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

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 282 761**
A1

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88102520.9

(51) Int. Cl.4: **D21H 3/02**

(22) Anmeldetag: **20.02.88**

(30) Priorität: **28.02.87 DE 3706525**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.09.88 Patentblatt 88/38

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Degen, Hans-Juergen, Dr.**
Heinrich-v.-Gagern-Strasse 11
D-6143 Lorsch(DE)
Erfinder: **Pfohl, Sigberg, Dr.**
Am Maulbeerstueck 14
D-6720 Speyer(DE)
Erfinder: **Weberndoerfer, Volkmar, Dr.**
Feldbergstrasse 48
D-6800 Mannheim 1(DE)
Erfinder: **Rehmer, Gerd, Dr.**
Koenigsberger Strasse 1
D-6712 Bobenheim-Roxheim(DE)
Erfinder: **Kroener, Michael, Dr.**
Eislebener Weg 8
D-6800 Mannheim 31(DE)
Erfinder: **Stange, Andreas, Dr.**
Kantstrasse 8
D-6800 Mannheim 1(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit.

(57) Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch Zugabe eines Trockenverfestigungsmittels zum Papierstoff und Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung, mit der Maßgabe, daß man als Trockenverfestigungsmittel eine Mischungs aus kationischen Polymerisaten, die als charakteristische Monomere Einheiten von

a) Diallyldimethylammoniumchlorid,

b) N-Vinylamin oder

c) gegebenenfalls substituierten N-Vinylimidazolinen einpolymerisiert enthalten und wobei der K-Wert der Polymerisate jeweils mindestens 30 beträgt, und nativer Kartoffelstärke einsetzt, die durch Erhitzen in wäßrigem Medium auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der nativen Kartoffelstärke in Abwesenheit von Oxidationsmitteln und von Alkali in eine wasserlösliche Form überführt wird.

EP 0 282 761 A1

Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit

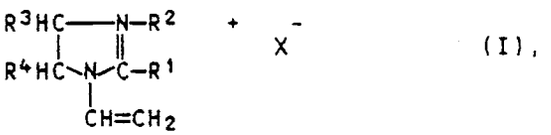
Um die Trockenfestigkeit von Papier zu erhöhen, ist es bekannt, wäßrige Anschlämmungen von nativen Stärken, die durch Erhitzen in eine wasserlösliche Form überführt werden, als Massezusatz bei der Herstellung von Papier zu verwenden. Die Retention der in Wasser gelösten Stärken an die Papierfasern im Papierstoff ist jedoch gering. Eine Verbesserung der Retention von Naturprodukten an Cellulosefasern bei der Herstellung von Papier ist beispielsweise aus der US-PS 3 734 820 bekannt. Darin werden Pfropfcopolymerisate beschrieben, die durch Pfropfen von Dextran, einem in der Natur vorkommenden Polymerisat mit einem Molekulargewicht von 20.000 bis 50 Millionen, mit kationischen Monomeren, z.B. Diallyldimethylammoniumchlorid, Mischungen aus Diallyldimethylammoniumchlorid und Acrylmid oder Mischungen aus Acrylamid und basischen Methacrylaten, wie Dimethylaminoethylmethacrylat, hergestellt werden. Die Pfropfpolymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart eines Redox-Katalysators durchgeführt.

Aus der US-PS 4 097 427 ist ein Verfahren zur Kationisierung von Stärke bekannt, bei dem man die Stärkekochung in einem alkalischen Medium in Gegenwart von wasserlöslichen quaternären Ammoniumpolymerisaten und eines Oxidationsmittels durchführt. Als quaternäre Ammoniumpolymerisate kommen u.a. auch quaternisierte Diallyldialkylaminpolymerisate oder quaternisierte Polyethylenimine in Betracht. Als Oxidationsmittel verwendet man beispielsweise Ammoniumpersulfat, Wasserstoffperoxid, Natriumhypochlorit, Ozon oder tert.-Butylhydroperoxid. Die auf diese Weise herstellbaren modifizierten kationischen Stärken werden als Trockenverfestigungsmittel bei der Herstellung von Papier dem Papierstoff zugegeben. Jedoch wird das Abwasser durch einen sehr hohen CSB-Wert belastet.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, gegenüber den bekannten Verfahren eine Verbesserung der Trockenfestigkeit von Papier bei Einsatz von Stärke zu erzielen. Insbesondere soll die Substantivität der Stärke beim Aufziehen auf die Fasern im Papierstoff erhöht und dadurch die CSB-Belastung im Abwasser gesenkt werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch Zugabe eines Trockenverfestigungsmittels zum Papierstoff und Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung, wenn man als Trockenverfestigungs mittel eine Mischung aus kationischen Polymerisaten, die als charakteristische Monomere Einheiten von

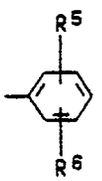
a) Diallyldimethylammoniumchlorid,
b) N-Vinylamin oder
c) N-Vinylimidazolinen der Formel



(I),

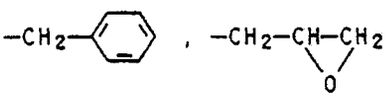
in der

R^1 = H, C_1-bis C_{18}-Alkyl,



R^5, R^6 = H, C_1-bis C_4-Alkyl, Cl,

R^2 = H, C_1-bis C_{18}-Alkyl,



R^3, R^4 = H, C_1-bis C_4-Alkyl, und

X^- ein Säurerest bedeutet, einpolymerisiert enthalten und die einen K-Wert von mindestens 30 haben, und nativer Kartoffelstärke einsetzt, die durch Erhitzen in wäßrigem Medium auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der nativen Kartoffelstärke in Abwesenheit von Oxidationsmitteln, Polymerisationsinitiatoren und Alkali in eine wasserlösliche Form überführt wird.

