

(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
27. Februar 2014 (27.02.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/029593 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

D21H 17/38 (2006.01) D21H 21/06 (2006.01)
D21H 17/44 (2006.01) D21H 21/20 (2006.01)
D21H 17/45 (2006.01) D21H 23/28 (2006.01)
D21H 17/67 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/066120

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. Juli 2013 (31.07.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
12181322.4 22. August 2012 (22.08.2012) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen
(DE).

(71) Anmelder (nur für CY): BASF SCHWEIZ AG [CH/CH];
Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).

(72) Erfinder: ESSER, Anton; Brunckstrasse 56, 67117
Limburgerhof (DE). HÄHNLE, Hans-Joachim;
Böhlackerstr. 27, 67435 Neustadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Ludwigshafen
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PAPER, PAPERBOARD AND CARDBOARD

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

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing paper, paperboard and cardboard, comprising the dehydration of a paper material comprising filler material, which contains at least one water-soluble polymer, forming sheets in the wire section and subsequent pressing of the paper in the press section, wherein the at least one water-soluble polymer is dosed to a paper material having a fiber concentration in the range of 20 to 40 g/l, the paper material is then thinned to a fiber concentration in the range of 5 to 15 g/l, the thinned paper material is dehydrated, forming a sheet, and the sheet is pressed in the press section to a solids content G(x) wt % or greater and G(x) is calculated according to $G(x) = 48 + (x - 15) \cdot 0.4$, where x stands for the numerical value of the filler material content of the dry paper, paperboard or cardboard (in wt %) and G(x) stands for the numerical value of the minimum solids content (in wt %) on which the sheet is pressed, wherein the water-soluble polymer is obtainable via Hofmann reduction of a polymer comprising acrylamide and/or methacrylamide and optionally subsequent post-curing.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton umfassend das Entwässern eines füllstoffhaltigen Papierstoffes, der wenigstens ein wasserlösliches Polymer enthält, unter Blattbildung in der Siebpartie und anschließendem Pressen des Papiers in der Pressenpartie, wobei man zu einem Papierstoff mit einer Faserstoffkonzentration im Bereich von 20 bis 40 g/l das wenigstens eine wasserlösliche Polymer dosiert, anschließend den Papierstoff auf eine Faserstoffkonzentration im Bereich von 5 bis 15 g/l verdünnt, den verdünnten Papierstoff unter Bildung eines Blattes entwässert und das Blatt in der Pressenpartie auf einen Feststoffgehalt G(x) Gew.-% oder größer presst und sich G(x) berechnet nach $G(x) = 48 + (x - 15) \cdot 0,4$ wobei x für den Zahlwert des Füllstoffgehalts des trockenen Papiers, Pappe oder Kartons (in Gew.-%) und G(x) für den Zahlwert des minimalen Feststoffgehalts (in Gew.-%), auf den das Blatt gepresst wird, steht, wobei das wasserlösliche Polymer durch den Hofmannabbau eines Acrylamid- und/oder Methacrylamid-haltigen Polymers und gegebenenfalls einer anschließende Nachvernetzung erhältlich ist.

WO 2014/029593 A1

Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton umfassend das Entwässern eines füllstoffhaltigen Papierstoffes der wenigstens ein was-
serlösliches Polymer enthält, welches durch den Hofmannabbau eines Acrylamid-
und/oder Methacrylamid-haltigen Polymers erhältlich ist, unter Blattbildung in der Sieb-
partie und anschließendes Pressen des Papiers in der Presspartie.
- 10 Die Entwicklung von neuen Verfahren zur Herstellung von Papier findet an verschiede-
nen Stellen im Verfahren statt. Verbesserte Papiere werden durch neue Einsatzstoffe
oder auch abgewandelte Dosierverfahren erzielt. Doch auch durch immer schnellere
Papiermaschinen werden neue Anforderungen an das Herstellverfahren gestellt.
- 15 Ein limitierender Faktor auf dem Weg zu einer weiteren Steigerung der Geschwindig-
keit von Papiermaschinen ist die initiale Nassgefügefestigkeit. Sie begrenzt die maxi-
mal anwendbare Kraft, die auf ein gerade in der Papiermaschine gebildetes Blatt aus-
geübt werden kann, das die Sieb- und die Pressenpartie der Maschine passiert hat und
20 in die Trockenpartie übergeben wird. Hierbei muss das Blatt von den Presswalzen ab-
gezogen werden. Um einen abrissfreien Betrieb einer Papiermaschine sicher gewähr-
leisten zu können, muss an dieser Stelle die angewendete Abzugskraft deutlich kleiner
sein als die initiale Nassgefügefestigkeit des feuchten Papiers. Eine Erhöhung der initi-
alen Nassgefügefestigkeit erlaubt die Anwendung höherer Abzugskräfte und damit ein
25 schnelleres Betreiben der Papiermaschine, vgl. EP-B-0 780 513.
- Unter initialer Nassgefügefestigkeit (engl.: initial wet web strength) wird die Festigkeit
eines nassen Papiers verstanden, das niemals getrocknet wurde. Es handelt sich hier-
bei um die Festigkeit eines nassen Papiers, wie es bei der Papierherstellung nach
30 Durchlaufen der Sieb- und Pressenpartie der Papiermaschine vorliegt.
- In der Pressenpartie wird das feuchte Faservlies von einem Abnahmesauger (Saug-
walze oder statisches Unterdruckelement) auf den Pressfilz abgegautscht. Die Aufgabe
des Pressfilzes ist der Transport der Faserstoffbahn durch Pressnips verschiedener
35 Modifikationen. Der Trockengehalt der Bahn beträgt je nach Auslegung der Pressen-
partie und der Zusammensetzung des Papierstoffes bis zu maximal 55 %. Dabei steigt
der Trockengehalt mit dem in der Presse auf die durchlaufende Papierbahn ausgeüb-
ten Druck. Druck und damit der Trockengehalt der Papierbahn kann in vielen Papier-
maschinen über einen relativ großen Bereich variiert werden.
- 40 Es ist bekannt, dass die initiale Nassgefügefestigkeit dadurch gesteigert werden kann,
dass der Feststoffgehalt des Papiers an der Stelle zwischen Press- und Trockenpartie
im Herstellprozess erhöht wird. Es besteht auch die Möglichkeit, den Feststoffgehalt an

dieser Stelle des Prozesses durch Additive zur Steigerung der Entwässerung zu verbessern. Dieser Möglichkeit sind aber Grenzen gesetzt.

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

10 Die ältere Anmeldung WO 2012/175392 lehrt die Verwendung von amphoteren Copolymeren auf Basis von Acrylamid, die erhältlich sind durch Copolymerisation von Acrylamid mit anionischen Comonomeren als Papierstoffadditiv zur Erhöhung der initialen Nassgefügefestigkeit von Papier. Die Behandlung erfolgt im Dickstoff im Papierherstellungsprozess. Außerdem muss die Pressenpartie der Papiermaschine so eingestellt
15 sein, dass der Trockengehalt der nassen Papierbahn nach Verlassen der Pressenpartie einen von der Stoffzusammensetzung abhängenden Minimalwert übersteigt.

Weiterhin ist beispielsweise der Einsatz von Polymeren, die durch den Hofmannabbau eines Acrylamid- und/oder Methacrylamid-haltigen Polymers erhalten werden, zur Verfestigung bekannt.
20

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

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton gefunden umfassend das Entwässern eines füllstoffhaltigen Papierstoffes, der wenigstens ein wasserlösliches Polymer enthält, unter Blattbildung in der Siebpartie und anschließend Pressen des Papiers in der Pressenpartie, wobei man zu einem Papierstoff
30 mit einer Faserstoffkonzentration im Bereich von 20 bis 40 g/l das wenigstens eine wasserlösliche Polymer dosiert, anschließend den Papierstoff auf eine Faserstoffkonzentration im Bereich von 5 bis 15 g/l verdünnt, den verdünnten Papierstoff unter Bildung eines Blattes entwässert und das Blatt in der Pressenpartie auf einen Feststoffgehalt $G(x)$ Gew.-% oder größer presst und sich $G(x)$ berechnet nach
35

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

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

wobei das wasserlösliche Polymer durch den Hofmannabbau eines Acrylamid- und/oder Methacrylamid-haltigen Polymers und gegebenenfalls einer anschließenden Nachvernetzung erhältlich ist.

