PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

(51) Internationale Patentklassifikation 5 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/13882
D21H 17/34, 17/45, 17/43	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Juni 1994 (23.06.94)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/03305

(22) Internationales Anmeldedatum: 25. November 1993 (25.11.93)

(30) Prioritätsdaten:
P 42 41 117.3 7. December 1992 (07.12.92) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: NILZ, Claudia [DE/DE]; Gartenstrasse 29, D-67127 Roedersheim-Gronau (DE). DENZINGER, Walter [DE/DE]; Wormser Landstrasse 65, D-67346 Speyer (DE). HARTMANN, Heinrich [DE/DE]; Weinheimer Strasse 46, D-67117 Limburgerhof (DE). KROENER, Michael [DE/DE]; Eislebener Weg 8, D-68309 Mannheim (DE). LINHART, Friedrich [DE/DE]; Richard-Kuhn-Strasse 37, D-69123 Heidelberg (DE). SCHUHMACHER, Rudolf [DE/DE]; Schulgaesschen 4, D-67459 Boehl-Iggelheim (DE). MOENCH, Dietmar [DE/DE]; Haselnussweg 9, D-69469 Weinheim (DE). STANGE, Andreas [DE/DE]; Kantstrasse 8, D-68165 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, FI, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: USE OF HYDROLYSED COPOLYMERS OF *N*-VINYL CARBOXYLIC ACID AMIDES AND MONOETHYLENISALLY UNSATURATED CARBOXYLIC ACIDS IN THE MANUFACTURE OF PAPER

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON HYDROLYSIERTEN COPOLYMERISATEN AUS N-VINYLCARBONSÄUREAMIDEN UND MONOETHYLENISCH UNGESÄTTIGTEN CARBONSÄUREN BEI DER PAPIERHERSTELLUNG

(57) Abstract

Described is the use, as additives to paper-making pulp, of copolymers obtained by polymerizing a) 5 to 99 mole % of *N*-vinyl carboxylic acid amides, b) 95 to 1 mole % of monoethylenically unsaturated carboxylic acids and/or alkali-metal, alkaline-earth metal, ammonium or amine salts thereof, and optionally c) up to 30 mole % of other monoethylenically unsaturated compounds, and optionally d) up to 2 mole % of crosslinking agents, and subsequently splitting off some or all of the formyl groups from the *N*-vinyl carboxylic acid amide units in the copolymer to form amine or ammonium groups. Such additives increase the water-removal speed and retention during the manufacture of paper, as well as the dry and wet strength of the paper.

(57) Zusammenfassung

Verwendung von a) 5 bis 99 Mol-% N-Vinylcarbonsäureamiden, b) 95 bis 1 Mol-% monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalzen und ggfs. c) bis zu 30 Mol-% anderen monoethylenisch ungesättigten Verbindungen, und ggfs. d) bis zu 2 Mol-% an Vernetzern und anschließende teilweise oder vollständige Abspaltung der Formylgruppen aus den in das Copolymerisat einpolymerisierten N-Vinylcarbonsäureamiden unter Bildung von Amin- bzw. Ammonium-Gruppen erhältlich sind, als Zusatz zum Papierstoff zur Erhöhung der Entwässerungsgeschwindigkeit und der Retention bei der Papierherstellung sowie der Trocken- und Naßfestigkeit des Papiers.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	**GA**	Gabon	**MR**	Mauretanien
AU	Australien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MW**	Malawi
BB	Barbados	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BJ	Benin	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BY	Belarus	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CG	Kongo	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CH	Schweiz	**KR**	Republik Korea	**SI**	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kasachstan	**SK**	Slowakei
CM	Kamerun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Senegal
CN	China	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
ES	Spanien	**MG**	Madagaskar	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**ML**	Mali	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MN**	Mongolei	**VN**	Vietnam

Verwendung von hydrolysierten Copolymerisaten aus N-Vinylcarbonsäureamiden und monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren bei der Papierherstellung

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Copolymerisaten, die durch Copolymerisieren von N-Vinylcarbonsäureamiden mit anderen monoethylenisch ungesättigten Verbindungen und teilweise oder vollständige Abspaltung der Formylgruppen aus dem in das Copolymerisat einpolymerisierten N-Vinylcarbonsäureamiden unter Bildung von Amin- bzw. Ammoniumgruppen erhältlich sind, als Zusatz zum Papierstoff zur Erhöhung der Entwässerungsgeschwindigkeit und der Retention bei der Papierherstellung sowie der Trocken- und Naßfestigkeit des Papiers.

Aus der US-A-2 721 140 ist bekannt, Polyvinylaminhydrochlorid als Hilfsmittel bei der Herstellung von Papier zu verwenden, wobei man insbesondere Papiere mit hoher Naßfestigkeit erhält. Das so behandelte Papier besitzt jedoch eine relativ hohe Vergilbungsneigung.

Aus der US-4 421 602 sind partiell hydrolysierte, wasserlösliche Homopolymerisate des N-Vinylformamids bekannt, die N-Vinylformamid- und Vinylamin-Einheiten enthalten. Diese Polymerisate werden als Mittel zur Erhöhung der Flockung, Retention und Entwässerungsgeschwindigkeit bei der Herstellung von Papier verwendet.