Die erfindungsgemäß als Trockenverfestigungsmittel zu verwendenden Mischungen weisen eine gute Retention gegenüber Papierfasern im Papierstoff auf. Der CSB-Wert im Siebwasser wird mit den erfindungsgemäßen Mischungen im Vergleich zur nativen Stärke erheblich reduziert. Die in den Wasserkreisläufen von Papiermaschinen enthaltenen Störsubstanzen beeinträchtigen die Wirksamkeit der erfindungsgemäß zu verwendenden Trockenverfestigungsmittel nur geringfügig. Der ph-Wert der Papierstoffsuspension kann in dem Bereich von 4 bis 9, vorzugsweise 6 bis 8,5 liegen.

Wie mit Hilfe einer Reihe von Versuchen festgestellt wurde, wird die gestellte Aufgabe nur dann gelöst, wenn man als Stärke native Kartoffelstärke einsetzt. Im Gegensatz zu den oben angegebenen bekannten Verfahren zur Stärkemodifizierung wird bei der Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden modifizierten Stärke in Abwesenheit von Oxidationsmitteln, Polymerisationsinitiatoren und auch in Abwesenheit von Alkali gearbeitet. Die Modifizierung der nativen Kartoffelstärke wird vorzugsweise erreicht, indem man sie in wäßriger Anschlämmung mit den in Betracht kommenden kationischen Polymerisaten auf eine Temperatur oberhalb der Verkleisterungstemperatur der nativen Kartoffelstärke erhitzt. Die Verkleisterungstemperatur der Stärke ist dabei diejenige Temperatur, bei der die Doppelbrechung der Stärkekörner verlorengeht, vgl. Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie, Urban und Schwarzenberg, München-Berlin, 1965, 16. Band, Seite 322.

Die Modifizierung der nativen Kartoffelstärke kann jedoch im allgemeinen in verschiedener Weise vorgenommen werden. Eine bereits aufgeschlossene native Kartoffelstärke, die als wäßrige Lösung vorliegt, kann mit den in Betracht kommenden kationischen Polymerisaten auf Temperaturen in dem Bereich von 15 bis 70°C zur Reaktion gebracht werden. Bei noch tieferen Temperaturen sind längere Kontaktzeiten erforderlich. Wird die Umsetzung bei noch höheren Temperaturen, z.B. bis zu 110°C vorgenommen, so benötigt man kürzere Kontaktzeiten, z.B. 0,1 bis 15 min., Die einfachste Art der Modifizierung der nativen Kartoffelstärke besteht darin, daß man eine wäßrige Aufschlämmung der Stärke in Gegenwart der in Betracht kommenden kationischen Polymerisate auf eine Temperatur oberhalb der Verkleisterungstemperatur der nativen Kartoffelstärke erhitzt. Im allgemeinen wird die Stärke zur Modifizierung auf Temperaturen in dem Bereich von 70 bis 110°C erwärmt, wobei man bei Temperaturen oberhalb von 110°C die Umsetzung in druckdichten Apparaturen ausführt. Man kann jedoch auch so vorgehen, daß man zunächst eine wäßrige Anschlämmung von nativer Kartoffelstärke auf eine Temperatur in dem Bereich von 70 bis 110°C erwärmt und die Stärke in Lösung bringt und danach das zur Modifizierung erforderliche kationische Polymerisat zusetzt. Das Löslichmachen der Stärke geschieht dabei immer in Abwesenheit von Oxidationsmitteln, Initiatoren und Alkali in etwa 3 min bis 5 Std., vorzugsweise 5 bis 30 min. Höhere Temperaturen erfordern hier eine kürzere Verweilzeit. Auf 100 Gew.-Teile nativer Kartoffelstärke verwendet man 1 bis 20, vorzugsweise 8 bis 12 Gew.-Teile eines einzigen Polymerisates oder einer Mischung der in Betracht kommenden kationischen Polymerisate. Durch das Erhitzen bzw. die Umsetzung mit den kationischen Polymerisaten wird die native Kartoffelstärke in eine in Wasser lösliche Form überführt. Die Viskosität der wäßrigen Phase des Reaktionsgemisches steigt dabei an. Eine 3,5 gew.%ige wäßrige Lösung der als Trockenverfestigungsmittel einzusetzenden Mischung hat Viskositäten in dem Bereich von 50 bis 10.000 mPas (gemessen nach Brookfield bei 20 Upm und 20°C).

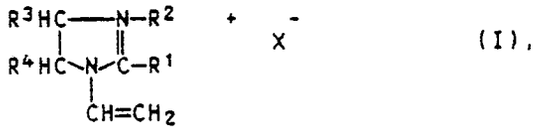
Für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Trockenverfestigungsmittel kommen (a) Polymerisate von Diallyldimethylammoniumchlorid in Betracht. Polymerisate dieser Art sind bekannt. Unter Polymerisaten des Diallyldimethylammoniumchlorids sollen in erster Linie die Homopolymerisate und die Copolymerisate mit Acrylamid und/oder Methacrylamid verstanden werden. Die Copolymerisation kann dabei in jedem beliebigen Monomerverhältnis vorgenommen werden. Der K-Wert der Homo-und Copolymerisate des Diallyldimethylammoniumchlorids beträgt mindestens 30, vorzugsweise 95 bis 180.

Kationische Polymerisate der Gruppe (b), die als charakteristische Monomere Einheiten von N-Vinylamin einpolymerisiert enthalten, sind erhältlich durch Hydrolysieren von Homopolymerisaten des N-Vinylformamids, wobei die Formylgruppen der Homopolymerisate des N-Vinylformamids zu 70 bis 100 mol% abgespalten werden und N-Vinylamin-Einheiten einpolymerisiert enthaltende Polymerisate entstehen. Sofern 100 mol% der Formylgruppen aus den Homopolymerisaten des N-Vinylformamids abgespalten sind, können die dabei entstehenden Polymerisate auch als Poly-N-Vinylamine bezeichnet werden. Zu dieser Gruppe von Polymerisaten gehören auch hydrolysierte Copolymerisate, die

a) 95 bis 10 mol% N-Vinylformamid und

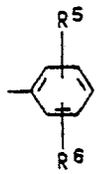
b) 5 bis 90 mol% Vinylacetat oder Vinylpropionat einpolymerisiert enthalten, wobei die Formylgruppen des Copolymerisats zu 70 bis 100 mol% unter Bildung von N-Vinylamin-Einheiten in den Copolymerisaten und die Acetyl-und Propionylgruppen zu 70 bis 100 mol% unter Bildung von Vinylalkohol-Einheiten abgespalten werden. Der K-Wert der hydrolysierten Homo-und Copolymerisate von N-Vinylformamid beträgt vorzugsweise 70 bis 170. Die zu dieser Gruppe gehörenden Polymerisate sind beispielsweise bekannt aus der US-PS 4 421 602, US 4 444 667 und der DE-OS 35 34 273.