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton umfassend das Entwässern eines füllstoffhaltigen Papierstoffes, der wenigstens ein wasserlösliches Polymer enthält, unter Blattbildung in der Siebpartie und anschließendes Pressen des Papiers in der Presspartie, wobei man zu einem Papierstoff bei einer Faserstoffkonzentration im Bereich von 20 bis 40 g/l das wenigstens
10 eine wasserlösliche Polymer dosiert, anschließend den Papierstoff auf eine Faserstoffkonzentration im Bereich von 5 bis 15 g/l verdünnt, den verdünnten Papierstoff unter Bildung eines Blattes entwässert und das Blatt in der Pressenpartie auf einen Feststoffgehalt von ≥ 48 Gew.-%, bevorzugt von 49 - 53 Gew.-% presst, wobei das wasserlösliche Polymer durch den Hofmannabbau eines Acrylamid- und/oder Methacrylamid-
15 haltigen Polymers und gegebenenfalls einer anschließenden Nachvernetzung erhältlich ist.

Unter Papierstoff, wird nachfolgend eine Mischung aus Wasser und Faserstoff verstanden, der je nach Stufe in Herstellungsprozess des Papiers, der Pappe oder des
20 Kartons zusätzlich das wasserlösliche Polymer, Füllstoff und gegebenenfalls Papierhilfsmittel enthält.

Unter Trockengehalt des Papiers versteht man den Feststoffgehalt von Papier, Pappe, Karton und Faserstoff mit dem Wärmeschränkverfahren, wie er gemäß DIN EN ISO
25 638 DE bestimmt wird.

Im Rahmen dieser Anmeldung wird der Begriff Pigment gleichbedeutend mit dem Begriff Füllstoff gebraucht, da bei der Herstellung von Papier die Pigmente als Füllstoffe eingesetzt werden. Unter Füllstoff ist dabei, wie in der Papierherstellung üblich, anorganisches Pigment zu verstehen.
30

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

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Verfahren zur Herstellung von Papier bevorzugt, dessen Füllstoffgehalt 20 bis 30 Gew.-% beträgt. Derartige Papiere sind beispielsweise holzfreie Papiere.
40

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

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

5

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

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

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

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

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

25

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

30

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

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

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

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

Erfindungsgemäß können als Faserstoff native und/oder zurückgewonnene Fasern eingesetzt werden. Verwendung finden können alle in der Papierindustrie üblicherweise eingesetzte Fasern aus Nadel- und Laubhölzern z.B. Holzstoff, gebleichter und ungebleichter Zellstoff sowie Faserstoffe aus allen Einjahrespflanzen. Zu Holzstoff gehören beispielsweise Holzschliff, thermomechanischer Stoff (TMP), chemothermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochausbeute-Zellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP). Als Zellstoff kommen beispielsweise Sulfat-, Sulfite- und Natronzellstoffe in Betracht. Vorzugsweise verwendet man ungebleichten Zellstoff, der auch als ungebleichter Kraftzellstoff bezeichnet wird. Geeignete Einjahrespflanzen zur Herstellung von Faserstoffen sind beispielsweise Reis, Weizen, Zuckerrohr und Kenaf. Zur Herstellung der Pulpen kann auch Altpapier verwendet werden, das entweder allein oder in Mischung mit anderen Faserstoffen eingesetzt wird. Das Altpapier kann beispielsweise aus einem Deinking-Prozess stammen. Es ist aber nicht erforderlich, dass das einzusetzende Altpapier einem solchen Prozess unterworfen wird. Weiterhin kann man auch von Fasermischungen aus einem Primärstoff und zurückgeführtem gestrichenem Ausschuss ausgehen.

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

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

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

5 Typische Aufwandmengen sind beispielsweise 0,5 bis 50 kg, vorzugsweise 0,6 bis 10 kg mindestens eines wasserlöslichen Polymers, pro Tonne eines trockenen Faserstoffs. Besonders bevorzugt beträgt die eingesetzten Mengen an wasserlöslichem Polymer 0,6 bis 3 kg Polymer (fest), bezogen pro Tonne trockenen Faserstoff.

10 Die Einwirkzeit des wasserlöslichen Polymers auf einen reinen Faserstoff bzw. Papierstoff nach der Dosierung bis zur Blattbildung beträgt beispielsweise 0,5 Sekunden bis 2 Stunden, bevorzugt 1,0 Sekunden bis 15 Minuten, besonders bevorzugt 2 bis 20 Sekunden.

15 Zusätzlich zu dem wasserlöslichen Polymer wird dem Faserstoff anorganisches Pigment als Füllstoff zugesetzt. Als anorganische Pigmente kommen alle üblicherweise in der Papierindustrie einsetzbaren Pigmente auf Basis von Metalloxiden, Silikaten und/oder Carbonaten in Frage insbesondere von Pigmenten aus der Gruppe bestehend aus Calciumcarbonat, das in Form von gemahlenen (GCC) Kalk, Kreide, Marmor oder präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) eingesetzt werden kann, Talkum, Kaolin, 20 Bentonit, Satinweiß, Calciumsulfat, Bariumsulfat und Titandioxid. Man kann auch Mischungen aus zwei oder mehreren Pigmenten einsetzen.

Erfindungsgemäß werden anorganische Pigmente mit einer mittleren Teilchengröße (Volumen-Mittel) $\leq 10 \mu\text{m}$, bevorzugt von 0,3 bis 5 μm , insbesondere von 0,5 bis 2 25 μm eingesetzt. Die Bestimmung der mittleren Teilchengröße (Volumen-Mittel) der anorganischen Pigmente sowie der Teilchen der Pulverzusammensetzung erfolgt im Rahmen dieser Schrift generell nach der Methode der quasielastischen Lichtstreuung (DIN-ISO 13320-1) beispielsweise mit einem Mastersizer 2000 der Fa. Malvern Instruments Ltd..

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

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

40 Zusätzlich zu dem wasserlöslichen Polymer können dem Papierstoff, in der Regel bei einer Faserstoffkonzentration von 5 bis 15 g/l, gegebenenfalls übliche Papierhilfsmittel beigemischt werden. Konventionelle Papierhilfsmittel sind beispielsweise Leimungsmittel, Nassfestmittel, kationische oder anionische Retentionsmittel auf Basis syntheti-

scher Polymere sowie duale Systeme, Entwässerungsmittel, andere Trockenverfestiger, optische Aufheller, Entschäumer, Biozide und Papierfarbstoffe. Diese konventionellen Papieradditive können in den üblichen Mengen eingesetzt werden.

- 5 Als Leimungsmittel sind Alkylketendimere (AKD), Alkenylbernsteinsäureanhydride (ASA) und Harzleim zu nennen.

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

- Unter Trockenverfestiger sind synthetische Trockenverfestiger wie Polyvinylamin, Po-
lyethylenimin, glyoxyliertes Polyacrylamid (PAM), amphotere Polyacrylamide oder na-
20 türliche Trockenverfestiger wie Stärke zu verstehen.

- In der Papiermaschine werden diese Trockengehalte bei dem Durchlaufen der Pres-
senpartie eingestellt. In der Pressenpartie wird das feuchte Faservlies von einem Ab-
nahmesauger (Saugwalze oder statisches Unterdruckelement) auf den Pressfilz abge-
25 gautscht. Die Aufgabe des Pressfilzes ist der Transport der Faserstoffbahn durch
Pressnips verschiedener Modifikationen. Der Trockengehalt der Bahn beträgt, je nach
Auslegung der Pressenpartie und der Zusammensetzung des Papierstoffes, bis zu
maximal 55 %. Dabei steigt der Trockengehalt mit dem in der Presse auf die durchlau-
fende Papierbahn ausgeübten Druck. Druck und damit der Trockengehalt der Papier-
30 bahn kann in vielen Papiermaschinen über einen relativ großen Bereich variiert wer-
den.