Aus der EP-A-0 438 744 sind Copolymerisate bekannt, die 99 bis 50 Gew.-% mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen oder deren Salzen und 1 bis 50 Gew.-% N-Vinylcarbonsäureamide, vorzugsweise N-Vinylformamid, einpolymerisiert enthalten und die einer Hydrolyse unterworfen worden sind, bei der die Formylgruppen der N-Vinylcarbonsäureamide unter Bildung von Amin- bzw. Ammoniumgruppen abgespalten sind. Diese Copolymerisate werden als Wasserbehandlungsmittel zur Verminderung der Kesselsteinabscheidung und der Wasserhärteausscheidung in wasserführenden Systemen und bei der Eindampfung von Zuckersaft verwendet.

Aus der EP-A-0 216 387 sind Vinylamineinheiten enthaltende wasserlösliche Copolymerisate bekannt, die durch Copolymerisieren von N-Vinylformamid mit monoethylenisch ungesättigten Monomeren aus der Gruppe Vinylacetat, Vinylpropionat, C_1- bis C_4-Alkylvinylether, der Ester, Nitrile und Amide von Acrylsäure und Methacryl-

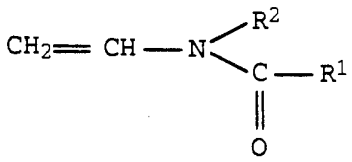
säure und N-Vinylpyrrolidon und Abspalten der Formylgruppen aus den Copolymerisaten erhältlich sind. Diese Copolymerisate und vorzugsweise Copolymerisate aus N-Vinylformamid und Vinylacetat, deren Monomereinheiten zu jeweils 30 bis 100 Mol-% hydrolysiert sind, werden als Mittel zur Erhöhung der Trocken- und Naßfestigkeit von Papier verwendet.

Aus der EP-B-0 251 182 sind Copolymerisate bekannt, die Vinylamin-Gruppen in Salzform, Vinylformamid- und Acrylnitrilgruppen sowie ggfs. Acrylamid- und Acrylsäuregruppen enthalten. Der Anteil an einpolymerisierter Acrylsäure bzw. Methacrylsäure beträgt höchstens 6,4 Mol-%. Diese Copolymerisate werden bei der Herstellung von Papier verwendet und wirken als Entwässerungs- und Retentionsmittel sowie als Mittel zur Erhöhung der Trockenfestigkeit von Papier.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein weiteres Papierhilfsmittel zur Verfügung zu stellen, das beim Zusatz zum Papierstoff ZU einer Erhöhung der mechanischen Festigkeiten der so hergestellten Papiere führt und gleichzeitig eine Erhöhung der Entwässerungsbeschleunigung und Retention bewirkt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit der Verwendung von Copolymerisaten, die durch Copolymerisieren von

a) 5 bis 99 Mol-% N-Vinylcarbonsäureamiden der Formel



(I),

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

b) 95 bis 1 Mol-% monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und/oder deren Alkalimetall- und Ammoniumsalzen und gegebenenfalls

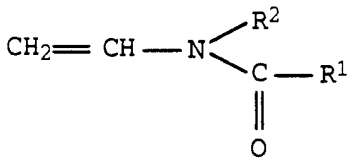
c) bis zu 30 Mol-% anderen monoethylenisch ungesättigten Verbindungen, die mit den Momomeren a) und b) copolymerisierbar sind und gegebenenfalls

d) bis zu 2 Mol-% an Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte nicht-konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisen

und anschließende teilweise oder vollständige Abspaltung der Formylgruppen aus den in das Copolymerisat einpolymerisierten Monomeren I unter Bildung von Amin- bzw. Ammoniumgruppen erhältlich sind, als Zusatz zum Papierstoff zur Erhöhung der Entwässerungsgeschwindigkeit und der Retention bei der Papierherstellung sowie der Trocken- und Naßfestigkeit des Papiers.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisate werden durch radikalisch initiierte Copolymerisation von N-Vinylcarbonsäureamiden und monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und deren Salzen und gegebenenfalls anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, hergestellt. Die Copolymerisation kann gegebenenfalls auch zusätzlich noch in Gegenwart von Vernetzern durchgeführt werden.

Als Monomere der Gruppe a) kommen N-Vinylcarbonsäureamide der Formel



(I),

in der R^1, R^2 = H oder C_1 bis C_6-Alkyl bedeuten, in Betracht. Geeignete Monomere sind beispielsweise N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-Methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinylpropionamid. Zur Herstellung der Copolymeren können die genannten Monomeren entweder allein oder in Mischung untereinander eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet man aus dieser Gruppe von Monomeren N-Vinylformamid. Die Copolymerisate enthalten die Monomeren der Gruppe a) in Mengen von 5 bis 99, vorzugsweise 30 bis 95 Mol-% in einpolymerisierter Form.

Als Monomere der Gruppe b) kommen monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen sowie die wasserlöslichen Salze dieser Monomeren in Betracht. Zu dieser Gruppe von Monomeren gehören beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Allylessigsäure, Vinylessigsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure und Itaconsäure. Aus dieser Gruppe von Monomeren verwendet man vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder auch Mischungen der genannten Carbonsäuren, insbesondere Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure oder Mischungen aus Acrylsäure und Methacrylsäure. Die Monomeren der Gruppe b) können entweder in Form der freien Carbonsäuren oder in partiell

oder vollständig neutralisierter Form bei der Copolymerisation eingesetzt werden. Zur Neutralisation der monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren verwendet man beispielsweise Alkalimetall-, Erdalkalimetallbasen, Ammoniak oder Amine, z.B. Natronlauge, Kalilauge, Soda, Pottasche, Natriumhydrogencarbonat, Magnesiumoxid, Calciumhydroxid, Calciumoxid, Ammoniak, Triethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Morpholin, Diethylentriamin oder Tetraethylenpentamin. Die Copolymerisate enthalten die Monomoren der Gruppe b) in einer Menge von 95 bis 1, vorzugsweise 70 bis 5 Mol-% in einpolymerisierter Form.