Als kationische Polymerisate der Gruppe c) kommen Homo-und Copolymerisate von gegebenenfalls substituierten N-Vinylimidazolinen in Betracht. Es handelt sich hierbei ebenfalls um bekannte Stoffe. Sie können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-AS 1 182 826 dadurch hergestellt werden, daß man Verbindungen der Formel

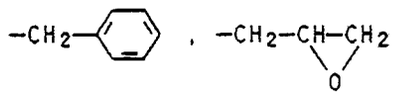


(I),

in der
R^1 = H, C_1-bis C_{18}-Alkyl,

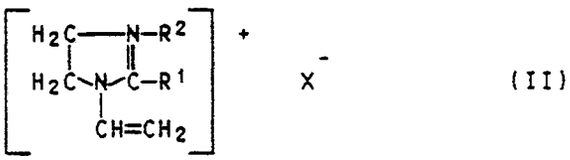


R^5, R^6 = H, C_1-bis C_4-Alkyl, Cl,
R^2 = H, C_1-bis C_{18}-Alkyl,



R^3, R^4 = H, C_1-bis C_4-Alkyl, und
X^- ein Säurerest bedeutet,
gegebenenfalls zusammen mit Acrylamid und/oder Methacrylamid, in wäßrigem Medium bei pH-Werten von 0 bis 8, vorzugsweise von 1,0 bis 6,8 in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren, die in Radikale zerfallen, polymerisiert.

Vorzugsweise setzt man bei der Polymerisation 1-Vinyl-2-imidazolin-Salze der Formel II ein



(II)

in der
R^1 = H, CH_3, C_2H_5, n-und i-C_3H_7, C_6H_5 und
X^- = ein Säurerest ist.
X^- steht vorzugsweise für Cl^-, Br^-, So_4^{2-}, $CH_3O\text{-}SO_3H^-$, $C_2H_5\text{-}O\text{-}SO_3H^-$, $R\text{-}COO^-$ und R^2 = H, C_1-bis C_4-Alkyl und Aryl.

Der Substituent X^- in den Formeln I und II kann prinzipiell jeder beliebige Säurerest einer anorganischen sowie einer organischen Säure sein. Die Monomeren der Formel I werden erhalten, indem man die freie Base, d.h. 1-Vinyl-2-imidazoline, mit der äquivalenten Menge einer Säure neutralisiert. Die Vinylimidazoline können auch beispielsweise mit Trichloressigsäure, Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure neutralisiert werden. Außer Salzen von 1-Vinyl-2-imidazolinen kommen auch quaternisierte 1-Vinyl-2-imidazoline

in Betracht. Sie werden hergestellt, indem man 1-Vinyl-2-imidazoline, die gegebenenfalls in 2-, 4-und 5-Stellung substituiert sein können, mit bekannten Quaternisierungsmittel umsetzt. Als Quaternisierungsmittel kommen beispielsweise C_1-bis C_{18}-Alkylchloride oder -bromide, Benzylchlorid, Benzylbromid, Epichlorhydrin, Dimethylsulfat und Diethylsulfat in Betracht. Als Quaternisierungsmittel verwendet man vorzugsweise Epichlorhydrin, Benzylchlorid, Dimethylsulfat und Methylchlorid.

Zur Herstellung der wasserlöslichen Homopolymerisate werden die Verbindungen der Formel I bzw. II vorzugsweise in wäßrigem Medium polymerisiert. Die Copolymerisate erhält man, indem man die Monomeren der Verbindung der Formeln I und II mit Acrylamid und/oder Methacrylamid polymerisiert. Die bei der Polymerisation eingesetzte Monomermischung enthält im Fall der Herstellung von Copolymerisaten mindestens 1 Gew.% eines Monomeren der Formel I bzw. II, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.%. Für die Modifizierung von nativer Kartoffelstärke besonders geeignet sind Copolymerisate aus 60 bis 85 Gew.% Acrylamid und/oder Methacrylamid und 15 bis 50 Gew.% N-Vinylimidazolin oder N-Vinyl-2-methylimidazolin.

Die Copolymerisate können noch durch Einpolymerisieren von anderen Monomeren, wie Styrol, Vinylacetat, Vinylpropionat, N-Vinylformamid, C_1-bis C_4-Alkylvinylether, N-vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, ethylenisch ungesättigten C_3-bis C_5-Carbonsäuren, Natriumvinylsulfonat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylchlorid und Vinylidenchlorid in Mengen bis zu 25 Gew.% modifiziert werden. Außer der Polymerisation in wäßriger Lösung ist es beispielsweise möglich, die Homo-und Copolymerisate in einer Wasser-in-Öl-Emulsion herzustellen. Die Monomeren können auch nach dem Verfahren der umgekehrten Suspensionspolymerisation polymerisiert werden, bei dem man perlförmige Polymerisate erhält. Die Initiierung der Polymerisation erfolgt mit Hilfe üblicher Polymerisationsinitiatoren oder durch Einwirkung energiereicher Strahlung. Geeignete Polymerisationsinitatoren sind beispielsweise Wasserstoffperoxid, anorganische und organische Peroxide sowie Hydroperoxide und Azoverbindungen. Man kann sowohl Mischungen von Polymerisationsinitiatoren verwenden als auch sogenannte Redox-Polymerisationsinitatoren einsetzen, z.B. Mischungen aus Natriumsulfid, Ammoniumpersulfat und Natriumbromat oder Mischungen aus Kaliumperoxidisulfat und Eisen-II-salzen. Die Polymerisation wird bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C, vorzugsweise 15 bis 80°C vorgenommen. Es ist selbstverständlich auch möglich, bei Temperaturen oberhalb von 100°C zu polymerisieren, jedoch ist es dann erforderlich, die Polymerisation unter Druck vorzunehmen. Möglich sind beispielsweise Temperaturen bis zu 150°C. Die Reaktionsdauer hängt von der Temperatur ab. Je höher die Temperatur bei der Polymerisation eingestellt wird, desto geringer ist die für die Polymerisation erforderliche Zeit.

