

(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  
22. März 2007 (22.03.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2007/031442 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:  
D21H 21/10 (2006.01)

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/066019

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

(22) Internationales Anmeldedatum:  
5. September 2006 (05.09.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2005 043 800.8  
13. September 2005 (13.09.2005) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LEDUC, Marc [CA/DE]; Rennershofstr. 29, 68163 Mannheim (DE). KOCH, Oliver [DE/DE]; Hintere Lisgewann 36, 69214 Eppelheim (DE). CHAMP, Simon [GB/DE]; Luitpoldstrasse 114 B, 67063 Ludwigshafen (DE). BLUM, Rainer [DE/DE]; Lissaer Weg 10, 68307 Mannheim (DE). MERKEL, Andreas [DE/DE]; Hausener Weg 42, 67098 Bad Dürkheim (DE). MENKE, Knut [DE/DE]; Friedensstr.25, 67354 Römerberg (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF PAPER, CARDBOARD AND CARD

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

(57) Abstract: Method for the production of paper, cardboard and card by dewatering a paper stock with sheet formation in the presence of a retention agent system made of (i) at least one vinylamine unit-containing polymer in the form of the free bases, the salts and/or in quaternized form as sole cationic polymer, (ii) at least one linear anionic polymer having a molar mass  $M_w$  of at least 1 million and/or at least one branched anionic water-soluble polymer and/or bentonite and/or silica gel and (iii) at least one particulate, anionic, crosslinked, organic polymer having an average particle diameter of at least 1  $\mu\text{m}$  and an intrinsic viscosity of less than 3 dl/g and also use of the retention agent system made of the components (i), (ii) and (iii) as additive in the production of paper, cardboard and card.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Papierstoffs unter Blattbildung in Gegenwart eines Retentionsmittelsystems aus (i) mindestens einem Vinylamineinheiten enthaltendem Polymer in Form der freien Basen, der Salze und/oder in quaternierter Form als alleiniges kationisches Polymer, (ii) mindestens einem linearen, anionischen Polymer mit einer Molmasse  $M_w$  von mindestens 1 Million und/oder mindestens einem verzweigten, anionischen, waserlöslichen Polymer und/oder Bentonit und/oder Kieselgel und (iii) mindestens einem teilchenförmigen, anionischen, vernetzten, organischen Polymer mit einem mittleren Teilchendurchmesser von mindestens 1  $\mu\text{m}$  und einer Intrinsic Viskosität von weniger als 3 dl/g sowie Verwendung des Retentionsmittelsystems aus den Komponenten (i), (ii) und (iii) als Additiv bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton.

WO 2007/031442 A1

## Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton

## Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Papierstoffs in Gegenwart mindestens eines Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren und mindestens eines teilchenförmigen, anionischen, vernetzten, organischen Polymeren.
- 10 Aus der EP-A-0 462 365 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier bekannt, wobei man als Retentionsmittel hochmolekulare kationische Polymere zusammen mit teilchenförmigen, anionischen, vernetzten oder unvernetzten, organischen Polymeren und gegebenenfalls zusätzlich Bentonit oder feinteilige Kieselsäure einsetzt. Die vernetzten organischen Polymeren haben eine Teilchengröße von weniger als 750 nm.
- 15 Aus der US-A-2003/0192664 ist ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Papier bekannt, wobei man zu einer wässrigen Faseraufschlämmung (i) ein teilchenförmiges, ionisches, organisches, vernetztes Polymer mit einem Teilchendurchmesser von weniger als 500 nm und (ii) ein Vinylamineinheiten enthaltendes Polymer dosiert.
- 20 Bei dem aus der WO-A-98/29604 bekannten Verfahren zur Herstellung von Papier dosiert man zunächst ein wasserlösliches, kationisches, polymeres Flockungsmittel zu einem Papierstoff, so dass sich Celluloseflocken bilden, die dann mechanisch zerteilt und mit einem wasserlöslichen anionischen, verzweigten, polymeren Retentionsmittel
- 25 behandelt werden, das eine intrinsische Viskosität von mehr als 3 dl/g und einen Tاندelta-Wert bei 0,005 Hz von wenigstens 0,5 hat. Der Papierstoff wird anschließend auf einem Sieb unter Blattbildung entwässert.
- Ähnliche Verfahren zur Herstellung von Papier sind aus WO-A-01/34908 und WO-A-30 01/34909 bekannt. Die Entwässerung des Papierstoffs kann dabei jedoch auch in Abwesenheit eines wasserlöslichen, kationischen Polymeren Flockungsmittel vorgenommen werden. Das anionische verzweigte, polymere Retentionsmittel hat eine intrinsische Viskosität von mehr als 1,5 dl/g. Es wird jedoch immer in Kombination mit Clay bzw. Kieselsäure (siliceous material) als Flockungsmittelsystem eingesetzt.
- 35 Aus der WO-A-02/33171 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier bekannt, wobei man einen Papierstoff mit einem Flockungsmittelsystem behandelt, das aus Kieselsäure (siliceous material) und organischen Mikropartikeln mit einem Teilchendurchmesser von weniger als 750 nm im nichtgequollenen Zustand besteht. Die Mikropartikeln
- 40 sind vernetzt. Sie haben eine Lösungsviskosität von wenigstens 1,1 mPas und einen Gehalt an einpolymerisiertem Vernetzungsmittel von mehr als 4 Mol-ppm, bezogen auf die Monomereinheiten.