Die Copolymerisate aus den Monomeren a) und b) können ggfs. dadurch modifiziert werden, daß man bei der Copolymerisation andere monoethylenisch ungesättigte Verbindungen, die mit den Monomeren a) und b) copolymerisierbar sind, einsetzt. Geeignete Monomere der Gruppe c) sind beispielsweise die Ester, Amide und Nitrile der unter a) angegebenen Carbonsäuren, z.B. Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyisobutylacrylat, Hydroxyisobutylmethacrylat, Maleinsäuremonomethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuremonoethylester, Maleinsäurediethylester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, N-Dimethylacrylamid, N-tertiär-Butylacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat sowie die Salze der zuletzt genannten Monomeren mit Carbonsäuren oder Mineralsäuren sowie die quaternierten Produkte. Außerdem eignen sich als Monomere der Gruppe c) Acrylamidoglykolsäure, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylsäure-(3-sulfopropyl)ester, Methacrylsäure-(3-sulfopropyl)ester und Acrylamidomethylpropansulfonsäure sowie Phosphonsäuregruppen enthaltende Monomere, wie Vinylphosphat, Allylphosphat und Acrylamidomethanpropanphosphonsäure. Weitere geeignete Verbindungen dieser Gruppe sind N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-2-methylimidazolin, Diallylammoniumchlorid, Vinylacetat und Vinylpropionat. Es ist selbstverständlich auch möglich, Mischungen der genannten Monomeren der Gruppe c) einzusetzen, z.B. Mischungen aus Acrylester und Vinylacetat, Mischungen aus verschiedenen Acrylestern, Mischungen aus Acrylestern und Acrylamid oder Mischungen aus Acrylamid und Hydroxyethylacrylat. Von den Monomeren der Gruppe c) verwendet man vorzugsweise Acrylamid, Acrylnitril, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol oder Mischungen aus diesen Monomeren, z.B. Mischungen aus Acrylamid und Vinylacetat oder Mischungen Acrylamid und Acrylnitril. Sofern die Monomeren der Gruppe c) zur

Modifizierung der Copolymerisate eingesetzt werden, sind sie in Mengen bis zu 30 Mol-% in den Copolymerisaten in einpolymerisierter Form vorhanden, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 20 Mol-%.

Die Copolymerisate aus den Monomeren a) und b) sowie gegebenenfalls c) können weiterhin dadurch modifiziert werden, daß man die Copolymerisation in Gegenwart von Monomeren der Gruppe d) vornimmt, bei der es sich um Verbindungen handelt, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisen. Die Mitverwendung der Monomeren der Gruppe d) bei der Copolymerisation bewirkt eine Erhöhung der K-Werte der Copolymerisate. Geeignete Verbindungen der Gruppe d) sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Ester von Acrylsäure und Methacrylsäure mit mehrwertigen Alkoholen, wie Glykoldiacrylat, Glycerintriacrylat, Glycoldimethacrylat, Glycerintrimethacrylat sowie mindestens zweifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte Polyethylenglykole oder Polyole, wie Pentaerythrit und Glucose. Geeignete Vernetzer sind außerdem Divinylbenzol, Divinyldioxan, Pentaerythrittriallylether und Pentaallylsucrose. Vorzugsweise verwendet man aus dieser Gruppe von Verbindungen wasserlösliche Monomere, wie Glykoldiacrylat oder Glykoldiacrylate von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts bis zu 3.000. Sofern die Monomeren der Gruppe d) zur Modifizierung der Copolymerisate eingesetzt werden, betragen die angewendeten Mengen bis zu 2 Mol-%. Im Falle ihres Einsatzes sind sie vorzugsweise zu 0,01 bis 1 Mol-% in den Copolymerisaten in einpolymerisierter Form enthalten.

Bevorzugt ist die Verwendung von Verbindugen, die durch Copolymerisieren von

a) 30 bis 95 Mol-% N-Vinylformamid,

b) 70 bis 5 Mol-% Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalzen und

c) 0 bis 30 Mol-% Acrylamid, Acrylnitril, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol oder deren Mischungen und anschließende partielle oder vollständige Hydrolyse der einpolymerisierten N-Vinylformamideinheiten erhältlich sind, z.B. Copolymerisate aus N-Vinylformamid, Acrylsäure und Acrylamid, Copolymerisate aus N-Vinylformamid, Acrylsäure und Acrylnitril, Copolymerisate aus N-Vinylformamid, Acrylsäure und Vinylacetat, Copolymerisate aus N-Vinylformamid, Acrylsäure und N-Vinylpyrrolidon, Copolymerisate aus N-Vinylformamid, Acrylsäure, Acrylnitril und Vinylacetat, Copolymerisate aus N-Vinylformamid, Acrylsäure, Acrylamid und Arynitril. In den zuletzt beschriebenen Copolymerisaten kann die Acrylsäure

ganz oder teilweise durch Methacrylsäure ersetzt sein. Acrylsäure oder Methacrylsäure können partiell oder vollständig mit Natronlauge, Kalilauge, Calciumhydroxid oder Ammoniak neutralisiert sein.