Da die Verbindungen der Formel I relativ teuer sind, verwendet man aus ökonomischen Gründen vorzugsweise als kationische Polymerisate der Gruppe (c) Copolymerisate von Verbindungen der Formel I mit Acrylamid oder Methacrylamid. Diese Copolymerisate enthalten die Verbindungen der Formel I dann lediglich in wirksamen Mengen, d.h. in einer Menge von 1 bis 40 Gew.%. Vorzugsweise setzt man für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Trockenverfestigungsmittel Copolymerisate der Acrylamids mit Verbindungen der Formel I ein, in der R^1 = Methyl, R^2, R^3, R^4 = H und X = ein Säurerest, vorzugsweise Chlorid oder Sulfat ist.

Für die Modifizierung von nativer Kartoffelstärke ebenfalls geeignet sind Copolymerisate, die

a) 70 bis 96,5 Gew.% Acrylamid und/oder Methacrylamid,

b) 2 bis 20 Gew.% N-Vinylimidazolin oder N-Vinyl-2-methylimidazolin und

c) 1,5 bis 10 Gew.% N-Vinylimidazol mit der Maßgabe einpolymerisiert enthalten, daß die Summe der Angaben a) bis c) in Gew.% immer 100 beträgt und die einen K-Wert von 80 bis 150. Diese Copolymerisate werden durch radikalische Copolymerisation der Monomeren a), b) und c) nach dem oben beschriebenen Polymerisationsverfahren hergestellt. Zur Herstellung der erfindungsgemäß als Trockenverfestigungsmittel zu verwendenden Mischungen geht man wäßrigen Aufschlämmungen nativer Kartoffelstärke aus, die pro 100 Gew.-Teile Wasser 0,1 bis 10 Gew.-Teile nativer Kartoffelstärke enthalten. Wie bereits oben angegeben, werden mit anderen Stärkesorten die Vorteile der Erfindung nicht erreicht. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Reaktionsgemische aus den oben beschriebenen Polymerisaten und nativen Kartoffelstärke wird dem Papierstoff in einer Menge von 0.5 bis 3,5, vorzugsweise 1,2 bis 2,5 Gew.%, bezogen auf trockenen Papierstoff, zugesetzt. Der pH-Wert der Mischung beträgt 2,0 bis 9,0, vorzugsweise 2,5 bis 8,0. Die Lösung des Trockenverfestigungsmittels in Wasser hat bei einer Feststoffkonzentration von 3,5 Gew.% eine Viskosität von 50 bis 10.000, vorzugsweise 80 bis 4.000 mPas, gemessen in einem Brookfield-Viskosimeter bei 20 Upm und einer Temperatur von 20°C.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Trockenverfestigungsmittel können bei der Herstellung von allen bekannten Papier-, Karton-und Pappenqualitäten verwendet werden, z.B. Schreib-, Druck-und Verpackungspapieren. Die Papiere können aus einer Vielzahl verschiedenartiger Fasermaterialien hergestellt werden, beispielsweise aus Sulfit-oder Sulfat-Zellstoff in gebleichtem oder ungebleichtem Zustand, Holz-

schliff, Altpapier, thermomechanischem Stoff (TMP) und chemothermomechanischem Stoff (CTMP). Der pH-Wert der Stoffsuspension liegt zwischen 4,0 und 10, vorzugsweise zwischen 6.0 und 8,5. Die Trockenverfestigungsmittel können sowohl bei der Herstellung von Rohpapier für Papiere mit geringem Flächengewicht (LWC-Papieren) sowie für Karton verwendet werden. Das Flächengewicht der Papiere beträgt zwischen 30 und 200, vorzugsweise 35 und 150 g.m^2, während es bei Karton bis zu 600 g.m^2 betragen kann. Die erfindungsgemäß hergestellten Papierprodukte haben gegenüber solchen Papieren, die in Gegenwart einer gleichen Menge nativer Kartoffelstärke hergestellt wurden, eine merklich verbesserte Festigkeit, die beispielsweise anhand der Reißlänge, des Berstdrucks, des CMT-Werts und des Weiterreißwiderstands quantitativ erfaßt werden kann.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht. Die Viskositäten der Verfestiger wurden in wäßriger Lösung bei einer Feststoffkonzentration von 3,5 Gew.% und einer Temperatur von 20°C in einem Brookfield-Viskosimeter bei 20 Upm bestimmt.

Die Blätter wurden in einem Rapid-Köthen-Laborblattbildner hergestellt. Die Trockenreißlänge wurde gemäß DIN 53 112, Blatt 1, der Trockenberstdruck nach Mullen, DIN 53 141, der CMT-Wert nach DIN 53 143 und der Weiterreißwiderstand nach Brecht-Inset gemäß DIN 53 115 bestimmt.

Die Prüfung der Blätter erfolgte jeweils nach einer 24stündigen Klimatisierung bei einer Temperatur von 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 %.

Der K-Wert der Polymerisate wurde nach H. Fikentscher, Cellulosechemie, 13, 58-64 und 71-74 (1932) bei einer Temperatur von 25°C in 5 %igen wäßrigen Kochsalzlösungen und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.% bestimmt; dabei bedeutet K = k•10^3.