Für die Herstellung von Papier und Papierprodukten wird gemäß der Lehre der älteren FR-Anmeldung 04/04582 ein Retentionsmittelsystem verwendet, das aus (i) mindestens einem kationischen Polymer, (ii) mindestens einem Silikat wie Kieselsäuregel oder Bentonit und/oder einem anionischen oder amphoteren organischen Polymer und (iii) 5 mindestens einem teilchenförmigen, vernetzten, anionischen Polymer mit einer Teilchengröße von mindestens 1  $\mu\text{m}$  und einer Intrinsischen Viskosität (intrinsic viscosity) von weniger als 3 dl/g besteht. In einer bevorzugten Ausführungsform dosiert man vor der Zugabe des kationischen Polymers ein Fixiermittel wie Polyaluminiumchlorid, Polydiallyldimethylammoniumchlorid, Vinylamineinheiten enthaltende Polymere oder Dicyandiamidharze. 10

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Papier zur Verfügung zu stellen.

15 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Papierstoffs unter Blattbildung in Gegenwart eines Retentionsmittelsystems aus mindestens einem Vinylamineinheiten enthaltendem Polymeren und mindestens einem teilchenförmigen, anionischen, vernetzten, organischen Polymeren, wenn man als Retentionsmittelsystem

20

(i) mindestens ein Vinylamineinheiten enthaltendes Polymer in Form der freien Basen, der Salze und/oder in quaternierter Form als alleiniges kationisches Polymer,

25

(ii) mindestens ein lineares, anionisches Polymer mit einer Molmasse  $M_w$  von mindestens 1 Million und/oder mindestens ein verzweigtes, anionisches, wasserlösliches Polymer und/oder Bentonit und/oder Kieselgel, und

30

(iii) mindestens ein teilchenförmiges, anionisches, vernetztes, organisches Polymer mit einem mittleren Teilchendurchmesser von mindestens 1  $\mu\text{m}$  und einer Intrinsischen Viskosität von weniger als 3 dl/g

einsetzt.

35 Die Komponente (ii) des Retentionsmittelsystems kann entweder nur das lineare, anionische Polymer oder Bentonit und/oder Kieselgel sowie auch beide Komponenten enthalten, die dann jedoch separat oder in Mischung zum Papierstoff dosiert werden. Man kann jedoch auch als Komponente (ii) mindestens ein verzweigtes, anionisches, wasserlösliches Polymer und/oder Bentonit und/oder Kieselgel oder ein lineares, anionisches Polymer und ein verzweigtes, anionisches, wasserlösliches Polymer einsetzen.

40 Die Komponenten (ii) und (iii) des Retentionsmittelsystems können ebenfalls jeweils separat oder als Mischung dem Papierstoff zugeführt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Retentionsmittelsystem

- 5 (i) mindestens ein Vinylamineinheiten enthaltendes Polymer in Form der freien Basen oder der Salze, das erhältlich ist durch Hydrolyse von Vinylformamideinheiten enthaltenden Polymeren, wobei der Hydrolysegrad 0,5 bis 100 Mol-% beträgt,
- 10 (ii) mindestens ein lineares, anionisches Polymer mit einer Molmasse von mindestens 2 Millionen aus (a) Acrylamid und/oder Methacrylamid und (b) Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure und/oder Salze der genannten Säuren, und/oder Bentonit und/oder Kieselgel und
- 15 (iii) mindestens ein teilchenförmiges, anionisches, vernetztes organisches Polymer, das mindestens eine ethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäure, eine ethylenisch ungesättigte Sulfonsäure oder ein Salz der genannten Säuren sowie jeweils mindestens einen Vernetzer einpolymerisiert enthält, und das durch umgekehrte Emulsionspolymerisation herstellbar ist.