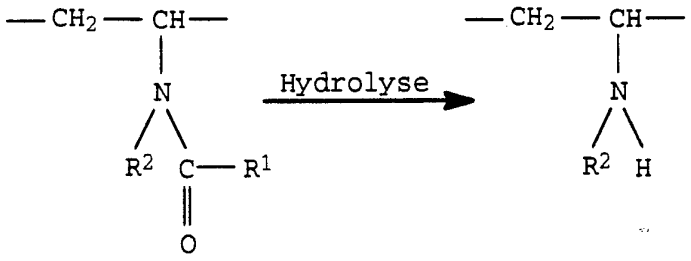
Die Herstellung der Copolymerisate erfolgt nach bekannten Verfahren, z.B. der Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation unter Verwendung von Verbindungen, die unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bilden. Die Polymerisationstemperaturen liegen üblicherweise in dem Bereich von 30 bis 200, vorzugsweise 40 bis 110°C. Geeignete Initiatoren sind beispielsweise Azo- und Peroxyverbindungen sowie die üblichen Redoxinitiatorsysteme, wie Kombinationen aus Wasserstoffperoxyd und reduzierend wirkenden Verbindungen, z.B. Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxilat und Hydrazin. Diese Systeme können gegebenenfalls zusätzlich noch geringe Mengen eines Schwermetallsalzes enthalten.

Die Copolymerisate werden bevorzugt durch Lösungspolymerisation in Wasser hergestellt, wobei man die Monomeren der Gruppe b) vorzugsweise in der Salzform einsetzt und den pH-Wert während der Polymerisation zwischen 6 und 8 hält. Um den pH-Wert während der Copolymerisation konstant zu halten, ist es zweckmäßig, geringe Mengen, z.B. 0,5 bis 2 Gew.-%, eines Puffers, wie beispielsweise Dinatriumhydrogenphosphat zuzusetzen. Als Polymerisationsinitiator werden vorzugsweise wasserlösliche Azoverbindungen, wie 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(4-Methoxy-2,4-dimethylvaleronitril) und 2,2'-Azobis-(2-methyl-N-phenylpropionamidin)dihydrochlorid verwendet.

Um niedrigmolekulare Copolymerisate herzustellen, führt man die Copolymerisation in Gegenwart eines Reglers durch. Geeignete Regler sind beispielsweise sekundäre Akohole, wie Isopropanol und sek.-Butanol, Hydroxylamin, Ameisensäure sowie Mercaptoverbindungen, wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobutanol, Thioglykolsäure, Thiomilchsäure, tert.-Butylmercaptan, Octylmercaptan und Dodecylmercaptan. Die Regler werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, angewendet. Sofern man sekundäre Alkohole als Regler verwendet, kann die Polymerisation auch in Gegenwart wesentlich größerer Mengen erfolgen, z.B. in Mengen bis zu 80 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren. In diesen Fällen sind die sekundären Alkohole gleichzeitig Lösemittel für die Monomeren.

Die so erhältlichen Copolymerisate haben K-Werte von 30 bis 300, vorzugsweise 50 bis 250. Die K-Werte werden bestimmt nach H.Fikentscher in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung bei pH 7, 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,1 Gew.-%.

Aus den oben beschriebenen Copolymerisaten erhält man durch teilweise oder vollständige Abspaltung der Formylgruppen aus dem in das Copolymerisat einpolymerisierten Monomeren I unter Bildung von Amin- bzw. Ammoniumgruppen die erfindungsgemäß zu verwendenden hydrolysierten Copolymerisate:



(II) (III)

In den Formeln (II) und (III) haben die Substituenten R^1 und R^2 jeweils die in Formel (I) angegebene Bedeutung. In Abhängigkeit von den bei der Hydrolyse gewählten Reaktionsbedingungen erhält man entweder eine partielle oder vollständige Hydrolyse der Einheiten II. Die Hydrolyse wird so weit geführt, daß 30 bis 100, vorzugsweise 60 bis 95 %, der in das Copolymerisat einpolymerisierten Monomeren a) hydrolysiert sind. Bei der Hydrolyse von Vinylformamid-Einheiten enthaltenden Copolymerisaten kann der Hydrolysegrad beispielsweise durch Polyelektrolyttitration oder durch enzymatische Analyse der freigesetzten Ameisensäure bestimmt werden. Sofern die Copolymerisate außer den Monomeren a) und b) noch Monomere der Gruppe c) einpolymerisiert enthalten, so können auch die einpolymerisierten Monomeren c) je nach gewählter Hydrolysebedingung chemisch verändert werden, z.B. entstehen aus Vinylacetat-Einheiten Vinylalkohol-Einheiten, aus Acrylsäuremethylester-Einheiten Acrylsäure-Einheiten und aus Acrylnitril-Einheiten Acrylamid- bzw. Acrylsäure-Einheiten. Der Hydrolysegrad der oben angegebenen Einheiten II beträgt vorzugsweise 60 bis 95 %.

Als Hydrolysemittel eignen sich vor allem Mineralsäuren, wie Halogenwasserstoffe, die gasförmig oder in wäßriger Lösung eingesetzt werden können. Vorzugsweise verwendet man Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure sowie organische Säuren, wie C_1- bis C_5-Carbonsäuren und aliphatische oder aroma-

tische Sulfonsäuren. Der pH-Wert bei der sauren Hydrolyse beträgt -1 bis 5, vorzugsweise 0 bis 2. Pro Formylgruppenäquivalent, das aus den einpolymerisierten Einheiten II abgespalten werden soll, benötigt man 0,05 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,5 Moläquivalente einer Säure.