- Das erfindungsgemäß eingesetzte wasserlösliche Polymer ist erhältlich durch den
Hofmannabbau eines Acrylamid- und/oder Methacrylamid-haltigen Polymers und ge-
35 gebenenfalls einer anschließenden Nachvernetzung.

Präpolymer

- Diese Acrylamid- und/oder Methacrylamid-haltigen Polymere, nachfolgend auch als
40 Präpolymere bezeichnet, sind erhältlich durch radikalische Copolymerisation einer Mo-
nomermischung umfassend Acrylamid und/oder Methacrylamid.

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

5

Bevorzugt hat die Monomermischung die folgende Zusammensetzung umfassend:

- a) Acrylamid und/oder Methacrylamid (Monomere a)
- 10 b) gegebenenfalls ein oder mehrere monoethylenisch ungesättigte Monomer, deren korrespondierende Struktureinheit im Polymer unter den Reaktionsbedingungen des Hofmann-Abbaus stabil ist, und/oder DADMAC (Diallyldimethylammoniumchlorid) (Monomere b),
- 15 (c) gegebenenfalls einer oder mehrerer Verbindungen mit zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten Resten, und deren korrespondierende Struktureinheiten im Polymer unter den Reaktionsbedingungen des Hofmann-Abbaus stabil sind, wobei DADMAC nicht umfasst ist (Monomere c).
- 20 Monoethylenisch ungesättigte Monomere, deren korrespondierende Struktureinheiten im Polymer unter den Reaktionsbedingungen des Hofmann-Abbaus stabil sind, sind beispielsweise Nitrile von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie Acrylnitril und Methacrylnitril, Amide α,β -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, N-Vinyllactamen, stickstoffhaltigen
- 25 Heterocyclen, Vinylaromaten, C₂-C₈-Monoolefinen, α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren sowie deren Salze, Anhydride von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren sowie deren Salze, ethylenisch ungesättigte Phosphonsäuren sowie deren Salze.
- 30 Beispiele für Vertreter dieser Gruppe (b) sind z.B. N-Methyl(meth)acrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, n-Propyl(meth)acrylamid, N-(n-Butyl)(meth)acrylamid, tert.-Butyl(meth)acrylamid, n-Octyl(meth)acrylamid, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylamid, Ethylhexyl(meth)acrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Methyl-N-
- 35 Vinylacetamid und Mischungen davon. Weiterhin sind als Monomere (b) geeignet N-[2-(Dimethylamino)ethyl]acrylamid, N-[2-(Dimethylamino)ethyl]methacrylamid, N-[3-(Dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(Dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-[4-(Dimethylamino)butyl]acrylamid, N-[4-(Dimethylamino)butyl]methacrylamid, N-[2-(Diethylamino)ethyl]acrylamid, N-[2-(Diethylamino)ethyl]methacrylamid und Mischungen davon geeignet.
- 40

Geeignete Monomere (b) sind weiterhin N-Vinyllactame und deren Derivate, die z.B. einen oder mehrere C₁-C₆-Alkylsubstituenten (wie oben definiert) aufweisen können.

Dazu zählen N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-5-methyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-5-ethyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-6-methyl-2-piperidon, N-Vinyl-6-ethyl-2-piperidon, N-Vinyl-7-methyl-2-caprolactam, N-Vinyl-7-ethyl-2-caprolactam und deren Mischungen.

5

Weiterhin sind als Monomere (b) N-Vinylimidazole und Alkylvinylimidazole geeignet, insbesondere Methylvinylimidazole wie beispielsweise 1-Vinyl-2-methylimidazol, 3-Vinylimidazol-N-oxid, 2- und 4-Vinylpyridin-N-oxide sowie betainische Derivate und Quaternisierungsprodukte dieser Monomere.

10

Weiterhin geeignet ist Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC).

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

15

Weiterhin geeignet sind Monomere, die mindestens eine Säurefunktion tragen d.h. mindestens einer Sulfonsäuregruppe, Phosphonsäuregruppe oder Carbonsäuregruppe. Geeignet sind weiterhin die Salze der zuvor genannten Verbindungen. Beispielfhaft können genannt werden:

20

Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylenphosphonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}$, Vinylphosphonsäuremonomethylester, Allylphosphonsäure, Allylphosphonsäuremonomethylester, Acrylamidomethylpropylphosphonsäure.

25

Ebenfalls geeignet sind 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.

35

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

40

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

Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Magnesiumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumhydroxid, Calciumoxid, Triethanolamin, Ethanolamin und Morpholin.

- 5 Die Monomeren dieser Gruppe (b) können allein oder in Mischung eingesetzt werden.

- Bevorzugte monoethylenisch ungesättigte Monomere, deren korrespondierende Struktureinheiten im Polymer Reaktionsbedingungen des Hofmann-Abbaus stabil sind, sind beispielsweise Nitrile von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie Acrylnitril und Methacrylnitril, Amide α,β -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, N-Vinylactamen und DADMAC.
- 10

- Die Präpolymere enthalten bevorzugt mindestens 5 Mol-%, bevorzugt mindestens 10 Mol-% sowie bevorzugt höchstens 90 Mol-%, vorzugsweise höchstens 70 Mol-% und in besonders bevorzugter Form höchstens 50 Mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Monomere, dessen korrespondierende Struktureinheit im Polymer unter den Reaktionsbedingungen des Hofmann-Abbaus stabil ist, (Monomere b) einpolymerisiert, bezogen auf die Gesamtmolzahl der Monomere (a und b).
- 15

- Daneben können die Präpolymere in Mengen bis 5 Gew.-%, bevorzugt bis zu 3 Gew.-%, insbesondere bis zu 1 Gew.-% ganz besonderes bevorzugt bis zu 1 Gew.-% und mindestens 0,0001 Gew.-%, insbesondere mindestens 0,001 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere a und b, Verbindungen mit zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten Resten, deren korrespondierende Struktureinheiten im Polymer unter den Reaktionsbedingungen des Hofmann-Abbaus stabil sind, in einpolymerisierter Form enthalten, wobei DADMAC nicht umfasst ist (Monomere c).
- 20
- 25

- Eine derartige Modifizierung der Präpolymere durch Copolymerisieren von Verbindungen mit zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten Resten, deren korrespondierende Struktureinheiten im Polymer unter den Reaktionsbedingungen des Hofmann-Abbaus stabil sind, wird beispielsweise mit Methylenbisacrylamide, Triallylamin, Tetraallyl ammoniumchlorid oder N,N'-Divinylpropylenharnstoff erreicht.
- 30

- Besonders bevorzugt hat die zur Herstellung des Präpolymers eingesetzte Monomermischung die folgende Zusammensetzung:
- 35

- | | |
|-------------------|--|
| 30 bis 95 Mol-% | Acrylamid und/oder Methacrylamid (Monomere a) und |
| 40 5 bis 70 Mol-% | eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Monomere, dessen korrespondierende Struktureinheit im Polymer unter den Reaktionsbedingungen des Hofmann-Abbaus stabil ist, und/oder Diallyldimethylammoniumchlorid (Monomere b) |

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

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

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

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

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

- | | | |
|----|-----------------|--|
| 25 | 60 bis 80 Mol-% | Acrylamid und/oder Methacrylamid (Monomer a) |
| | 20 bis 40 Mol-% | Diallyldimethylammoniumchlorid (Monomer b) |
- 30 sowie gegebenenfalls 0,001 bis 0,1 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge Monomer a und Monomer b einer oder mehrerer Verbindungen ausgewählt unter Methylenbisacrylamide, Triallylamin, Tetraallylammoniumchlorid, N,N'-Divinylpropylenharnstoff.

35 Die Herstellung der Präpolymere kann durch Lösungs-, Fällungs-, Suspensions-, Gel- oder Emulsionspolymerisation erfolgen. Bevorzugt ist die Lösungspolymerisation in wässrigen Medien. Geeignete wässrige Medien sind Wasser und Gemische aus Wasser und mindestens einem wassermischbaren Lösungsmittel, z.B. einem Alkohol, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol etc..