20

Vinylamineinheiten enthaltende Polymere (i) sind bekannt. Sie werden üblicherweise aus Homo- oder Copolymerisaten von N-Vinylformamid durch Hydrolyse der Formylgruppen aus den in den jeweiligen Polymeren enthaltenen Vinylformamideinheiten unter Bildung von Vinylamineinheiten hergestellt. Die Hydrolyse der Formylgruppen

25 kann mit Säuren oder Basen als auch enzymatisch durchgeführt werden. Vinylamineinheiten enthaltende Polymere werden beispielsweise beschrieben in US-A-4,421,602, US-A-5,334,287, EP-A-0 216 387, US-A-5,981,689, WO-A-00/63295, US-A-6,121,409 und in der zum Stand der Technik genannten US-A-2003/0192664. Die in den Homo- oder Copolymerisaten enthaltenen Vinylformamid-Einheiten werden beispielsweise zu 5 bis 100 mol-%, vorzugsweise 15 bis 98 und insbesondere 20 bis 95

30 mol-% hydrolysiert.

Von besonderem technischen Interesse sind Polyvinylamine, die durch Hydrolyse von Poly-N-vinylformamiden erhältlich sind. Die Molmasse  $M_w$  der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren beträgt beispielsweise 10 000 bis 15 Millionen, meistens 30 000

35 bis 5 Millionen und insbesondere 1 Million bis 5 Millionen.

In einer Ausführungsform der Erfindung verwendet man als Komponente (i) des Retentionsmittelsystems eine Mischung aus (a) einem Vinylamineinheiten enthaltendem Polymer mit einer Molmasse von 10 000 bis 500 000, vorzugsweise 45 000 bis 350 000,

40 und (b) einem Vinylamineinheiten enthaltendem Polymer mit einer Molmasse von mindestens 1 Million. Das Gewichtsverhältnis von (a) : (b) kann in einem weiten Bereich

variiert werden, beispielsweise von 90 : 10 bis 10 : 90. Meistens liegt es in dem Bereich von 60 : 40 bis 40 : 60.

Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren können in jeder beliebigen Form eingesetzt werden, z.B. in Form der freien Basen. Die Polyvinylamine liegen in dieser Form vor, wenn die Hydrolyse des Poly-N-vinylformamids mit Hilfe von Basen wie Natronlauge oder Kalilauge durchgeführt wurde. Falls man bei der Hydrolyse von N-Vinylformamideinheiten enthaltenden Polymeren Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure einsetzt, entstehen die entsprechenden Salze der Säuren. Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren können jedoch auch in quaternierter Form verwendet werden, beispielsweise kann man Vinylamineinheiten enthaltende Polymere mit Methylchlorid, Dimethylsulfat, Ethylchlorid oder Benzylchlorid quaternieren.

Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren werden beispielsweise in einer Menge von 0,003 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, eingesetzt. Man verwendet diese Polymeren als alleinige kationische Retentionsmittel.

Die Komponente (ii) des Retentionsmittelsystems enthält mindestens ein lineares, anionisches Polymer mit einer Molmasse von mindestens 1 Million und/oder mindestens ein verzweigtes, anionisches, wasserlösliches Polymer und/oder Bentonit und/oder Kieselgel. Bevorzugt eingesetzte lineare Polymerisate haben eine Molmasse  $M_w$  von mindestens 2 Millionen, meistens 2,5 bis 20 Millionen. Sie werden z.B. durch Polymerisieren von (a) Acrylamid und/oder Methacrylamid und (b) Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure und/oder der Salze der genannten Säuren hergestellt. Bevorzugt verwendete anionische Polymerisate der Komponente (ii) sind Copolymerisate aus Acrylamid und Acrylsäure bzw. Na-Acrylat, Copolymerisate aus Acrylamid und Methacrylsäure, Copolymerisate aus Acrylamid und Na-Vinylsulfonat sowie Copolymerisate aus Acrylamid und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Der Anteil der anionischen Monomeren im Copolymerisat kann beispielsweise 5 bis 95 Mol-% betragen.

Verzweigte, anionische, wasserlösliche Polymere sind bekannt, vgl. WO-A-98/29604, EP-B-1 167 392 und EP-A-0 374 458. Sie haben eine intrinsische Viskosität von mehr als 3 dl/g. Sie sind beispielsweise durch umgekehrte Suspensionspolymerisation von anionischen Monomeren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure und/oder deren Salzen in Gegenwart mindestens eines Vernetzers in einer Menge von weniger als 6 mol-ppm, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, erhältlich, wenn man in Abwesenheit eines Reglers polymerisiert. Sofern man die Polymerisation der anionischen Monomeren in Gegenwart mindestens eines Reglers durchführt, kann – wie aus den vorstehend genannten Literaturstellen hervorgeht – die Polymerisation der anionischen Monomeren in Gegenwart von 6 bis 25 mol-ppm mindestens eines Vernetzers vorge-

nommen werden. Vernetzer sind bekanntlich Verbindungen, die mindestens zwei ethylensich ungesättigte Doppelbindungen im Molekül enthalten wie Methylenbisacrylamid, Pentaerythrittriacrylat oder Glykoldiacrylat.