Die Hydrolyse der einpolymerisierten Einheiten der Struktur II kann auch mit Hilfe von Basen vorgenommen werden, z.B. von Metallhydroxyden, insbesondere von Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxyden. Vorzugsweise verwendet man Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd. Die Hydrolyse kann ggfs. auch in Gegenwart von Ammoniak oder Aminen durchgeführt werden.

Besonders bewährt hat sich die Hydrolyse der Copolymerisate in wäßriger Lösung oder Suspension bei Reaktionstemperaturen von 20 bis 100°C. Sofern die nicht hydrolysierten Copolymerisate in Wasser schwer löslich sind, lösen sie sich in aller Regel mit fortschreitender Hydrolyse im Reaktionsmedium auf. Im Anschluß an eine sauer durchgeführte Hydrolyse wird das Reaktionsgemisch gegebenenfalls mit Basen, vorzugsweise Natronlauge, neutralisiert. Falls die Hydrolyse mit Basen durchgeführt worden ist, kann das Reaktionsgemisch gegebenenfalls durch Zusatz von Säuren, vorzugsweise von Salzsäure, neutralisiert werden. Die pH-Werte des Reaktionsgemisches können nach der Hydrolyse zwischen 1 und 10, vorzugsweise zwischen 3 und 8, liegen. Je nach Zusammensetzung können die hydrolysierten Copolymerisate in bestimmten pH-Bereichen schwer löslich sein. Der K-Wert der hydrolysierten Copolymerisate beträgt 10 bis 300, vorzugsweise 15 bis 200 (gemessen in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung bei einer Polymerkonzentration von 0,1 Gew.-%, einem pH-Wert von 1,5 und einer Temperatur von 25°C).

Die hydrolysierten Copolymerisate werden erfindungsgemäß bei der Herstellung von Papier verwendet. Sie werden dem Papierstoff in Mengen von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf trockene Fasern, zugesetzt. Die hydrolysierten Copolymerisate bewirken sowohl eine Erhöhung der Entwässerungsgeschwindigkeit und der Retention bei der Papierherstellung als auch gleichzeitig eine Erhöhung der Trocken- und Naßfestigkeit des Papiers.

Die K-Werte der Copolymerisate wurden nach H.Fikentscher, Cellulosechemie, Band 13, 48-64 und 71-74 (1932) in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,1 Gew.-% bestimmt, wobei der K-Wert der nicht hydrolysierten Copolymerisate bei pH 7 und der der hydrolysierten Copolymerisate bei 1,5 gemessen wurde.

Beispiele

Herstellung der Copolymerisate

Copolymerisat 1

In einer Polymerisationsapparatur, die mit einem Rührer ausgestattet ist, werden 991 g destilliertes Wasser, 1,54 g 75 %ige Phosphorsäure und 1,06 g 50 %ige wäßrige Natronlauge im schwachen Stickstoffstrom auf eine Temperatur von 70°C erhitzt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, gibt man innerhalb von 2 Stunden eine Lösung von 50 g Wasser, 39,2 g Acrylsäure und 43,6 g 50 %iger wäßriger Natronlauge, separat davon 160 g N-Vinylformamid und ebenfalls separat davon eine Lösung von 25 g Wasser und 0,05 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid, gleichmäßig zu. Nach Beendigung der Monomerzugabe dosiert man innerhalb von 1 Stunde eine Lösung von 0,15 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 73 g Wasser zu und rührt das Reaktionsgemisch anschließend noch 2 Stunden bei einer Temperatur von 70°C und verdünnt es dann mit 800 g Wasser. Die so erhältliche stark viskose Lösung besitzt einen Feststoffgehalt von 10,9 % und hat einen pH-Wert von 6,2. Der K-Wert des Copolymerisats beträgt 177.

Hydrolyse des einpolymerisierten N-Vinylformamids von Copolymerisat 1

500 g der oben beschriebenen wäßrigen Lösung eines Copolymerisates aus 75,4 Gew.-% Vinylformamid und 24,6 Gew.-% Natriumacrylat vom K-Wert 177 werden in einer Apparatur vorgelegt, die mit einem Rührer ausgestattet ist und mit 250 g Wasser verdünnt. Die Mischung wird zunächst bei Raumtemperatur gerührt und innerhalb von 20 min mit 80,2 g 38 %iger Salzsäure versetzt. Danach erhitzt man das Reaktiongsgemisch 7 Stunden auf eine Temperatur von 70°C, kühlt es auf Raumtemperatur ab und fügt 120 g einer 10 %igen wäßrigen Natronlauge zu. Der pH-Wert des Reaktionsgemisches beträgt danach 1,5. Um das Reaktiongsgemisch zu stabilisieren, fügt man 15 g einer 0,5 %igen wäßrigen Natriumbisulfitlösung zu. Der Hydrolysegrad des einpolymerisierten N-Vinylformamids beträgt 93 %. Die Lösung hat einen Polymergehalt von 5,8 Gew.-% (hydrolysiertes Copolymerisat 1). Der K-Wert des Polymeren beträgt 135.