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

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

- 5 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, 10 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, 15 tert.-Butylhydroperoxid, Azo-bis-isobutyronitril, Azo-bis-(2-amidonopropan)dihydrochlorid oder 2-2'-Azo-bis-(2-methyl-butyronitril). Geeignet sind auch Initiatormischungen oder Redox-Initiator-Systeme, wie z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfonat, H_2O_2 /CuI.

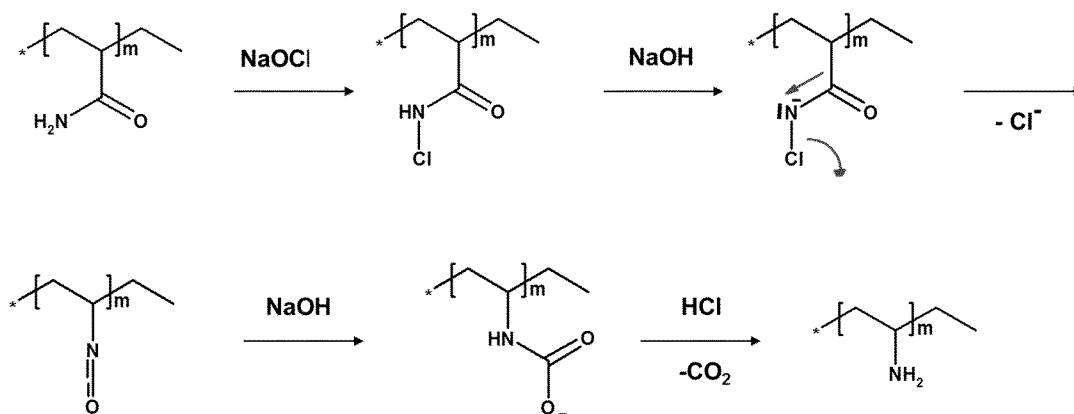
20 Zur Einstellung des Molekulargewichts kann die Polymerisation in Gegenwart wenigstens eines Reglers erfolgen. Als Regler können die üblichen, dem Fachmann bekannten Verbindungen, wie z. B. Schwefelverbindungen, z. B. Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglycolat, Thioglycolsäure, Natriumhypophosphit, Ameisensäure oder 25 Dodecylmercaptan sowie Tribromchlormethan oder andere Verbindungen, die regelnd auf das Molekulargewicht der erhaltenen Polymerisate wirken, eingesetzt werden.

Die Molmasse des wasserlöslichen Präpolymers beträgt beispielsweise mindestens 50 000, vorzugsweise mindestens 100 000 Dalton und insbesondere mindestens 30 500 000 Dalton. Die Molmassen der Präpolymer betragen dann z.B. 50 000 bis 10 Millionen, vorzugsweise 100 000 bis 5 Millionen (z.B. bestimmt durch Lichtstreuung). Dieser Molmassenbereich entspricht beispielsweise K-Werten von 50 bis 300, vorzugsweise 70 bis 250 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5%iger wässriger Kochsalzlösung bei 25 °C und einer Polymerkonzentration von 0,1 Gew.-%).

35

Hofmann-Abbau

Unter dem Hofmann-Abbau (auch als Hofmann-Umlagerung bezeichnet) versteht der Fachmann den Abbau von primären Säureamiden zu Aminen unter Verlust eines Kohlenstoff-Atoms (Römpp Online, Version 3.12). Beim Hofmann Abbau werden die Amid- 40 Gruppen der Präpolymer unter alkalischen Bedingungen mit Hypohalogenite umgesetzt und anschließend die gebildeten Carbamate durch Ansäuern decarboxyliert unter Erhalt von Aminogruppen.



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

- Der Hofmann Abbau erfolgt vorzugsweise in wässriger Lösung. Pro Moläquivalent Amidgruppe werden 0,1 bis 2,0, vorzugsweise 0,8 bis 1,1, besonders bevorzugt 1,0 Moläquivalente Hypohalogenit eingesetzt. Die starke Base wird in Mengen von 1,0 bis 4,0 Moläquivalente pro Moläquivalent Amid-Gruppe eingesetzt, bevorzugt 1,5 bis 3,0 Moläquivalent, besonders bevorzugt 2,0 bis 2,5 Moläquivalente.
- Als Hypohalogenite werden beispielsweise Natriumhypochlorit (NaOCl) und Natriumhypobromit (NaOBr) angewendet, wobei NaOCl bevorzugt ist. Als starke Base finden Alkalihydroxyde, Erdalkalihydroxyde und Erdalkalioxyde Verwendung.

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

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

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

Nachvernetzung

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

Als Vernetzer kommen z.B. multifunktionelle Epoxide wie Bisglycidylether von Oligo- oder Polyethylenoxiden oder anderen multifunktionellen Alkoholen wie Glycerin oder Zuckern, multifunktionelle Carbonsäureester, multifunktionelle Isocyanate, multifunktionelle Acrylsäure- oder Methacrylsäureester, multifunktionelle Acrylsäure – oder Methacrylsäureamide, Epichlorhydrin, multifunktionelle Säurehalogenide, multifunktionelle Nitrile, α , ω -Chlorhydrinether von Oligo- oder Polyethylenoxiden oder von anderen multifunktionellen Alkoholen wie Glycerin oder Zuckern, Divinylsulfon, Maleinsäureanhydrid oder ω -Halogencarbonsäurechloride, multifunktionelle Halogenalkane insbesondere α,ω -Dichloralkane und Carbonate wie Ethylencarbonat oder Propylencarbonat in Betracht. Weitere Vernetzer sind in WO-A-97/25367, Seiten 8 bis 16 beschrieben.

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

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

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

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

Beispiele

Die Herstellung der Polymere erfolgt in den drei aufeinanderfolgenden Schritten:

- a) Herstellung des Präpolymers
- b) Hofmann Abbau des Präpolymers

und gegebenenfalls einer Nachvernetzung.

Herstellung von Polymer I

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

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

- 15 Zulauf 1: Mischung aus 253,0 g einer 50 gew.-%igen Acrylamidlösung, 60,0 g destilliertem Wasser und 0,9 g Natriumhydroxid

Zulauf 2: 100g einer 0,6% gew.-%igen wässrigen Bisulfitlösung

- 20 Zulauf 3: 100g einer 0,88 gew.-%igen wässrigen Natriumpersulfatlösung

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

Es wurde eine klare, viskose Präpolymerlösung mit einem Festgehalt von 25,6 Gew.-% und einer Viskosität von 50 000 mPas (Brookfield LV-Viskosität, Spindel 4, 6 UPM, RT) erhalten.
30

- b) Hofmann Abbau des Präpolymers

35 250,0 g des nach a) erhaltenen Präpolymers I wurden in einem Dreihalskolben mit Innenthermometer und Blattrührer vorgelegt und unter ständigem Rühren mit Hilfe einer Eis/Kochsalzmischung auf 8°C abgekühlt.

Es wurde der folgende Zulauf hergestellt: Es wurden 234,5 g einer 14,1 gew.-%igen wässrigen NaOCl-Lösung und 20,5 g destilliertes Wasser in einem Becherglas vorgelegt, und mittels eines Eisbades auf 5°C abgekühlt. Unter ständigem Rühren wurden langsam 71,1 g einer 50 gew.-%igen Natronlauge so zugetropft, dass die Temperatur unterhalb 10°C gehalten werden konnte.
40

Dieser Zulauf wurde aus einem gekühlten Tropftrichter ($<10^{\circ}\text{C}$) in 80 Minuten so zu der gekühlten Präpolymervorlage getropft, dass die Temperatur während der Zugabe im Bereich $8-10^{\circ}\text{C}$ gehalten wurde. Anschließend wurde die Reaktionsmischung innerhalb von 10 Minuten auf 20°C erwärmt und 30 Minuten bei 20°C gehalten. Anschließend wurden 558,1 g dieser Mischung unter ständigem Rühren zu 135 g 37%iger Salzsäure getropft, wobei eine starke Gasentwicklung zu beobachten war. Abschließend wurde der pH der erhaltenen Lösung mit 10,0 g 25 gew.-%iger Natronlauge auf pH 3,5 eingestellt.