- 5 Das lineare, anionische Polymer und/oder das verzweigte, anionische, wasserlösliche Polymer der Komponente (ii) werden beispielsweise in einer Menge von 0,003 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, eingesetzt.

Die Komponente (ii) kann außer einem linearen und/oder einem verzweigten anionischen Polymer gegebenenfalls Bentonit und/oder Kieselgel enthalten. Unter Bentonit  
10 sollen im Rahmen der Erfindung feinteilige, in Wasser quellbare Mineralien verstanden werden, z.B. Bentonit selbst, Hectorit, Attapulgit, Montmorillonit, Nontronit, Saponit, Sauconit, Hormit und Sepiolit. Als Kieselgel eignen sich beispielsweise modifizierte und nichtmodifizierte Kieselsäuren. Bentonit und/oder Kieselgel werden üblicherweise in  
15 Form einer wässrigen Aufschlämmung verwendet. Falls man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Bentonit und/oder Kieselgel einsetzt, so beträgt die Menge 0,01 bis 1,0, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff.

Das Retentionsmittelsystem enthält als Komponente (iii) teilchenförmige, anionische,  
20 vernetzte, organische Polymere mit einem mittleren Teilchendurchmesser von mindestens 1 µm und einer Intrinsischen Viskosität von weniger als 3 dl/g. Hierbei handelt es sich beispielsweise um bekannte wässrige Polymerdispersionen, Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen oder sog. Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen, die entweder eine hohe Neutralsalzkonzentration aufweisen oder die mit Schutzkolloiden stabilisiert  
25 sind. Der mittlere Teilchendurchmesser der vernetzten anionischen Polymerteilchen liegt beispielsweise in dem Bereich von 1 bis 20 µm, vorzugsweise 1 bis 10 µm.

Teilchenförmige, anionische, vernetzte organische Polymere, die erfindungsgemäß als Komponente (iii) des Retentionsmittelsystems eingesetzt werden, sind beispielsweise  
30 dadurch herstellbar, dass man

- (a) 10 bis 100 mol-% mindestens eines anionischen Monomeren und
- (b) 0 bis 90 mol-% mindestens eines nichtionischen Monomeren

35 in Gegenwart von

- (c) mindestens eines Vernetzers in einer Menge von vorzugsweise mindestens 7 ppm, insbesondere mindestens 15 ppm, bezogen auf die Summe aus (a) und (b),

40

polymerisiert. Die Angaben in ppm sind Mol-ppm.

Beispiele für Monomere (a) sind ethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren und/oder Salze der genannten Säuren. Einzelne Beispiele für solche Monomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, Vinylsulfonsäure sowie die Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalze der genannten Monomeren. Vorzugsweise setzt man die Natrium-, Kalium- und/oder Ammoniumsalze von Acrylsäure oder Methacrylsäure ein.

10 Als Monomere (b) eignen sich beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylformamid, N-Isopropylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Vinylpyrrolidon, Vinylacetat, Acrylsäureester von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, Methacrylsäureester von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen und Styrol. Die in Wasser unlöslichen bzw. schwerlöslichen Monomeren werden bei der  
15 Polymerisation nur in solchen Mengen eingesetzt, dass sie auch mit den wasserlöslichen Monomeren copolymerisieren, z.B. in Mengen von weniger als 20 mol-%, vorzugsweise weniger als 10 mol-%.

Als Komponente (c) setzt man bei der Herstellung der teilchenförmigen, anionischen  
20 Polymeren mindestens einen Vernetzer ein. Unter Vernetzer sind Verbindungen zu verstehen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül enthalten, z.B. Methylenbisacrylamid, Glykoldiacrylat, Glykoldimethacrylat, Trimethylolpropantriacyrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Pentaerythrittriacyrylat, Pentaerythrittetraacyrylat, Allylacrylat, Allylmethacrylat, Triallylamin und Butandioldiacrylat.

25 Die Mengen an Vernetzer, die bei der Polymerisation eingesetzt werden, betragen beispielsweise 7 bis 500 ppm, vorzugsweise 15 bis 200 ppm (jeweils molar gerechnet), bezogen auf die eingesetzten Monomeren.