Copolymerisat 2

In einer Polymerisationsapparatur werden 965,3 g Wasser, 1,34 g einer 75 %igen wäßrigen Phosphorsäure und 0,92 g einer 50 %igen wäßrigen Natronlauge im Stickstoffstrom auf einer Temperatur von 70°C erhitzt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, fügt man jeweils innerhalb von 2 Stunden eine Mischung aus 100 g Wasser, 60 g Acrylsäure und 66,5 g 50 %iger wäßriger Natronlauge und separat davon 141,4 g N-Vinylformamid und ebenfalls separat davon eine Lösung von 0,05 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 25 g Wasser gleichmäßig zu. Nach Beendigung der Initiator- und Monomerzugabe fügt man innerhalb von 1 Stunde eine Lösung von 0,15 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid, gelöst in 73 g Wasser, zu und hält das Reaktionsgemisch während dieser Zeit und 2 Stunden nach Zugabe des Initiators auf einer Temperatur von 70°C. Danach fügt man 800 ml Wasser zu und erhält eine stark viskose Lösung, die einen Feststoffgehalt von 11,0 % und einen pH-Wert von 6,6 hat. Der K-Wert des Copolymerisats beträgt 172.

Hydrolyse

500 g der oben beschriebenen wäßrigen Lösung des Copolymerisats aus 64,1 Gew.-% N-Vinylformamid und 35,9 Gew.-% Natriumacrylat werden in einer Rührapparatur vorgelegt und durch Zugabe von 250 g Wasser verdünnt. Danach fügt man innerhalb von 20 min bei Raumtemperatur 77,2 g 38 %ige Salzsäure zu. Das Reaktionsgemisch wird dann auf eine Temperatur von 70°C erhitzt und 8 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Danach kühlt man es auf Raumtemperatur ab und gibt 120 g einer 10 %igen wäßrigen Natronlauge zu. Der pH-Wert des Gemisches beträgt danach 1,5. Um das Reaktionsgemisch zu stabilisieren, fügt man 15 g einer 0,5 %igen wäßrigen Natriumbisulfitlösung zu. Der Hydrolysegrad des einpolymerisierten N-Vinylformamids beträgt 95 %. Die Reaktionslösung hat einen Polymergehalt von 5,6 %. Das Copolymerisat enthält Vinylaminhydrochlorid-, Vinylformamid- und Acrylsäure-Einheiten (hydrolysiertes Copolymerisat 2). Der K-Wert des Polymeren beträgt 126.

Beispiel 1

Aus 50 % Fichtensulfitzellstoff und 50 % Buchensulfitzellstoff wurde eine 0,5 %ige Stoffsuspension in Wasser hergestellt. Der pH-Wert der Stoffsuspension betrug 7,0, der Mahlgrad 30° Schopper-Riegler (SR). Die Stoffsuspension wurde anschließend in 5 gleiche Teile geteilt, von denen 4 der Stoffsuspensionen mit den unter b) bis e) angegebenen Zusätzen versetzt wurden. Die 5 Stoffsuspensionen wurden anschließend zu Blättern einer Flächenmasse von 80 g/m^2 in einem Rapid-Köthen-Laborblattbildner verarbeitet.

Zusammensetzung der Stoffsuspensionen:

a) Die Stoffsuspension enthielt keine weiteren Zusätze.

b) Der Stoffsuspension wurde 1 %, bezogen auf die Faserstoffe, einer wäßrigen Lösung eines handelsüblichen Neutralnaßfestharzes auf Basis eines Umsetzungsproduktes von Epichlorhydrin und einem Polyamidoamin aus Diethylentriamin und Adipinsäure zugesetzt.

c) Der Stoffsuspension wurde 1 %, bezogen auf Faserstoff, einer wäßrigen Lösung eines Polyvinylaminhydrochlorids gemäß der US-A-2 721 140 zugesetzt.

d) Der Stoffsuspension wurde 1 %, bezogen auf Faserstoff, des hydrolysierten Copolymerisats 1 zugesetzt.

e) Der Stoffsuspension wurde 1 %, bezogen auf Faserstoff, des hydrolysierten Copolymerisats 2 zugesetzt.

Aus den oben beschriebenen Papierstoffsuspensionen wurden die Blätter a) bis e) hergestellt. Von den erhaltenen Blättern wurde die Weiße, die Trockenreißlänge und die Naßreißlänge gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

	a)	b)	c)	d)	e)
	Vergleich			(erfindungsgemäß)	
Weiße (% Remissionswert)	77,9	73,5	73,4	73,1	74,0
Trockenreißlänge (m)	2354	2903	2927	3102	2895
Naßreißlänge (m)					
ungealtert	104	908	978	1009	956
5 min bei 110 C gealtert	106	1032	1005	1118	1040

Beispiel 2

Aus 50 % Fichtensulfitzellstoff und 50 % Buchensulfitzellstoff wurde eine 0,5 %ige Stoffsuspension in Wasser hergestellt. Der pH-Wert der Stoffsuspension betrug 4,5. der Mahlgrad 30°SR. Die Stoffsuspension wurde anschließend in 5 gleiche Teile geteilt, von denen die Proben b) bis e) jeweils mit 1 %, bezogen auf trockenen Faserstoff, der unten angegebenen Zusätze versetzt wurden. Folgende Stoffsuspensionen wurden verarbeitet:

a) Die oben beschriebene Stoffsuspension enthielt keine weiteren Zusätze.

b) Der Stoffsuspension wurde eine wäßrige Lösung eines handelsüblichen Naßfestharzes auf Basis eines Umsetzungsproduktes von Harnstoff und Formaldehyd zugesetzt.

c) Der Stoffsuspension wurde eine wäßrige Lösung eines hydrolysierten Copolymerisats aus 70 % N-Vinylformamid und 30 % Vinylacetat, K-Wert des Polymerisats 100, Hydrolysegrad von N-Vinylformamid und Vinylacetat >90 % zugesetzt.

d) Der Stoffsuspension wurde das hydrolysierte Copolymerisat 1 zugesetzt.

e) Der Stoffsuspension wurde das hydrolysierte Copolymerisat 2 zugesetzt.