Folgende Einsatzstoffe wurden verwendet:

Polymer 1

Homopolymerisat von Diallyldimethylammoniumchlorid mit einem K-Wert von 95

Polymer 2

Homopolymerisat von Diallyldimethylammoniumchlorid mit einem K-Wert von 110

Polymer 3

Homopolymerisat von Diallyldimethylammoniumchlorid mit einem K-Wert von 125

Polymer 4

Copolymerisat aus 90 Gew.% Acrylamid, 8 Gew.% N-Vinyl-2-methylimidazolin und 2 Gew.% N-Vinylimidazol mit einem K-Wert von 119

Polymer 5

Copolymerisat aus 25 Mol.% N-Vinyl-2-methylimidazolin und 75 Mol.% Acrylamid mit einem K-Wert von 117.

Polymer 6

Homopolymerisat aus N-Vinylformamid, aus dem 99 % der Formylgruppen abgespalten sind, mit einem K-Wert von 83.

Polymer 7

Homopolymerisat aus N-Vinylformamid, aus dem 83 % der Formylgruppen abgespalten sind, mit einem K-Wert von 168.

Polymer 8

Copolymerisat aus 40 Gew.% N-Vinylformamid und 60 Gew.% Vinylacetat, aus dem 100 % der Formylgruppen und 98 % der Acetylgruppen abgespalten sind, mit einem K-Wert von 75.

Polymer 9 (Vergleich)

Copolymerisat aus 30 Gew.% Dimethylaminoethylacrylat-methochlorid und 70 Gew.% Acrylamid eines K-Werts von 205

Verfestiger 1

Eine 3 %ige Aufschlämmung von nativer Kartoffelstärke (Verkleisterungstemperatur 90°C) in Wasser wird mit einer solchen Menge an Polymer 1 versetzt, so daß die resultierende Mischung 10 % Polymer 1, bezogen auf eingesetzte native Kartoffelstärke, enthält. Die Mischung wird dann 15 min unter Rühren auf eine Temperatur im Bereich von 90 bis 95°C erwärmt und nach dem Abkühlen auf eine Temperatur im Bereich von 10 bis 40°C gemäß Erfindung als Trockenverfestigungsmittel für Papier verwendet, indem man sie einer Stoffsuspension vor der Blattbildung zugibt (Viskosität: 656 mPa•s).

Verfestiger 2

Wie oben unter Verfestiger 1 beschrieben, wird ein Trockenverfestigungsmittel für Papier dadurch hergestellt, daß man eine 3 %ige wäßrige Anschlämmung von nativer Kartoffelstärke anstelle des dort verwendeten Polymer 1 jetzt mit Polymer 2 umsetzt (Viskosität: 870 mPa•s).

Verfestiger 3

Wie oben unter Verfestiger 1 beschrieben, wird ein Trockenverfestigungsmittel für Papier dadurch hergestellt, daß man anstelle des dort beschriebenen Polymer 1 jetzt das Polymer 3 einsetzt (Viskosität: 950 mPa•s).

Verfestiger 4

Wie oben unter Verfestiger 1 beschrieben, wird ein Trockenverfestigungsmittel dadurch hergestellt, daß man anstelle des dort verwendeten Polymeren das Polymer 4 einsetzt (Viskosität: 398 mPa•s).

Verfestiger 5

Eine 3 %ige wäßrige Aufschlämmung von nativer Kartoffelstärke (Verkleisterungstemperatur 90°C) wird unter Rühren 15 min auf eine Temperatur im Bereich von 90 bis 95°C erhitzt, wobei die Stärke in Lösung geht. Nach Abkühlen der Stärkelösung auf eine Temperatur von 70°C fügt man eine 5 %ige wäßrige Lösung von Polymer 2 zu, so daß die Menge des Polymerisates, bezogen auf die eingesetzte native Kartoffelstärke, 10 % beträgt. Die Mischung wird dann noch 10 min bei einer Temperatur von 70°C gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält ein Trockenverfestigungsmittel für Papier (Viskosität: 784 mPa•s).

Verfestiger 6

Wie bei der Herstellung von Verfestiger 1 beschrieben, wird ein Trockenverfestigungsmittel hergestellt, indem man anstelle des dort verwendeten Polymere jetzt das Polymer 5 einsetzt (Viskosität: 250 mPa•s).

Verfestiger 7

Wie bei der Herstellung von Verfestiger 1 beschrieben, wird ein Trockenverfestigungsmittel hergestellt, indem man anstelle des dort verwendeten Polymeren jetzt das Polymer 6 einsetzt (Viskosität: 150 mPa•s).

Verfestiger 8

Wie bei der Herstellung von Verfestiger 1 beschrieben, wird ein Trockenverfestigungsmittel hergestellt, indem man anstelle des dort verwendeten Polymeren jetzt das Polymer 7 einsetzt (Viskosität: 206 mPa•s).

Verfestiger 9

Wie bei der Herstellung von Verfestiger 1 beschrieben, wird ein Trockenverfestigungsmittel hergestellt, indem man anstelle des dort verwendeten Polymeren jetzt das Polymer 8 einsetzt (Viskosität: 86 mPa•s).

Verfestiger 10

Zum Vergleich wird ein Trockenfestmittel für Papier nach der unter Verfestiger 1 angegebenen Vorschrift hergestellt, jedoch wird anstelle des dort eingesetzten Polymer das Polymer 9 verwendet (Viskosität: 766 mPa•s).

Verfestiger 11 (Vergleich)

Zum Vergleich wird ein Trockenverfestigungsmittel für Papier nach der in der US-PS 4 097 427 in Beispiel 7 beschriebenen Methode unter Verwendung von Polymer 3 in einer Menge von 6,6 %, bezogen auf Stärke, 5 % Natriumhydroxid, bezogen auf Stärke, und Ammoniumpersulfat als Oxidationsmittel hergestellt (Viskosität: 30 mPa•s).

Verfestiger 12

Wie oben unter Verfestiger 1 beschrieben, wird ein Trockenverfestigungsmittel für Papier dadurch hergestellt, daß man anstelle des dort beschriebenen Polymer 1 jetzt das Polymer 3 einsetzt und zwar in einer solchen Menge, daß die resultierende Mischung anstelle von 10 % jetzt nur 6,6 % Polymer 3, bezogen auf Stärke, enthält (Viskosität: 985 mPa•s).