Die teilchenförmigen, anionischen, vernetzten Polymeren werden vorzugsweise in Abwesenheit eines Polymerisationsreglers hergestellt. Man kann die Polymerisation jedoch auch in Gegenwart eines Reglers durchführen, benötigt dann aber meistens höhere Mengen an Vernetzern, um geeignete teilchenförmige anionische Polymere zu erhalten. Die vernetzten anionischen Polymerteilchen werden vorzugsweise nach dem Verfahren der umgekehrten Emulsionspolymerisation hergestellt. Bei diesem Verfahren  
35 wird eine wässrige Monomerlösung in einem Kohlenwasserstofföl mit Hilfe mindestens eines Wasser-in-Öl-Emulgators emulgiert und anschließend polymerisiert. Die entstehenden Polymerteilchen können aus der W/O-Emulsion isoliert und beispielsweise in Form eines Pulvers gewonnen werden. Ebenso ist es möglich, die Polymerteilchen aus wässrigen Dispersionen oder den Wasser-in-Wasser Dispersionen zu isolieren. Bevorzugt kommen wässrige Dispersionen der teilchenförmigen, anionischen, vernetzten  
40 Polymeren zum Einsatz, die eine Polymerkonzentration von beispielsweise 15 bis 50 Gew.-% haben. In der Praxis verwendet man vorzugsweise N,N'-Methylenbisacrylamid

als Vernetzer in Mengen von beispielsweise 5 bis 10 000, insbesondere 15 bis 1000 Gew.-ppm zur Herstellung der anionischen, vernetzten Polymerteilchen.

- Die anionischen, vernetzten Polymerteilchen haben beispielsweise eine Intrinsische Viskosität (intrinsic viscosity) von weniger als 3 dl/g, z.B. in dem Bereich von 2 bis 2,95 dl/g, bestimmt gemäß ISO 1628/1, October 1988, "Guidelines for the standardization of methods for the determination of viscosity number and limiting viscosity number of polymers in dilute solution".
- 10 Das teilchenförmige, anionische, vernetzte, organische Polymere (iii) wird beispielsweise in einer Menge von 30 bis 1000 g/t, vorzugsweise 30 bis 600 g/t trockenen Papierstoff eingesetzt.

- Das Retentionsmittelsystem aus den Komponenten (i), (ii) und (iii) kann beispielsweise so angewendet werden, dass man zunächst mindestens eine Verbindung der Komponente (i) in den Dickstoff dosiert und die Mischung danach mit Wasser verdünnt. Man kann die Komponente (i) jedoch auch in den Dünnstoff (Feststoffgehalt von beispielsweise 0,7 bis 1,5 Gew.-%) dosieren, ihn danach gegebenenfalls einer Scherung unterwerfen und dann das organische Polymer der Komponente (ii) sowie die Komponente (iii) zusetzen. Die organischen Polymeren der Komponenten (ii) und (iii) können auch mit Vorteil in Form einer Mischung dem Dünnstoff zugesetzt werden. Falls Bentonit und/oder Kieselgel als Komponente (ii) eingesetzt werden, so dosiert man die anorganischen Bestandteile dieser Komponente vor oder nach Zusatz der organischen Polymeren der Komponente (ii) oder gibt sie gleichzeitig aber separat zu. Sie können jedoch auch allein als Komponente (ii) des Retentionsmittelsystems eingesetzt werden.

- Sofern man zwei verschiedene Polyvinylamine als Komponente (i) verwendet, dosiert man beispielsweise die Vinylamineinheiten enthaltende Komponente mit einer Molmasse von 45 000 bis 350 000 bereits in den Dickstoff (Feststoffgehalt >1,5 Gew.-%), verdünnt die Pulpe durch Zugabe von Wasser, fügt das andere Vinylamineinheiten enthaltende Polymer der Komponente (i) zu, unterwirft die Mischung dann einer Scherstufe, fügt die Komponente (ii) und die Komponente (iii) des Retentionsmittelsystems zu und entwässert danach den Papierstoff. Man kann jedoch auch zunächst die Komponente (iii) und danach die Komponente (ii) zum Dünnstoff dosieren. Man kann jedoch auch so vorgehen, dass man zunächst die Komponente (i) wie oben beschrieben zum Papierstoff zufügt, dann die Komponente (ii) dosiert, die Mischung einer Scherstufe unterwirft und danach die Komponente (iii) zusetzt, bevor der Papierstoff entwässert wird. Man kann jedoch auch so vorgehen, dass man nach der letzten Scherstufe vor dem Stoffauflauf nacheinander zunächst die Komponente (i) und dann das organische anionische Polymer der Komponente (ii) sowie die Komponente (iii) und anschließend die anorganische Verbindungen der Komponente (ii) dosiert.

