer wässrigen Lösung mindestens eines wasserlöslichen amphoteren Copolymerisats zu dieser Füllstoff-Latex-
- 10 Zusammensetzung, oder
- (B) Herstellen einer wässrigen Anschlammung enthaltend mindestens einen feinteiligen Füllstoff, Zugabe einer wässrigen Lösung mindestens einen wasserlöslichen amphoteren Copolymerisats, Zugabe einer wässrigen Dis-
- 15 persion mindestens eines Latices zu dieser Füllstoff-Copolymerisat-Zusammensetzung.
23. Verwendung der wässrigen Anschlämmungen nach einem der Ansprüche 1 bis 18 als Zusatz zum Papierstoff bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier, füllstoffhaltigem Karton oder füllstoffhaltiger Pappe durch Entwässern des Papierstoffs.
- 20
24. Papier, hergestellt, unter Verwendung einer wässrigen Anschlammung nach einem der Ansprüche 1 bis 18.
- 25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/058642

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09C1/02 C09C1/36 C09C1/42 C09C3/10 D21H17/69

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09C D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 03/087472 A (PULP PAPER RES INST [CA]; LALEG MAKHLOUF [CA]) 23 October 2003 (2003-10-23) cited in the application page 15, line 10 - page 16, line 26 page 10, line 22 - line 31 page 9, line 27 - page 10, line 6 -----	1-24
A	GB 1 505 641 A (GRACE W R & CO) 30 March 1978 (1978-03-30) cited in the application page 1, line 35 - page 2, line 30 page 3, line 23 - line 24 ----- -/--	1-24

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 November 2008

Date of mailing of the international search report

05/12/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siebel, Eric

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/058642

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/087818 A (BASF AG [DE]; ESSER ANTON [DE]; BRAIG VOLKER [DE]; WENDKER MARTIN [DE]) 14 October 2004 (2004-10-14) cited in the application page 3, line 13 - page 5, line 2 page 5, line 39 - page 8, line 34 page 9, line 1 - line 11 -----	1-24
A	WO 03/074786 A (BASF AG [DE]; ESSER ANTON [DE]; LORZ RUDOLF [DE]; BLUM RAINER [DE]; BE) 12 September 2003 (2003-09-12) cited in the application page 6, line 17 - line 26; examples 1-5 page 2, line 14 - line 25 -----	1-24
A	US 2002/088579 A1 (FORSBERG SVEN [SE] ET AL) 11 July 2002 (2002-07-11) cited in the application table 2 -----	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/058642

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03087472	A	23-10-2003	AT 397125 T AU 2003218571 A1 BR 0308778 A CA 2479533 A1 EP 1492923 A1 RU 2311507 C2 UA 80701 C2	15-06-2008 27-10-2003 11-01-2005 23-10-2003 05-01-2005 27-11-2007 25-10-2007
GB 1505641	A	30-03-1978	AT 350373 B CH 613242 A5 DE 2516097 A1 FI 751174 A FR 2268108 A1 IT 1037443 B SE 422342 B SE 7504542 A	25-05-1979 14-09-1979 06-11-1975 20-10-1975 14-11-1975 10-11-1979 01-03-1982 20-10-1975
WO 2004087818	A	14-10-2004	AT 337371 T AU 2004226254 A1 BR PI0408997 A CA 2520895 A1 CN 1768119 A DE 10315363 A1 EP 1613703 A1 ES 2268651 T3 JP 2006522188 T	15-09-2006 14-10-2004 28-03-2006 14-10-2004 03-05-2006 14-10-2004 11-01-2006 16-03-2007 28-09-2006
WO 03074786	A	12-09-2003	AU 2003215608 A1 DE 10209448 A1	16-09-2003 18-09-2003
US 2002088579	A1	11-07-2002	AT 318289 T AU 1903500 A BR 9915750 A DE 69930005 T2 EP 1137719 A1 ES 2259242 T3 HU 0104488 A2 JP 2002531714 T PL 348462 A1 SE 521591 C2 SE 9804123 A WO 0032702 A1 ZA 200103812 A	15-03-2006 19-06-2000 28-08-2001 26-10-2006 04-10-2001 16-09-2006 28-03-2002 24-09-2002 20-05-2002 18-11-2003 31-05-2000 08-06-2000 12-08-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/058642