Verfestiger 13 (Vergleich)

Wie bei der Herstellung von Verfestiger 6 beschrieben, wird ein Trockenverfestigungsmittel hergestellt, indem man anstelle der dort verwendeten nativen Kartoffelstärke jetzt native Maisstärke einsetzt (Viskosität: 290 mPa•s).

Verfestiger 14 (Vergleich)

Wie bei der Herstellung von Verfestiger 6 beschrieben, wird ein Trockenverfestigungsmittel hergestellt, indem man anstelle der dort verwendeten nativen Kartoffelstärke jetzt native Weizenstärke einsetzt (Viskosität: 220 mPa•s).

Beispiel 1

In einem Rapid-Köthen-Blattbildner werden Blätter vom Flächengewicht 120 g/m² hergestellt. Der Papierstoff besteht aus 80 % gemischtem Altpapier und 20 % gebleichtem Buchensulfitzellstoff, der auf 50°SR (Schopper-Riegler) gemahlen ist und zu dem der oben beschriebene Verfestiger 1 in einer Menge zugesetzt wird, daß der Feststoffgehalt an Verfestiger 1, bezogen auf trockenen Papierstoff, 2,2 % beträgt. Der pH-Wert der Stoffsuspension wird auf 7,6 eingestellt. Die aus diesem Stoffmodell hergestellten Blätter werden klimatisiert und danach der CMT-Wert, der Trockenberstdruck und die Trockenreißlänge nach den oben angegebenen Methoden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiele 2 bis 9

Das Beispiel 1 wird jeweils mit der Ausnahme wiederholt, daß man die in Tabelle 1 angegebenen Verfestiger anstelle des in Beispiel 1 verwendeten Verfestigers 1 einsetzt. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 1

Das Beispiel 1 wird wiederholt, ohne einen Trockenverfestiger zuzusetzen, d.h. ein Stoff aus 80 % gemischtem Altpapier und 20 % gebleichtem Buchen sulfitzellstoff, der auf 50°SR gemahlen ist, wird in einem Rapid-Köthen-Blattbildner entwässert, wobei Blätter mit einem Flächengewicht von 120 g/m² erhalten werden. Die Ergebnisse der Festigkeitsprüfung an den so erhaltenen Blättern sind in den Tabellen 1 und 2 angegeben.

Vergleichsbeispiel 2

Das Vergleichsbeispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man zum Papierstoff 2 % native Kartoffelstärke, bezogen auf trockenen Faserstoff, zusetzt. Die Festigkeitswerte der so erhaltenen Papierblätter sind in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 3

Das Beispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man das darin beschriebene Verfestigungsmittel durch die gleiche Menge Verfestiger 10 ersetzt. Die Festigkeitswerte von so erhaltenen Blättern sind in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 4

Das Beispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man das darin angegebene Trockenverfestigungsmittel durch die gleiche Menge des Verfestigers 11 ersetzt. Die Festigkeitswerte von so hergestellten Papierblättern sind in Tabelle 2 angegeben.

Beispiel 10

Das Beispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man das darin beschriebene Verfestigungsmittel durch die gleiche Menge an Verfestiger 12 ersetzt. Die Festigkeitswerte von so erhaltenen Blättern sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 1

Beispiel	zum Papierstoff zugesetzter Verfestiger Nr.	CMT-Wert [N]	Trockenberstdruck [kPa]	Trockenreißlänge [m]
1	1	171	160	3263
2	2	164	165	3314
3	3	162	167	3379
4	4	161	159	3152
5	5	172	160	3180
6	6	168	165	3328
7	7	161	173	3037
8	8	165	166	3071
9	9	159	167	3167
Vergleichsbeispiel				
1	-	126	128	2531
2	native Kartoffelstärke	125	140	2840
3	10	147	149	2907

Tabelle 2

Beispiel	zum Papierstoff zugesetzter Verfestiger Nr.	CMT-Wert [N]	Trockenberstdruck [kPa]
10	12	151	158
Vergleichsbeispiel			
1	-	123	131
4	11	137	139

Beispiel 11

Das Beispiel 1 wird mit den Ausnahmen wiederholt, daß man das darin beschriebene Verfestigungsmittel durch die gleiche Menge an Verfestiger 12 ersetzt und daß man zur Blattbildung anstelle des Papierstoffs, bestehend aus 80 % gemischtem Altpapier und 20 % gebleichtem Buchensulfitzellstoff einen Papierstoff aus 100 % ungebleichtem Nadelholzsulfat, der auf 30°SR (Schopper-Riegler) gemahlen ist, verwendet und die daraus gebildeten Blätter ein Flächengewicht von 100 g/m² haben. Die Festigkeitswerte dieser Blätter sind in Tabelle 3 angegeben.

Vergleichsbeispiel 5

Das Beispiel 1 wird mit den Ausnahmen wiederholt, daß man das darin beschriebene Verfestigungsmittel durch die gleiche Menge an Verfestiger 11 ersetzt und daß man zur Blattbildung anstelle des Papierstoffs, bestehend aus 80 % gemischtem Altpapier und 20 % gebleichtem Buchensulfitzellstoff einen Papierstoff aus 100 % ungebleichtem Nadelholzsulfat, der auf 30°SR (Schopper-Riegler) gemahlen ist, verwendet und die daraus gebildeten Blätter ein Flächengewicht von 100 g/m² haben. Die Festigkeitswerte dieser Blätter sind in Tabelle 3 angegeben.