Die oben beschriebenen Stoffsuspensionen wurden auf einem Rapid-Köthen-Gerät zu den Blättern a) bis e) verarbeitet. Die Weiße, Trockenreißlänge und die Naßfestigkeit der erhaltenen Blätter sind in Tabelle 2 angegeben

Tabelle 2

	a)	b)	c)	d)	e)
	Vergleich			(erfindungsgemäß)	
Weiße (% Remissionswert)	80,4	77,9	75,1	75,3	75,8
Trockenreißlänge (m)	3278	3817	3950	4551	4159
Naßreißlänge (m)					
ungealtert	134	796	1024	1101	877
5 min bei 130 C gealtert	143	1031	1062	1196	998

Beispiel 3

Aus gemischtem Altpapier wurde eine 0,2 %ige Stoffsuspension in Wasser hergestellt. Der pH-Wert der Suspension betrug 7, der Mahlgrad 67°SR. Die Stoffsuspension wurde in 10 gleiche Teile geteilt. Eine Probe der Stoffsuspension blieb unverändert, während den anderen 9 Proben die unten angegebenen Zusätze zugefügt wurden. Folgende Proben lagen vor:

a) Die oben beschriebene Stoffsuspension enthält keine weiteren Zusätze.

b) Der oben beschriebenen Stoffsuspension wurden 0,1 %, jeweils bezogen auf die Feststoffe, einer 0,1 %igen wäßrigen Lösung eines handelsüblichen neutralen Naßfestharzes auf Basis eines Umsetzungsprodukts von Epichlorhydrin und einem Polyamidoamin aus Diethylentriamin und Adipinsäure zugesetzt.

c) Der oben beschriebenen Stoffsuspension wurden 0,2 %, jeweils bezogen auf die Feststoffe, des unter b) beschriebenen handelsüblichen neutralen Naßfestharzes zugesetzt.

d) Der oben beschriebenen Stoffsuspension wurden 0,4 %, jeweils bezogen auf die Feststoffe, des unter b) beschriebenen handelsüblichen neutralen Naßfestharzes zugesetzt.

e) Der oben beschriebenen Stoffsuspension wurden 0,1 %, jeweils bezogen auf die Feststoffe, einer 0,1 %igen wäßrigen Lösung des hydrolysierten Copolymerisats 2 zugegeben.

f) Die oben beschriebene Stoffsuspension wurde mit 0,2 %, jeweils bezogen auf die Feststoffe einer 0,1 %igen wäßrigen Lösung des hydrolysierten Copolymerisats 2 versetzt.

g) Die oben beschriebene Stoffsuspension wurde mit 0,4 %, jeweils bezogen auf die Feststoffe, einer 0,1 %igen wäßrigen Lösung des hydrolysierten Copolymerisats 2 versetzt.

h) Der oben beschriebenen Stoffsuspension wurden 0,1 %, jeweils bezogen auf die Feststoffe, einer 0,1 %igen wäßrigen Lösung des hydrolysierten Copolymerisats 1 zugesetzt.

i) Der oben beschriebenen Stoffsuspension wurden 0,2 %, jeweils bezogen auf die Feststoffe, einer 0,1 %igen wäßrigen Lösung des hydrolysierten Copolymerisats 1 zugesetzt.

j) Der Stoffsuspension wurden 0,4 %, jeweils bezogen auf die Feststoffe, einer 0,1 %igen wäßrigen Lösung des hydrolysierten Copolymerisats 1 zugesetzt.

Die Proben b) bis j) wurden jeweils nach einer 5minütigen Einwirkungszeit des Zusatzes in einem Laborblattbildner unter Bildung von Blättern einer Flächenmasse von 68 g/m^2 entwässert. Um den Aschegehalt zu bestimmen und damit ein Maß für die Retention zu bekommen, wurden die Blätter bei Temperaturen von 900 bis 1000°C in einem Muffelofen verbrannt und der Glührückstand gravimetrisch bestimmt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Beispiel	% Asche im Papier	Zusatz in %
a) Vergleichsbeispiel	5,1	0
b) Vergleichsbeispiel	8,6	0,1
c) Vergleichsbeispiel	9,0	0,2
d) Vergleichsbeispiel	10,1	0,4
e) (erfindungsgemäß)	10,2	0,1
f) (erfindungsgemäß)	11,2	0,2
g) (erfindungsgemäß)	11,6	0,4
h) (erfindungsgemäß)	10,4	0,1
i) (erfindungsgemäß)	11,1	0,2
j) (erfindungsgemäß)	11,4	0,4

Beispiel 4

Aus gemischtem Altpapier wurde eine 0,2 %ige Stoffsuspension in Wasser hergestellt. Der pH-Wert der Stoffsuspension betrug 7, der Mahlgrad 67°SR. Die Stoffsuspension wurde in 10 gleiche Teile geteilt, von denen 9 mit den unten angegebenen Zusätzen versetzt wurden:

a) Diese Probe enthielt keine Zusätze.

b) Der Stoffsuspension wurden 0,1 %, jeweils bezogen auf die Feststoffe, einer 0,1 %igen wäßrigen Lösung eines handelsüblichen neutralen Naßfestharzes auf Basis eines Umsetzungsprodukts von Epichlorhydrin und einem Polyamidoamin aus Diethylentriamin und Adipinsäure zugesetzt.

c) Der oben beschriebenen Suspension wurden 0,25 % des unter b) beschriebenen handelsüblichen Neutralnaßfestharzes zugesetzt.