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

Herstellung von Polymer II (nachvernetzt)

- 15 309,8 g des Polymers I wurden in einem 500 ml Dreihalskolben mit Blattrührer vorgelegt und durch Zugabe von 6,8 g einer 50 gew.-%igen Natronlauge auf pH 8,5 eingestellt. Anschließend wurde die Mischung auf 45°C erwärmt und 0,29 g Grillbond G 1701 (Firma EMS) zugegeben. Nach 30 minutigem Rühren bei 45°C wurde die Temperatur auf 55°C erhöht und der Ansatz 2 Stunden bei 55°C erhalten. Innerhalb dieser
- 20 Zeit war ein Anstieg der Viskosität zu beobachten. Nach Ablauf der 2 Stunden, wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und der pH-Wert durch die Zugabe von 8,0 g 37%iger Salzsäure auf pH 3,0 eingestellt.

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

Herstellung von Polymer III

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

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

- 40 Es wurden folgende Zuläufe bereitgestellt:

Zulauf 1: 0,5 g Triallylamin wurde in 160,0 g destilliertem Wasser unter Zugabe von 0,75 g 75 gew.-%ige Phosphorsäure gelöst. Anschließend wurden 253,0 g

einer 50 gew.-%igen Acrylamidlösung zugegeben und der pH mittels 0,4 g 25 gew.-%iger Natronlauge auf 4,0 eingestellt.

5 Zulauf 2: 120 g einer 0,6 gew.-%igen wässrigen Bisulfitlösung

Zulauf 3: 120,6 g einer 0,88 gew.-%igen wässrigen Natriumpersulfatlösung

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

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

b) Hofmann Abbau des Präpolymers III

20 250,0 g des nach a) Präpolymers III wurden in einem Dreihalskolben mit Blattrührer und Innenthermometer vorgelegt und unter ständigem Rühren mit Hilfe einer Eis/Kochsalzmischung auf 8°C abgekühlt.

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

30 Dieser Zulauf wurde aus einem gekühlten Tropftrichter (<10°C) in 80 min so zu der Vorlage getropft, dass die Temperatur während der Zugabe im Bereich 8-10°C gehalten werden konnte. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in 10 min auf 20°C erwärmt und 60 min bei 20°C gehalten. Anschließend wurden 566,2 g dieser Mischung unter ständigem Rühren zu 135 g 37%iger Salzsäure getropft, wobei eine starke Gasentwicklung zu beobachten war. Abschließend wurde der pH-Wert der erhaltenen Lösung mit 12,2 g 25 gew.-%iger Natronlauge auf pH 3,5 eingestellt.

35 Erhalten wurde eine klare, leicht viskose Lösung des Polymers III mit einem Polymergehalt von 8,6 Gew.-% und einer Viskosität von 23 mPas (Brookfield LV-Viskosität, Spindel 1, 60 UPM, RT).

40 Polymer IV (nachvernetzt)

301,8 g des Polymers III wurden in einem 500 ml Dreihalskolben mit Blattrührer vorgelegt und durch Zugabe von 6,2 g einer 50 gew.-%igen Natronlauge auf pH 8,5 eingestellt. Anschließend wurde die Mischung auf 45 °C erwärmt und 0,43 g Grillbond G

- 1701 (Firma EMS) zugegeben. Nach 30 minutigem Rühren bei 45°C wurde die Temperatur auf 55°C erhöht und der Ansatz 3 Stunden bei 55°C erhalten. Innerhalb dieser Zeit war ein Anstieg der Viskosität zu beobachten. Nach Ablauf der 3 Stunden, wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und der pH-Wert durch die Zugabe von 7,4 g 37%iger Salzsäure auf 3,0 eingestellt.
- Erhalten wurde eine klare, leicht viskose Lösung des Polymers IV mit einem Polymergehalt von 8,2%, einer Viskosität von 419 mPas (Brookfield LV-Viskosität, Spindel 2, 60 UPM, RT)
- 10 Herstellung von Polymer V
- a) Herstellung des Präpolymers V (70 mol% Acrylamid und 30 mol% DADMAC, Triallylamin als Monomer c)
- 15 In einer 2 l Glasapparatur mit Ankerrührer, Rückflusskühler, Innenthermometer und Stickstoffeinleitungsrohr wurden 155,8 g destilliertes Wasser, 189,6 g einer 65 gew.-%igen wässrigen Lösung von DADMAC und 1,0 g 75 gew.-%ige Phosphorsäure vorgelegt. Durch Zugabe von 0,4 g NaOH wurde der pH auf 3 eingestellt. Durch Einleiten von Stickstoff wurde die Vorlage von Sauerstoff befreit, während sie auf die Polymerisationstemperatur von 75°C erwärmt wurde. Gleichzeitig wurden folgende Zuläufe hergestellt:
- 20
- Zulauf 1: 0,25 g Triallylamin wurden in 160,0 g destilliertes Wasser unter Zugabe von 0,75 g 75 gew.-%ige Phosphorsäure gelöst. Anschließend wurden 253,0 g einer 50 gew.-%igen Acrylamidlösung zugegeben und der pH mittels 0,6 g 25 gew.-%iger Natronlauge auf 4,0 eingestellt.
- 25
- Zulauf 2: 120 g einer 0,6 gew.-%igen wässrigen Bisulfitlösung
- 30 Zulauf 3: 120,6 g einer 0,88 gew.-%igen wässrigen Natriumpersulfatlösung
- Die 3 Zuläufe wurden synchron gestartet. Zulauf 1 wurde in 3 Stunden zugegeben während die Zuläufe 2 und 3 in 6 Stunden zugefahren wurden. Nach Ende von Zulauf 2 wurde die Temperatur auf 85°C erhöht. Nach Ende der Zuläufe 2 und 3 wurde der Ansatz für eine weitere Stunde bei 85°C gehalten und anschließend abgekühlt.
- 35 Erhalten wurde eine klare, viskose Präpolymerlösung mit einem Festgehalt von 25,5% und einer Viskosität von 12 400 mPas (Brookfield LV-Viskosität, Spindel 4, 6 UPM, RT).
- 40 b) Hofmann Abbau des Präpolymers

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

Gleichzeitig wurde der folgende Zulauf hergestellt:

- 5 Es wurden 234,5 einer 14,1 gew.-%igen wässrigen NaOCl-Lösung und 20,5 g destilliertes Wasser in einem Becherglas vorgelegt, und mittels eines Eisbades auf 5°C abgekühlt. Unter ständigem Rühren wurden langsam 71,1g einer 50 gew.-%igen NaOH-Lösung so zugetropft, so dass die Temperatur <10°C gehalten werden konnte.
- 10 Dieser Zulauf wurde aus einem gekühlten Tropftrichter (<10°C) in 80 min so zu der Vorlage getropft, dass die Temperatur während der Zugabe im Bereich 8-10°C gehalten werden konnte. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in 10 min auf 20°C erwärmt und 60 min bei 20°C gehalten. Anschließend wurden 566,2 g dieser Mischung unter ständigem Rühren zu 135 g 37%iger Salzsäure getropft, wobei eine starke Gasentwicklung zu beobachten war. Abschließend wurde der pH der erhaltenen Lösung mit 16,0 g 25 gew.-%iger Natronlauge auf pH 3,5 eingestellt.
- 15 Erhalten wurde eine klare, leicht viskose Lösung des Polymers V mit einem Polymergehalt von 8,5%, einer Viskosität von 22 mPas (Brookfield LV-Viskosität, Spindel 1, 60 UPM, RT).
- 20 Polymer VI (nachvernetzt)
314,4 g des des Polymers V wurden in einem 500 ml Dreihalskolben mit Blattrührer vorgelegt und durch Zugabe von 6,4 g einer 50 gew.-%igen Natronlauge auf pH 8,5 eingestellt. Anschließend wurde die Mischung auf 45 °C erwärmt und 0,44 g Grillbond
- 25 G 1701 (Firma EMS) zugegeben. Nach 30 minutigem Rühren bei 45°C wurde die Temperatur auf 55°C erhöht und der Ansatz 3 Stunden bei 55°C erhalten. Innerhalb dieser Zeit war ein Anstieg der Viskosität zu beobachten. Nach Ablauf der 3 Stunden, wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und der pH durch die Zugabe von 7,6 g 37%iger Salzsäure auf 3,0 eingestellt.
- 30 Erhalten wurde eine klare, leicht viskose Lösung des Polymer VI mit einem Polymergehalt von 8,1%, einer Viskosität von 190 mPas (Brookfield LV-Viskosität, Spindel 2, 60 UPM, RT).
- 35 Polymer VII (85 mol% Acrylamid und 15 mol% Acrylsäure)
Entsprechend JP63042998 (s. Tabelle auf Seite 624) wurde das Hofmann-Produkt C-4 nachgestellt.
- 40 Polymer VIII (nicht erfindungsgemäß) (Vergleichsbeispiel entspricht Polymer I aus der EP Anmelde Nr. 11170740.2)