Vergleichsbeispiel 6

Das Vergleichsbeispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man zur Blattbildung anstelle des Papierstoffs, bestehend aus 80 % gemischtem Altpapier und 20 % gebleichtem Buchensulfitzellstoff einen Papierstoff aus 100 % ungebleichtem Nadelholzsulfat, der auf 30°SR (Schopper-Riegler) gemahlen ist, verwendet und daraus Blätter mit einem Flächengewicht von 100 g/m² bildet. Die Ergebnisse der Festigkeitssteigerung an den so erhaltenen Blättern sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Beispiel	zum Papierstoff zugesetzter Verfestiger Nr.	Trockenberstdruck [kPa]	Trockenreißlänge [m]
11	12	623	8637
Vergleichsbeispiel			
5	11	576	8203
6	-	504	7535

Beispiel 12

Auf einer Versuchspapiermaschine wird Papier mit einem Flächengewicht von 120 g/m² in einer Breite von 68 cm bei einer Geschwindigkeit der Papiermaschine von 50 m/min hergestellt. Als Papierstoff verwendet man 80 % gemischtes Altpapier und 20 % gebleichten Sulfitzellstoff vom Mahlgrad 50°SR. Dem Papierstoff wird vor der Blattbildung Verfestiger 1 in einer Menge von 2,2 %, bezogen auf trockenen Papierstoff, zugesetzt. Das Siebwasser hat einen pH-Wert von 7.6. Die Festigkeitswerte des so hergestellten Papiers sind in Tabelle 4 angegeben.

Beispiel 13

Das Beispiel 12 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß die gleiche Menge von Verfestiger 3 eingesetzt wird. Die Festigkeitswerte des so produzierten Papiers sind in Tabelle 4 angegeben.

Beispiel 14

Das Beispiel 12 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß anstelle des dort verwendeten Trockenverfestigungsmittels der Verfestiger 4 eingesetzt wird. Die Festigkeitswerte des so erhaltenen Papiers sind in Tabelle 4 angegeben.

Beispiel 15

Das Beispiel 12 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß anstelle des dort verwendeten Trockenverfestigungsmittels der Verfestiger 6 eingesetzt wird. Die Festigkeitswerte des so erhaltenen Papiers sind in Tabelle 4 angegeben.

Vergleichsbeispiel 7

Auf der im Beispiel 12 beschriebenen Versuchspapiermaschine wird Papier mit einem Flächengewicht von 120 g/m² aus einem Papierstoff hergestellt, der zu 80 % aus gemischtem Altpapier und 20 % gebleichtem Buchensulfitzellstoff vom Mahlgrad 50°SR besteht. Die Geschwindigkeit der Papiermaschine wird auf 50 m/min eingestellt, der pH-Wert des Siebwassers beträgt 7,6. Der Unterschied zum Beispiel 12 liegt darin, daß kein Trockenverfestigungsmittel eingesetzt wird. Die Festigkeitswerte des so erhaltenen Papiers sind in Tabelle 4 angegeben.

Vergleichsbeispiel 8

Das Vergleichsbeispiel 7 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man zu dem dort beschriebenen Papierstoff zusätzlich vor der Entwässerung 2 % native Kartoffelstärke, bezogen auf trockenen Faserstoff, zusetzt. Die Festigkeitswerte des so erhaltenen Papiers sind in Tabelle 4 angegeben.

Vergleichsbeispiel 9

Das Vergleichsbeispiel 7 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man zu dem dort beschriebenen Papierstoff zusätzlich vor der Entwässerung 2 % native Maisstärke, bezogen auf trockenen Faserstoff, zusetzt. Die Festigkeitswerte des so erhaltenen Papiers sind in Tabelle 4 angegeben.

Vergleichsbeispiel 10

Das Vergleichsbeispiel 7 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man zu dem dort beschriebenen Papierstoff zusätzlich vor der Entwässerung 2 % native Weizenstärke, bezogen auf trockenen Faserstoff, zusetzt. Die Festigkeitswerte des so erhaltenen Papiers sind in Tabelle 4 angegeben.

Vergleichsbeispiel 11

Das Beispiel 12 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß anstelle von Verfestiger 1 die gleiche Menge an Verfestiger 13 eingesetzt wird. Die Festigkeitswerte des so erhaltenen Papiers sind in Tabelle 4 angegeben.

Vergleichsbeispiel 12

Das Beispiel 12 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß anstelle von Verfestiger 1 die gleiche Menge an Verfestiger 14 eingesetzt wird. Die Festigkeitswerte des so erhaltenen Papiers sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

Beispiel	eingesetzter Verfestigter Nr.	CMT-Wert [N]	Trocken-berst-druck [kPa]	Trocken-reiß-länge [m]	CSB-Wert im Sieb-wasser [mg/l]
12	1	139	163	3381	139
13	3	177	151	3151	130
14	4	130	147	3278	146
15	6	202	161	3488	134

Tabelle 4: Fortsetzung

Vergleichs-beispiel	eingesetzter Verfestigter Nr.	CMT-Wert [N]	Trocken-berst-druck [kPa]	Trocken-reiß-länge [m]	CSB-Wert im Sieb-wasser [mg/l]
7	-	109	129	2425	129
8	native Kartoffelstärke	110	118	2823	320
9	native Maisstärke	112	105	2672	287
10	native Weizenstärke	119	117	2652	256
11	13	122	115	2732	185
12	14	117	121	2767	172

Beispiel 16

Auf der in Beispiel 12 beschriebenen Versuchspapiermaschine wird ein LWC-Papier aus folgendem Stoffmodell hergestellt: 40 % gebleichter Holzschliff, 30 % gebleichter Nadelholzsulfitzellstoff und 30 % gebleichter Birkensulfatzellstoff vom Mahlgrad 35°SR. Bezogen auf trockenen Faserstoff setzt man noch 20 % China-Clay und 0,3 % eines handelsüblichen kationischen Polyacrylamids mit einem K-Wert von 120 in Form einer 7 %igen wäßrigen Lösung zu. Außerdem fügt man noch 0,5 % Alaun zu, so daß das vom Sieb ablaufende Wasser einen pH-Wert von 6 hat. Dem Papierstoff wird vor der Entwässerung auf dem Papiermaschinensieb Verfestiger 1 in einer Menge von 2,2 %, bezogen auf trockenen Faserstoff, zugesetzt. Bei einer Produktionsgeschwindigkeit der Papiermaschine von 60 m/min erhält man ein Papier mit einem Flächengewicht von 50 g/m², dessen Festigkeitswerte in Tabelle 5 angegeben sind.