Bei einer weiteren Verfahrensvariante setzt man als Komponente (ii) ein organisches Polymer und Bentonit und/oder Kieselgel ein. Hierbei kann man beispielsweise so vorgehen, dass man zunächst die anorganische Verbindung der Komponente (ii) in den Dünnstoff vor oder nach einer Scherung dosiert, dann in beliebiger Reihenfolge die

5 Komponenten (i) und (iii) sowie gegebenenfalls das organische lineare Polymer der Komponente (ii) zufügt. Weitere Varianten für die Zugabe der Komponenten des Retentionsmittelsystems sind möglich. Die vorteilhafteste Dosierreihenfolge der Komponenten (i), (ii) und (iii) hängt jeweils von den örtlichen Gegebenheiten ab.

10 Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung eines Retentionsmittelsystems aus

- (i) mindestens einem Vinylamineinheiten enthaltendem Polymer in Form der freien Basen, der Salze und/oder in quaternierter Form als alleiniges kationisches Polymer,
- 15 (ii) mindestens einem linearen, anionischen Polymer mit einer Molmasse  $M_w$  von mindestens 1 Million und/oder mindestens einem verzweigten, anionischen, wasserlöslichen Polymer und/oder Bentonit und/oder Kieselgel, und
- (iii) mindestens einem teilchenförmigen, anionischen, vernetzten, organischen Polymer mit einem mittleren Teilchendurchmesser von mindestens
- 20 1  $\mu\text{m}$  und einer Intrinsischen Viskosität von weniger als 3 dl/g

als Additiv bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton. Die einzelnen Komponenten können dem Papierstoff in beliebiger Reihenfolge zugeführt werden, wobei die

25 Bestandteile der Komponente (ii) einzeln oder in Mischung dosiert werden können und wobei die Komponenten (ii) und (iii) separat oder auch als Mischung dem Papierstoff zugegeben werden können.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man überraschenderweise eine beträchtlich verbesserte Retention gegenüber der Verwendung von kationischen Polyacrylamiden in Kombination mit einem anionischen Polymer und einem teilchenförmigen, vernetzten anionischen Polymer mit einer Teilchengröße unterhalb von 1  $\mu\text{m}$ . Die alleinige Verwendung von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren als Bestandteil des Retentionsmittelsystems führt im Vergleich zu den üblicherweise in Retentionsmittelsystemen eingesetzten kationischen Polyacrylamiden zu einer Verbesserung der Entwässerungseigenschaften.

30

35

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können sämtliche Papierstoffe verarbeitet werden. Man kann beispielsweise von Cellulosefasern aller Art ausgehen, sowohl von

40 natürlichen wie auch von zurückgewonnenen Fasern, insbesondere von Fasern aus Altpapier. Als Faserstoffe zur Herstellung der Pulpen kommen sämtliche dafür gebräuchlichen Qualitäten in Betracht, z.B. Holzstoff, gebleichter und ungebleichter Zell-

stoff sowie Papierstoffe aus allen Einjahrespflanzen. Zu Holzstoff gehören beispielsweise Holzschliff, thermomechanischer Stoff (TMP), chemo-thermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochausbeute-Zellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP). Als Zellstoff kommen beispielsweise Sulfat-, Sulfit- und Natronzellstoffe in Betracht. Vorzugsweise verwendet man ungebleichten Zellstoff, der auch als ungebleichter Kraftzellstoff bezeichnet wird. Geeignete Einjahrespflanzen zur Herstellung von Papierstoffen sind beispielsweise Reis, Weizen, Zuckerrohr und Kenaf. Zur Herstellung der Pulpen kann auch mit Vorteil Altpapier verwendet werden, das entweder allein oder in Mischung mit anderen Faserstoffen eingesetzt wird oder man geht von Fasermischungen aus einem Primärstoff und zurückgeführtem gestrichenem Ausschuß aus, z.B. gebleichtes Kiefersulfat in Mischung mit zurückgeführtem gestrichenem Ausschuß.

Das Retentionsmittelsystem (i), (ii) und (iii) kann zusammen mit den üblichen Prozesschemikalien bei der Herstellung von Papier und Papierprodukten angewendet werden. Übliche Prozesschemikalien sind beispielsweise Additive wie Stärke, Pigmente, optische Aufheller, Farbstoffe, Biozide, Verfestiger für Papier, Leimungsmittel, Fixiermittel und Entschäumer verwendet werden. Die genannten Additive werden dabei in den sonst üblichen Mengen eingesetzt. Als Stärke kann man beispielsweise sämtliche Stärkesorten wie native Stärken oder modifizierte Stärken, insbesondere kationisch modifizierte Stärken, verwenden. Als Fixiermittel eignen sich beispielsweise Poly-Dimethyldiallylammoniumchlorid, Dicyandiamid-Harze, mit Epichlorhydrin vernetzte Kondensationsprodukte aus einer Dicarbonsäure und einem Polyamin, Poly-Aluminiumchlorid, Aluminiumsulfat und Poly-Aluminiumchlorsulfat. Als Leimungsmittel kommen z.B. Harzleim, Alkyldiketene oder Alkenylbernsteinsäureanhydride in Betracht.