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

- 5 Zulauf 1: In einem Becherglas wurden die folgenden Komponenten vermischt:
 250 g deionisiertes Wasser
 95,6 g 50 gew.-%ige, wässrige Acrylamidlösung
 121,9 g 80 gew.-%ige, wässrige Lösung von Acryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid
10 148,1 g 32 gew.-%ige, wässrige Natriumacrylat-Lösung
 0,2 g 1 gew.-%ige, wässrige Lösung von Diethylentriaminpentaessigsäure
 Durch die Zugabe von ca. 32 g einer 37%igen Salzsäure wurde der pH auf 4,1 eingestellt

- 15 Zulauf 2: 60,0 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropane)-dihydrochlorid

- Zulauf 3: 16,5 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropane)-dihydrochlorid

20

- Die Vorlage wurde auf 63°C erwärmt und der Druck mittels einer Wasserstrahlpumpe so weit abgesenkt, dass das Wasser gerade zu sieden begann. Die Zulaufe 1 und 2 wurden gleichzeitig gestartet, der Zulauf 1 in 2 Stunden und der Zulauf 2 in 3 Stunden bei konstanter Innentemperatur zur Vorlage gegeben. Nach Ende von Zulauf 2 wurde
25 die Reaktion eine weitere Stunde bei 63°C gehalten, anschließend wurde auf 72°C aufgeheizt und entsprechend das Vakuum reduziert. Die Reaktionsmischung wurde weitere 2 Stunden bei 72°C gehalten, dann wurde Zulauf 3 auf einmal zugegeben und weitere 2 Stunden bei 72°C nachpolymerisiert. Anschließend wurde das Vakuum aufgehoben, der Ansatz mit 500 g deionisiertem Wasser verdünnt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Während der gesamten Polymerisation wurden 208g Wasser abdestilliert.
30

- Erhalten wurde eine klare, farblose, viskose Lösung des Polymers VIII mit der Zusammensetzung von 40 mol% Acrylamid, 30 mol% Acryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid und 30 mol% Natriumacrylat.
35

Feststoffgehalt: 14,5 Gew.-%

- 40 Viskosität: 10 600 mPas (Brookfield, Spindel 7, 50Upm, Raumtemperatur)

 K-Wert 120 (0,1%ige Lösung des Polymers in einer 5 gew.-%igen wässrigen Kochsalzlösung)

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

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

10 Zulauf 1: In einem Becherglas wurden die folgenden Komponenten vermischt:
250 g deionisiertes Wasser
119,5 g 50 gew.-%ige, wässrige Acrylamidlösung
113,8 g 80 gew.-%ige, wässrige Lösung von Acryloyloxyethyltrimethyl-
ammoniumchlorid
108,6 g 32 gew.-%ige, wässrige Natriumacrylat-Lösung
0,2 g 1 gew.-%ige, wässrige Lösung von Diethylentriaminpentaessigsäure
15 Durch die Zugabe von ca. 38 g einer 37%igen Salzsäure wurde der pH auf 4,1 eingestellt

20 Zulauf 2: 63,5 g einer 1%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropane)-dihydrochlorid

Zulauf 3: 17,0 g einer 1%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropane)-dihydrochlorid

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

35 Erhalten wurde eine klare, farblose, viskose Lösung des Polymers IX mit der Zusammensetzung von 50 mol% Acrylamid, 28 mol% Acryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid und 22 mol% Natriumacrylat.

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

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

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

- 10 Zulauf 1: In einem Becherglas wurden die folgenden Komponenten vermischt:
250 g deionisiertes Wasser
71,7 g 50 gew.-%ige, wässrige Acrylamidlösung
130,1 g 80 gew.-%ige, wässrige Lösung von Acryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid
187,8 g 32 gew.-%ige, wässrige Natriumacrylat-Lösung
15 0,2 g 1 gew.-%ige, wässrige Lösung von Diethylentriaminpentaessigsäure
Durch die Zugabe von ca. 34 g einer 37%igen Salzsäure wurde der pH auf 4.1 eingestellt

- 20 Zulauf 2: 60,3 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropane)-dihydrochlorid

- Zulauf 3: 16,0 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropane)-dihydrochlorid

- 25 Die Vorlage wurde auf 63°C erwärmt und der Druck mittels einer Wasserstrahlpumpe so weit abgesenkt, dass das Wasser gerade zu sieden begann. Die Zulaufe 1 und 2 wurden gleichzeitig gestartet, der Zulauf 1 in 2 Stunden und der Zulauf 2 in 3 Stunden bei konstanter Innentemperatur zur Vorlage gegeben. Nach Ende von Zulauf 2 wurde die Reaktion eine weitere Stunde bei 63°C gehalten, anschließend wurde auf 72°C
30 aufgeheizt und entsprechend das Vakuum reduziert. Die Reaktionsmischung wurde weitere 2 Stunden bei 72°C gehalten, dann wurde Zulauf 3 auf einmal zugegeben und weitere 2 Stunden bei 72°C nachpolymerisiert. Anschließend wurde das Vakuum aufgehoben, der Ansatz mit 500 g deionisiertem Wasser verdünnt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Während der gesamten Polymerisation wurden 200g Wasser abdestilliert.
35

- Erhalten wurde eine klare, farblose, viskose Lösung des Polymers X mit der Zusammensetzung von 30 mol% Acrylamid, 32 mol% Acryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid und 38 mol% Natriumacrylat.

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

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

- 5 Um den Blattbildungsprozeß im Labormaßstab zu simulieren, muss die Faserstoffkonzentration des Dünnstoffes in den Beispielen auf 3,5 g/l eingestellt werden.

Vorbehandlung der Faserstoffsuspension

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

20

Beispiele 1 bis 7

- Sieben Bechergläser wurden mit jeweils 50g der oben beschriebenen vorbehandelten Faserstoffsuspension befüllt. Zu jedem der Bechergläser dosierte man jeweils 1,75 g
- 25 einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung eines der oben beschriebenen Polymere I bis VII unter leichtem Rühren der Faserstoffsuspension (entspricht 1% Polymer (fest) auf Faserstoff (fest)). Anschließend wurden die Faserstoffsuspensionen durch Zugabe von Wasser auf eine Faserstoffkonzentration von jeweils 0,35% verdünnt. Danach wurde eine 20 gew.-%ige Carbonat-Pigmentslurry (PCC, Syncarb F474 der Firma Omya) zu-
- 30 gesetzt. Die zugegebene Menge der Pigmentsuspension (entspricht Füllstoffsuspension) wurde in mehreren Vorversuchen so eingestellt, dass der Pigmentgehalt in den daran anschließend gebildeten Laborblättern etwa 20% betrug. Die Faserstoffsuspensionen wurde zwei Minuten nach der Pigmentzugabe auf einen Rapid-Köthen-
- 35 Blattbildner nach ISO 5269/2 zu Blättern einer Flächenmasse von 100 g/qm verarbeitet. Die nassen Blätter wurden anschließend vom Siebrahmen abgenommen und zwischen zwei Saugfilze gelegt. Das Paket bestehend aus Saugfilzen und dem nassen Papier wurde anschließend in einer statischen Presse bei einem Pressendruck von 6 bar gepresst. Es wurde dabei jeweils bis zu einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% der nassen Blätter gepresst.