Beispiel 17

Das Beispiel 16 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man anstelle des dort verwendeten Verfestigers dieselbe Menge an Verfestiger 2 einsetzt. Die Trockenfestigkeitswerte des so erhaltenen Papiers sind in Tabelle 5 angegeben.

Beispiel 18

Das Beispiel 16 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man anstelle des dort angegebenen Verfestigers jetzt den Verfestiger 4 verwendet. Man erhält ein LWC-Papier, dessen Trockenverfestigungswerte in Tabelle 5 angegeben sind.

Vergleichsbeispiel 13

Das Beispiel 16 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man in Abwesenheit eines Trockenverfestigungsmittels ein LWC-Papier herstellt. Die Festigkeitswerte des so erhaltenen Papiers sind in Tabelle 5 angegeben.

Vergleichsbeispiel 14

Das Beispiel 16 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man anstelle des dort verwendeten Verfestigers 1 nunmehr 2 % native Kartoffelstärke, bezogen auf trockenen Faserstoff, einsetzt. Die Festigkeitswerte des so erhaltenen LWC-Papiers sind in Tabelle 5 angegeben.

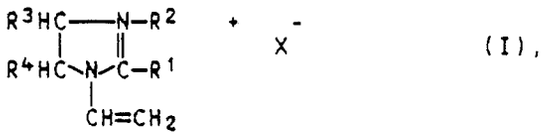
Tabelle 5

Beispiel	eingesetzter Verfestigter Nr.	Trocken-berst-druck [kPa]	Trocken-reißlänge [m]	Weiterreiß-widerstand [mJ/m]
16	1	52	2913	417
17	2	51	2781	409
18	4	54	2943	423
Vergleichs-beispiel				
13	-	39	2270	338
14	native Kartoffelstärke	46	2558	398

Ansprüche

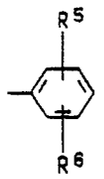
1. Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch Zugabe eines Trockenverfestigungsmittels zum Papierstoff und Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung, dadurch gekennzeichnet, daß man als Trockenverfestigungsmittel eine Mischung aus kationischen Polymerisaten, die als charakteristische Monomere Einheiten von

a) Diallyldimethylammoniumchlorid,
b) N-Vinylamin oder
c) N-Vinylimidazolinen der Formel

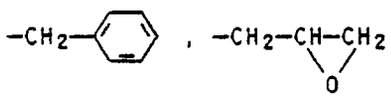


(I),

in der
R^1 = H, C_1-bis C_{18}-Alkyl,



R^5, R^6 = H, C_1-bis C_4-Alkyl, Cl,
R^2 = H, C_1-bis C_{18}-Alkyl,



R^3, R^4 = H, C_1-bis C_4-Alkyl, und
X^- ein Säurerest bedeutet,

einpolymerisiert enthalten und die einen K-Wert von mindestens 30 haben, und nativer Kartoffelstärke einsetzt, die durch Erhitzen in wäßrigem Medium auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der nativen Kartoffelstärke in Abwesenheit von Oxidationsmitteln, Polymerisationsinitiatoren und Alkali in eine wasserlösliche Form überführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man auf 100 Gew.-Teile nativer Kartoffelstärke 1 bis 20 Gew.-Teile eines kationischen Polymerisats oder einer Mischung davon einsetzt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Trockenverfestigungsmittel eine Mischung einsetzt, die erhältlich ist durch Erhitzen von nativer Kartoffelstärke in Gegenwart vom Homopolymerisaten von Diallyldimethylammoniumchlorid eines K-Werts von 60 bis 180.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Trockenverfestigungsmittel eine Mischung einsetzt, die erhältlich ist durch Erhitzen von nativer Kartoffelstärke in Gegenwart von hydrolysierten Homopolymerisaten des N-Vinylformamids, wobei die Formylgruppen der Polymerisate zu 70 bis 100 Mol% unter Bildung von N-Vinylamineinheiten abgespalten sind und die hydrolysierten Polymerisate einen K-Wert von 75 bis 170 haben.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Trockenverfestigungsmittel eine Mischung einsetzt, die erhältlich ist durch Erhitzen von nativer Kartoffelstärke in Gegenwart von hydrolysierten Copolymerisaten aus
a) 95 bis 10 Mol% N-vinylformamid und
b) 5 bis 90 Mol% Vinylacetat oder Vinylpropionat,
einpolymerisiert enthalten, wobei die Formylgruppen des Polymerisats zu 70 bis 100 Mol% unter Bildung von N-Vinylamineinheiten und die Acetyl-und Propionylgruppen zu 70 bis 100 Mol% unter Bildung von Vinylalkoholeinheiten abgespalten sind und die hydrolysierten Polymerisate einen K-Wert von 70 bis 170 haben.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Trockenverfestigungsmittel eine Mischung einsetzt, die erhältlich ist durch Erhitzen von nativer Kartoffelstärke in Gegenwart von Homopolymerisaten eines gegebenenfalls substituierten N-Vinylimidazolins oder eines Copolymerisats davon mit Acrylamid und oder Methacrylamid mit einem K-Wert von 80 bis 220.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Trockenverfestigungsmittel eine Mischung einsetzt, die erhältlich ist durch Erhitzen von nativer Kartoffelstärke in Gegenwart von Copolymerisaten, die

a) 70 bis 96,5 Gew.% Acrylamid und/oder Methacrylamid,

b) 2 bis 20 Gew.% N-Vinylimidazolin oder N-Vinyl-2-methylimidazolin und

c) 1,5 bis 10 Gew.% N-Vinylimidazol

einpolymerisiert enthalten, und einen K-Wert von 80 bis 220 haben.

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 10 2520

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
D,A	US-A-4 097 427 (T. AITKEN et al.) * Insgesamt * ---	1-3	D 21 H 3/02
A	US-A-4 146 515 (P.D. BUIKEMA et al.) * Insgesamt * ---	1-3	
A	DE-A-2 821 830 (BASF) * Seite 4, drei erste Absätze; Seite 6; Seite 8, zwei letzte Absätze * -----	1,2	

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)

C 08 L
D 21 H

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	03-06-1988	NESTBY K.

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur

T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)