#### Beispiele

In den Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden folgende Einsatzstoffe verwendet:

PVAm 1: Polyvinylamin mit einer Molmasse  $M_w$  von 45 000 D (hergestellt durch Hydrolyse von Poly-N-vinylformamid, Hydrolysegrad 95 mol-%, d.h. das Polymer enthält außer Vinylamineinheiten noch Vinylformamideinheiten)

PVAm 2: Polymer aus 20 mol-% Vinylamineinheiten und 80 mol-% N-Vinylformamideinheiten mit einer Molmasse  $M_w$  von 1,5 Millionen D (hergestellt durch Hydrolyse von Poly-N-vinylformamid, Hydrolysegrad 20 mol-%)

Lin.PAM/PAS: Mischung aus

40

- (a) 90 Gew.-% eines linearen Polymers aus 70 Mol-% Acrylamid und 30 Mol-% Natriumacrylat,  $M_w$  5 Millionen (organisches Polymer der Retentionsmittelkomponente (ii)) und
- (b) 10 Gew.-% eines teilchenförmigen, anionischen, vernetzten Copolymerisates aus 30 Mol-% Acrylamid und 70 Mol-% Ammoniumacrylat, mittlere Teilchengröße 1,2  $\mu\text{m}$ , Intrinsische Viskosität 2,5 dl/g (Retentionsmittelkomponente (iii)), hergestellt durch umgekehrte Emulsionspolymerisation.

10 Mikrofloc® XFB: Bentonit

PAM: Copolymerisat aus Acrylamid und Dimethylaminoethylacrylat, quaternisiert mit Methylchlorid, Kationizität 15 Mol-%, Molmasse  $M_w$  5 Millionen

15 Die Intrinsische Viskosität (intrinsic viscosity) wurde bestimmt gemäß ISO 1628/1, October 1988, "Guidelines for the standardization of methods for the determination of viscosity number and limiting viscosity number of polymers in dilute solution". Die Molmassen der Polymeren wurden durch Lichtstreuung bestimmt.

20 Beispiele 1 bis 5 und Vergleichsbeispiele 1 bis 8

Die Retentionswirkung (Gesamtretention FPR und Ascheretention FPAR) wurde nach Britt Jar bestimmt. Für sämtliche Beispiele verwendete man einen Papierstoff aus 70 Gew.-% TMP (thermomechanische Pulpe), 30 Gew.-% gebleichtem Kiefernulfat und 30 Gew.-% gemahlenem Calciumcarbonat. Der Papierstoff wurde auf einen Feststoffgehalt von 0,77 Gew.-% verdünnt und jeweils mit den in Tabelle 1 angegebenen Komponenten des Retentionsmittelsystems versetzt, wobei man folgende Reihenfolge einhielt: gegebenenfalls PVAm 1, PVAm2 oder PAM (Vergleichsbeispiele), Lin.PAM/PAS und gegebenenfalls Bentonit. Falls Bentonit eingesetzt wurde, so dosierte man Bentonit und Lin.PAM/PAS gleichzeitig. Die Retentionswerte sind in Tabelle 1 angegeben.

Die Entwässerungszeit wurde in einem Schopper-Riegler-Testgerät bestimmt, indem man jeweils 1 l der zu prüfenden Faseraufschlammung darin entwässerte und die Zeit bestimmte, die für den Durchlauf von 600 ml Filtrat notwendig war. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Außerdem wurden in einem Standard-Labor-Blattbildner aus dem oben beschriebenen Papierstoff Blätter mit einem Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup> gebildet und die Formation der Blätter mit Hilfe eines 2 D Labor Formation Sensors der Firma Techpap bestimmt. Je niedriger der gemessene Wert ist, desto besser ist die Formation der Blätter.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Retentionsmittel [kg/t]	Lin.PAM/PAS [kg/t]	Bentonit [kg/t]	FPR [%]	FPAR [%]	Entwässerungszeit [sec]	Formation
1	0,4 PVAm 2	0,3		95	91	31	162
2	0,4 PVAm 1	0,3		95	92	31	165
3	0,2 PVAm 1 0,2 PVAm 2	0,3		96	96	26	170
4	0,4 PVAm 2	0,15	1,0	96	96	24	169
5	0,4 PVAm 2	0,15	1,0	94	89	34	165
Vergleichsbeispiel Nr.							
1	0,4 PVAm 2			83	62	52	151
2	0,4 PVAm 1			77	43	73	143
3	0,4 PAM			85	68	52	156
4	0,4 PAM	0,3		93	87	60	159
5	0,2 PVAm 1 0,2 PAM			84	69	38	154
6	0,2 PVAm 1 0,2 PVAm 2			83	64	49	152
7	0,4 PAM	0,15	1,0	96	96	38	
8	-	-	-	66	5	102	120