40

Beispiele 8, 9 und 10 (nicht erfindungsgemäß)

Drei Bechergläser wurden mit jeweils 50g der oben beschriebenen vorbehandelten Faserstoffsuspension befüllt. Zu jedem der Bechergläser dosierte man jeweils 1,75 g

einer 1 gew.-%ige wässrigen Lösung eines der oben beschriebenen Polymere I – III unter leichtem Rühren der Faserstoffsuspension (entspricht 1% Polymer (fest) auf Faserstoff (fest)). Anschließend wurde die Faserstoffsuspensionen durch Zugabe von Wasser auf eine Faserstoffkonzentration von jeweils 0,35% verdünnt. Danach wurde
5 eine 20 gew.-%ige Carbonat-Pigmentslurry (PCC, Syncarb F474 der Firma Omya) zugesetzt. Die zugegebene Menge der Pigmentsuspension wurde in mehreren Vorversuchen so eingestellt, dass der Pigmentgehalt in den daran anschließend gebildeten Laborblättern etwa 20% betrug. Die Faserstoffsuspensionen wurde zwei Minuten nach der Pigmentzugabe auf einen Rapid-Köthen-Blattbildner nach ISO 5269/2 zu Blättern
10 einer Flächenmasse von 100 g/qm verarbeitet. Die nassen Blätter wurden anschließend vom Siebrahmen abgenommen und zwischen zwei Saugfilze gelegt. Das Paket bestehend aus Saugfilzen und dem nassen Papier wurde anschließend in einer statischen Presse bei einem Pressendruck von 6 bar gepresst. Durch Anpassen der Verweildauer innerhalb der Pressenanordnung wurde dabei jeweils bis zu einem Feststoffgehalt der nassen Blätter gepresst, der Tabelle 1 zu entnehmen ist.
15

Beispiele 11, 12 und 13

Drei Bechergläser wurden mit jeweils 50g der oben beschriebenen vorbehandelten Faserstoffsuspension befüllt. Zu jedem der Bechergläser dosierte man jeweils 1,75 g
20 einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung eines der oben beschriebenen Polymere VIII bis X unter leichtem Rühren der Faserstoffsuspension (entspricht 1% Polymer (fest) auf Faserstoff (fest)). Anschließend wurden die Faserstoffsuspensionen durch Zugabe von Wasser auf eine Faserstoffkonzentration von jeweils 0,35% verdünnt. Danach wurde
25 eine 20 gew.-%ige Carbonat-Pigmentslurry (PCC, Syncarb F474 der Firma Omya) zugesetzt. Die zugegebene Menge der Pigmentsuspension (entspricht Füllstoffsuspension) wurde in mehreren Vorversuchen so eingestellt, dass der Pigmentgehalt in den daran anschließend gebildeten Laborblättern etwa 20% betrug. Die Faserstoffsuspensionen wurde zwei Minuten nach der Pigmentzugabe auf einen Rapid-Köthen-
30 Blattbildner nach ISO 5269/2 zu Blättern einer Flächenmasse von 100 g/qm verarbeitet. Die nassen Blätter wurden anschließend vom Siebrahmen abgenommen und zwischen zwei Saugfilze gelegt. Das Paket bestehend aus Saugfilzen und dem nassen Papier wurde anschließend in einer statischen Presse bei einem Pressendruck von 6 bar gepresst. Es wurde dabei jeweils bis zu einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% der
35 nassen Blätter gepresst.

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

Drei Bechergläser mit 50 g der vorbehandelten Faserstoffsuspension (Dickstoff) wurde
40 durch die Zugabe von 450 g Wasser auf eine Faserstoffkonzentration von 0,35% verdünnt (entspricht 3,5 g/l).

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

- 5 Danach wurde jeweils eine 20 gew.-%ige Carbonat-Pigmentslurry (PCC, Syncarb F474 der Firma Omya) der Mischung zugesetzt. Die zugegebene Menge der Pigmentsuspension wurde in mehreren Vorversuchen so eingestellt, dass der Pigmentgehalt in den daran anschließend gebildeten Laborblättern etwa 20% betrug.
- 10 Die Faserstoffsuspension wurde zwei Minuten nach der Pigmentzugabe auf einen Rapid-Köthen-Blattbildner nach ISO 5269/2 zu Blättern einer Flächenmasse von 100 g/qm verarbeitet. Die nassen Blätter wurden anschließend vom Siebrahmen abgenommen und zwischen zwei Saugfilze gelegt. Das Paket bestehend aus Saugfilzen und dem nassen Papier wurde anschließend in einer statischen Presse bei einem Pressendruck
- 15 von 6 bar gepresst. Durch Anpassen der Verweisdauer der Papiere innerhalb der Pressenanordnung wurde dabei jeweils bis zu einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% der nassen Blätter gepresst.

Beispiele 17, 18 (Referenz)

20

- Drei Bechergläser wurden mit jeweils 50g der oben beschriebenen vorbehandelten Faserstoffsuspension befüllt. Anschließend wurden die Faserstoffsuspensionen durch Zugabe von Wasser auf eine Faserstoffkonzentration von jeweils 0,35% verdünnt. Danach wurde eine 20 gew.-%ige Carbonat-Pigmentslurry (PCC, Syncarb F474 der Firma
- 25 Omya) zugesetzt. Die zugegebene Menge der Pigmentsuspension (entspricht Füllstoffsuspension) wurde in mehreren Vorversuchen so eingestellt, dass der Pigmentgehalt in den daran anschließend gebildeten Laborblättern etwa 20% betrug. Die Faserstoffsuspensionen wurde zwei Minuten nach der Pigmentzugabe auf einen Rapid-Köthen-Blattbildner nach ISO 5269/2 zu Blättern einer Flächenmasse von 100 g/qm
- 30 verarbeitet. Die nassen Blätter wurden anschließend vom Siebrahmen abgenommen und zwischen zwei Saugfilze gelegt. Das Paket bestehend aus Saugfilzen und dem nassen Papier wurde anschließend in einer statischen Presse bei einem Pressendruck von 6 bar gepresst. Durch Variation der Anpressdauer wurden sowohl Blätter mit verschiedenem Trockengehalt erzeugt (siehe Tabelle 1)

35

Anwendungstechnische Prüfung: Bestimmung der initialen Nassgefügefestigkeit

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

direkt nach dem Durchlaufen der Sieb- und Pressenpartie einer Papiermaschine vorliegt.

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

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 1 wiedergegeben

- Tabelle 1: Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfung zur Herstellung von Papier mit einem Füllstoffgehalt von 20 Gew.-%. Gemäß der Berechnung des Grenztrockengehaltes $G(x) = G(20)$ ist erfindungsgemäß zu einem Feststoffgehalt von mindestens 50 Gew.-% zu pressen:
- $$G(20) = 48 + (20 - 15) \cdot 0,4 = 50$$