d) Der oben beschriebenen Stoffsuspension wurden 0,4 %, jeweils bezogen auf die Feststoffe, des unter b) beschriebenen Neutralnaßfestharzes zugesetzt.

e) Der Stoffsuspension wurden 0,1 %, jeweils bezogen auf die Feststoffe, einer 0,1 %igen wäßrigen Lösung des hydrolysierten Copolymerisats 2 zugesetzt.

f) Der Suspension wurden 0,25 % des hydrolysierten Copolymerisats 2 zugesetzt.

g) Der Suspension wurden 0,4 %, jeweils bezogen auf die Feststoffe, des hydrolysierten Copolymerisats 2 zugesetzt.

h) Der oben beschriebenen Stoffsuspension wurden 0,1 %, jeweils bezogen auf die Feststoffe, einer 0,1 %igen wäßrigen Lösung des hydrolysierten Copolymerisats 1 zugesetzt.

i) Der Stoffsuspension wurden, jeweils bezogen auf die Feststoffe, 0,25 % des hydrolysierten Copolymerisats 1 zugesetzt.

j) Der Suspension wurden, jeweils bezogen auf die Feststoffe, 0,4 % des hydrolysierten Copolymerisats 1 zugesetzt.

Die oben beschriebenen Proben wurden nach einer Einwirkungszeit von 5 min auf einem Schopper-Riegler-Gerät bei Raumtemperatur entwässert. Die Entwässerungszeit ist in Tabelle 4 angegeben.

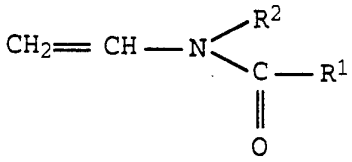
Tabelle 4

Beispiel	Entwässerungszeit (s/700 ml)	Zusatz in %
a) Vergleichsbeispiel	89	0
b) Vergleichsbeispiel	68	0,1
c) Vergleichsbeispiel	60	0,25
d) Vergleichsbeispiel	50	0,4
e) (erfindungsgemäß)	57	0,1
f) (erfindungsgemäß)	21	0,25
g) (erfindungsgemäß)	10	0,4
h) (erfindungsgemäß)	46	0,1
i) (erfindungsgemäß)	31	0,25
j) (erfindungsgemäß)	21	0,4

Patentansprüche

1. Verwendung von Copolymerisaten, die durch Copolymerisieren von

a) 5 bis 99 Mol-% N-Vinylcarbonsäureamide der Formel



(I),

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

b) 95 bis 1 Mol-% monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen und gegebenenfalls

c) bis zu 30 Mol-% anderen monoethylenisch ungesättigte Verbindungen, die mit den Momomeren a) und b) copolymerisierbar sind, und gegebenenfalls

d) bis zu 2 Mol-% an Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte nicht-konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisen,

und anschließende teilweise oder vollständige Abspaltung der Formylgruppen aus den in das Copolymerisat einpolymerisierten Monomeren I unter Bildung von Amin- bzw. Ammoniumgruppen erhältlich sind, als Zusatz zum Papierstoff zur Erhöhung der Entwässerungsgeschwindigkeit und der Retention bei der Papierherstellung sowie der Trocken- und Naßfestigkeit des Papiers.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisate durch Copolymerisieren von

a) 30 bis 95 Mol-% N-Vinylformamid,

b) 70 bis 5 Mol-% Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Akalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammoniumsalzen

und

c) 0 bis 30 Mol-% Acrylamid, Acrylnitril, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol oder deren Mischungen

und anschließende Hydrolyse von 10 bis 100 % der in das Copolymerisat einpolymerisierten Vinylformamideinheiten

erhältlich sind.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrolysierten Copolymerisate in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf trockene Fasern, eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 93/03305

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 D21H17/34 D21H17/45 D21H17/43

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)
IPC 5 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 453 991 (MITSUBISHI KASEI) 30 October 1991 see claims 1-8 ---	1-3
Y	EP,A,0 251 182 (MITSUBISHI CHEMICAL) 7 January 1988 cited in the application -----	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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	Date of mailing of the international search report
2 March 1994	09. 03. 94

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Fouquier, J-P

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

..ormation on patent family members

International application No.
PCT/EP 93/03305

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0453991	30-10-91	JP-A-	4011094	16-01-92
EP-A-0251182	07-01-88	AU-B-	599388	19-07-90
		AU-A-	7469687	07-01-88
		CA-A-	1283748	30-04-91
		DE-A-	3774776	09-01-92
		JP-A-	63218718	12-09-88
		US-A-	4957977	18-09-90
		US-A-	5064909	12-11-91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 93/03305

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 D21H17/34 D21H17/45 D21H17/43

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP,A,0 453 991 (MITSUBISHI KASEI) 30. Oktober 1991 siehe Ansprüche 1-8 ---	1-3
Y	EP,A,0 251 182 (MITSUBISHI CHEMICAL) 7. Januar 1988 in der Anmeldung erwähnt -----	1-3

☐ 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 zumVerständnis 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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
2. März 1994	09. 03. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Fouquier, J-P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichu. ..n, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 93/03305

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0453991	30-10-91	JP-A-	4011094	16-01-92
EP-A-0251182	07-01-88	AU-B-	599388	19-07-90
		AU-A-	7469687	07-01-88
		CA-A-	1283748	30-04-91
		DE-A-	3774776	09-01-92
		JP-A-	63218718	12-09-88
		US-A-	4957977	18-09-90
		US-A-	5064909	12-11-91