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C09C1/02 C09C1/36 C09C1/42 C09C3/10 D21H17/69

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C09C D21H

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 03/087472 A (PULP PAPER RES INST [CA]; LALEG MAKHLOUF [CA]) 23. Oktober 2003 (2003-10-23) in der Anmeldung erwähnt Seite 15, Zeile 10 - Seite 16, Zeile 26 Seite 10, Zeile 22 - Zeile 31 Seite 9, Zeile 27 - Seite 10, Zeile 6 -----	1-24
A	GB 1 505 641 A (GRACE W R & CO) 30. März 1978 (1978-03-30) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 35 - Seite 2, Zeile 30 Seite 3, Zeile 23 - Zeile 24 ----- --/--	1-24

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28. November 2008	05/12/2008
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Siebel, Eric

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2004/087818 A (BASF AG [DE]; ESSER ANTON [DE]; BRAIG VOLKER [DE]; WENDKER MARTIN [DE]) 14. Oktober 2004 (2004-10-14) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 13 - Seite 5, Zeile 2 Seite 5, Zeile 39 - Seite 8, Zeile 34 Seite 9, Zeile 1 - Zeile 11 -----	1-24
A	WO 03/074786 A (BASF AG [DE]; ESSER ANTON [DE]; LORZ RUDOLF [DE]; BLUM RAINER [DE]; BE) 12. September 2003 (2003-09-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 17 - Zeile 26; Beispiele 1-5 Seite 2, Zeile 14 - Zeile 25 -----	1-24
A	US 2002/088579 A1 (FORSBERG SVEN [SE] ET AL) 11. Juli 2002 (2002-07-11) in der Anmeldung erwähnt Tabelle 2 -----	1-24

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/058642

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03087472	A	23-10-2003	AT 397125 T 15-06-2008
		AU 2003218571 A1 27-10-2003	
		BR 0308778 A 11-01-2005	
		CA 2479533 A1 23-10-2003	
		EP 1492923 A1 05-01-2005	
		RU 2311507 C2 27-11-2007	
		UA 80701 C2 25-10-2007	
GB 1505641	A	30-03-1978	AT 350373 B 25-05-1979
		CH 613242 A5 14-09-1979	
		DE 2516097 A1 06-11-1975	
		FI 751174 A 20-10-1975	
		FR 2268108 A1 14-11-1975	
		IT 1037443 B 10-11-1979	
		SE 422342 B 01-03-1982	
		SE 7504542 A 20-10-1975	
WO 2004087818	A	14-10-2004	AT 337371 T 15-09-2006
		AU 2004226254 A1 14-10-2004	
		BR PI0408997 A 28-03-2006	
		CA 2520895 A1 14-10-2004	
		CN 1768119 A 03-05-2006	
		DE 10315363 A1 14-10-2004	
		EP 1613703 A1 11-01-2006	
		ES 2268651 T3 16-03-2007	
		JP 2006522188 T 28-09-2006	
WO 03074786	A	12-09-2003	AU 2003215608 A1 16-09-2003
		DE 10209448 A1 18-09-2003	
US 2002088579	A1	11-07-2002	AT 318289 T 15-03-2006
		AU 1903500 A 19-06-2000	
		BR 9915750 A 28-08-2001	
		DE 69930005 T2 26-10-2006	
		EP 1137719 A1 04-10-2001	
		ES 2259242 T3 16-09-2006	
		HU 0104488 A2 28-03-2002	
		JP 2002531714 T 24-09-2002	
		PL 348462 A1 20-05-2002	
		SE 521591 C2 18-11-2003	
		SE 9804123 A 31-05-2000	
		WO 0032702 A1 08-06-2000	
		ZA 200103812 A 12-08-2002	