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

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton umfassend das Entwässern eines füllstoffhaltigen Papierstoffes, der wenigstens ein wasserlösliches Polymer enthält, unter Blattbildung in der Siebpartie und anschließendem Pressen des Papiers in der Pressenpartie, wobei man zu einem Papierstoff mit einer Faserstoffkonzentration im Bereich von 20 bis 40 g/l das wenigstens eine wasserlösliche Polymer dosiert, anschließend den Papierstoff auf eine Faserstoffkonzentration im Bereich von 5 bis 15 g/l verdünnt, den verdünnten Papierstoff unter Bildung eines Blattes entwässert und das Blatt in der Pressenpartie auf einen Feststoffgehalt $G(x)$ Gew.-% oder größer presst und sich $G(x)$ berechnet nach
- $$G(x) = 48 + (x - 15) \cdot 0,4$$
- wobei x für den Zahlwert des Füllstoffgehalts des trockenen Papiers, Pappe oder Kartons (in Gew.-%) und $G(x)$ für den Zahlwert des minimalen Feststoffgehalts (in Gew.-%), auf den das Blatt gepresst wird, steht,
- wobei das wasserlösliche Polymer durch den Hofmannabbau eines Acrylamid- und/oder Methacrylamid-haltigen Polymers und gegebenenfalls einer anschließende Nachvernetzung erhältlich ist.
2. Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton umfassend das Entwässern eines füllstoffhaltigen Papierstoffes, der wenigstens ein wasserlösliches Polymer enthält, unter Blattbildung in der Siebpartie und anschließendem Pressen des Papiers in der Pressenpartie, wobei man zu einem Papierstoff mit einer Faserstoffkonzentration im Bereich von 20 bis 40 g/l das wenigstens eine wasserlösliche Polymer dosiert, anschließend den Papierstoff auf eine Faserstoffkonzentration im Bereich von 5 bis 15 g/l verdünnt, den verdünnten Papierstoff unter Bildung eines Blattes entwässert und das Blatt in der Pressenpartie auf einen Feststoffgehalt von ≥ 48 Gew.-% presst, wobei das wasserlösliche Polymer durch den Hofmannabbau eines Acrylamid- und/oder Methacrylamid-haltigen Polymers und anschließende Nachvernetzung erhältlich ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Papierstoff als Faserstoff ausschließlich einen Faserstoff enthält, der einen Mahlgrad von $\leq 30^\circ$ SR aufweist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche Polymer dem Papierstoff mit einer Faserstoffkonzentration im Bereich von 20 bis 40 g/l und vor Zugabe eines Füllstoffs zugesetzt werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche Polymer in einer Menge von 0,05 bis 5,00 Gew.-%, bezogen auf Faserstoff, zugesetzt wird.
- 5
6. Verfahren nach einem der Ansprüche Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylamid- und/oder Methacrylamid-haltige Polymers erhältlich ist durch radikalische Polymerisation einer Monomermischung umfassend
- 10
- a) Acrylamid und/oder Methacrylamid
- b) gegebenenfalls ein oder mehrere monoethylenisch ungesättigte Monomere, deren korrespondierende Struktureinheit im Polymer unter den Reaktionsbedingungen des Hofmann-Abbaus stabil ist, und/oder Diallyldimethylammoniumchlorid,
- 15
- (c) gegebenenfalls einer oder mehrerer Verbindungen mit zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten Resten, und deren korrespondierenden Struktureinheiten im Polymer unter den Reaktionsbedingungen des Hofmann-Abbaus stabil sind.
- 20
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylamid- und/oder Methacrylamid-haltige Polymers erhältlich ist durch radikalische Polymerisation einer Monomermischung bestehend aus
- 25
- 50 bis 90 Mol-% Acrylamid und/oder Methacrylamid und
- 10 bis 50 Mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Monomere, dessen korrespondierende Struktureinheit im Polymer unter den Reaktionsbedingungen des Hofmann-Abbaus stabil ist, und/oder Diallyldimethylammoniumchlorid,
- 30
- sowie bis zu 1,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere a und b einer oder mehrerer Verbindungen mit zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten Resten, deren korrespondierenden Struktureinheiten im Polymer unter den Reaktionsbedingungen des Hofmann-Abbaus stabil sind.
- 35
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche Polymer erhältlich ist durch den Hofmann-Abbau eines Acrylamid- und/oder Methacrylamid-haltigen Polymers und anschließender Nachvernetzung mit einem Vernetzer ausgewählt unter multifunktionelle Epoxiden, multifunktionelle
- 40

- Carbonsäureester, multifunktionelle Isocyanate, multifunktionelle Acrylsäure- oder Methacrylsäureester, multifunktionelle Acrylsäure- oder Methacrylsäureamide, Epichlorhydrin, multifunktionelle Säurehalogenide, multifunktionelle Nitrile, α , ω -Chlorhydrinether von Oligo- oder Polyethylenoxiden oder von anderen multifunktionellen Alkoholen, Divinylsulfon, Maleinsäureanhydrid oder ω -Halogen-carbonsäurechloride, multifunktionelle Halogenalkane und Carbonaten.
- 5
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8 zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit einem Füllstoffgehalt von 17 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass man in der Presspartie auf mindestens einen Feststoffgehalt im Bereich von 49 bis 55 presst.
- 10
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8 zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit einem Füllstoffgehalt von 15 oder kleiner, dadurch gekennzeichnet, dass man in der Presspartie auf mindestens einen Feststoffgehalt von 48 Gew.-% presst.
- 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/066120

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. D21H17/38 D21H17/44 D21H17/45 D21H17/67 D21H21/06 D21H21/20 D21H23/28 ADD. 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) 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/156274 A1 (BASF SE [DE]; HAEHNLE HANS-JOACHIM [DE]; ESSER ANTON [DE]) 30 December 2009 (2009-12-30) the whole document -----	1-10
Y	US 2008/196851 A1 (HUND RENE [FR] ET AL) 21 August 2008 (2008-08-21) the whole document -----	1-10
Y	DE 689 21 598 T2 (MITSUI TOATSU CHEMICALS [JP]) 6 July 1995 (1995-07-06) page 17, paragraph 2 - page 20, paragraph 3; claims; examples -----	1-10
☐ 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 application or patent 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 22 October 2013		Date of mailing of the international search report 29/10/2013
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 Koegler-Hoffmann, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/066120

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009156274	A1	30-12-2009	CA 2726500 A1 30-12-2009
		CN 102076910 A 25-05-2011	
		EP 2304106 A1 06-04-2011	
		JP 2011525572 A 22-09-2011	
		KR 20110028515 A 18-03-2011	
		US 2011079365 A1 07-04-2011	
		WO 2009156274 A1 30-12-2009	

US 2008196851	A1	21-08-2008	AT 540163 T 15-01-2012
		CA 2594856 A1 20-07-2006	
		EP 1838923 A2 03-10-2007	
		ES 2377510 T3 28-03-2012	
		FR 2880901 A1 21-07-2006	
		US 2008196851 A1 21-08-2008	
		WO 2006075115 A2 20-07-2006	

DE 68921598	T2	06-07-1995	CA 2006768 A1 28-06-1990
		DE 68921598 D1 13-04-1995	
		DE 68921598 T2 06-07-1995	
		EP 0377313 A2 11-07-1990	
		NO 895265 A 29-06-1990	
		US 5039757 A 13-08-1991	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/066120

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. D21H17/38 D21H17/44 D21H17/45 D21H17/67 D21H21/06 D21H21/20 D21H23/28 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) 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, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2009/156274 A1 (BASF SE [DE]; HAEHNLE HANS-JOACHIM [DE]; ESSER ANTON [DE]) 30. Dezember 2009 (2009-12-30) das ganze Dokument	1-10
Y	US 2008/196851 A1 (HUND RENE [FR] ET AL) 21. August 2008 (2008-08-21) das ganze Dokument	1-10
Y	DE 689 21 598 T2 (MITSUI TOATSU CHEMICALS [JP]) 6. Juli 1995 (1995-07-06) Seite 17, Absatz 2 - Seite 20, Absatz 3; Ansprüche; Beispiele	1-10
☐ 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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 22. Oktober 2013		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 29/10/2013
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 Koegler-Hoffmann, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/066120

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
WO 2009156274	A1	30-12-2009	CA	2726500	A1		30-12-2009	
			CN	102076910	A		25-05-2011	
			EP	2304106	A1		06-04-2011	
			JP	2011525572	A		22-09-2011	
			KR	20110028515	A		18-03-2011	
			US	2011079365	A1		07-04-2011	
			WO	2009156274	A1		30-12-2009	

US 2008196851	A1	21-08-2008	AT	540163	T		15-01-2012	
			CA	2594856	A1		20-07-2006	
			EP	1838923	A2		03-10-2007	
			ES	2377510	T3		28-03-2012	
			FR	2880901	A1		21-07-2006	
			US	2008196851	A1		21-08-2008	
			WO	2006075115	A2		20-07-2006	

DE 68921598	T2	06-07-1995	CA	2006768	A1		28-06-1990	
			DE	68921598	D1		13-04-1995	
			DE	68921598	T2		06-07-1995	
			EP	0377313	A2		11-07-1990	
			NO	895265	A		29-06-1990	
			US	5039757	A		13-08-1991	