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Papierstoffs unter Blattbildung in Gegenwart eines Retentionsmittelsystems aus mindestens einem Vinylamineinheiten enthaltendem Polymeren und mindestens einem teilchenförmigen, anionischen, vernetzten, organischen Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass man als Retentionsmittelsystem
- 5
- (i) mindestens ein Vinylamineinheiten enthaltendes Polymer in Form der freien Basen, der Salze und/oder in quaternierter Form als alleiniges kationisches Polymer,
- 10
- (ii) mindestens ein lineares, anionisches Polymer mit einer Molmasse  $M_w$  von mindestens 1 Million und/oder mindestens ein verzweigtes, anionisches, wasserlösliches Polymer und/oder Bentonit und/oder Kieselgel, und
- 15
- (iii) mindestens ein teilchenförmiges, anionisches, vernetztes, organisches Polymer mit einem mittleren Teilchendurchmesser von mindestens  $1 \mu\text{m}$  und einer intrinsischen Viskosität von weniger als 3 dl/g einsetzt.
- 20
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten (ii) und (iii) des Retentionsmittelsystems separat oder als Mischung zum Papierstoff dosiert.
- 25
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Retentionsmittelsystem
- (i) mindestens ein Vinylamineinheiten enthaltendes Polymer in Form der freien Basen oder der Salze, das erhältlich ist durch Hydrolyse von Vinylformamideinheiten enthaltenden Polymeren, wobei der Hydrolysegrad 0,5 bis 100 Mol-% beträgt,
- 30
- (ii) mindestens ein lineares, anionisches Polymer mit einer Molmasse von mindestens 2 Millionen aus (a) Acrylamid und/oder Methacrylamid und (b) Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure und/oder Salze der genannten Säuren, und/oder Bentonit und/oder Kieselgel und
- 35
- (iii) mindestens ein teilchenförmiges, anionisches, vernetztes organisches Polymer, das mindestens eine ethylenisch ungesättigte  $C_3$ - bis  $C_5$ -Carbonsäure, eine ethylenisch ungesättigte Sulfonsäure oder ein Salz der genannten Säuren sowie jeweils mindestens einen Vernetzer einpolyme-
- 40

riert enthält, und das durch umgekehrte Emulsionspolymerisation herstellbar ist,

enthält.

5

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Retentionsmittel als Komponente (i) ein Vinylamineinheiten enthaltendes Polymer mit einer Molmasse  $M_w$  von 10 000 bis 500 000 und ein Vinylamineinheiten enthaltendes Polymer mit einer Molmasse von mindestens 1 Million enthält.

10

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das Vinylamineinheiten enthaltende Polymer (i) in einer Menge von 0,003 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, einsetzt.

15

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man das lineare, anionische Polymer und/oder das verzweigte, anionische, wasserlösliche Polymer der Komponente (ii) in einer Menge von 0,003 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, einsetzt.

20

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man das teilchenförmige, anionische, vernetzte, organische Polymere (iii) in einer Menge von 30 bis 1000 g/t trockenen Papierstoff einsetzt.

25

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man Bentonit und/oder Kieselgel der Komponente (ii) in einer Menge von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, einsetzt.

9. Verwendung eines Retentionsmittelsystem aus

30

(i) mindestens einem Vinylamineinheiten enthaltendem Polymer in Form der freien Basen, der Salze und/oder in quaternierter Form als alleiniges kationisches Polymer,

(ii) mindestens einem linearen, anionischen Polymer mit einer Molmasse  $M_w$  von mindestens 1 Million und/oder mindestens einem verzweigten, anionischen, wasserlöslichen Polymer und/oder Bentonit und/oder Kieselgel und

35

(iii) mindestens einem teilchenförmigen, anionischen, vernetzten, organischen Polymer mit einem mittleren Teilchendurchmesser von mindestens 1  $\mu\text{m}$  und einer intrinsischen Viskosität von weniger als 3 dl/g

40

als Additiv bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/066019

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. D21H21/10

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 practical, 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.
X	WO 01/34908 A (CIBA SPEC CHEM WATER TREAT LTD [GB]; CDM AB [SE]) 17 May 2001 (2001-05-17) cited in the application page 1 page 3 - page 6 page 8 - page 9 page 18	1, 2, 9
A	WO 2004/015200 A (BASF AG [DE]; BLUM RAINER [DE]; HEMEL RALF [DE]; MAHR NORBERT [DE]; LO) 19 February 2004 (2004-02-19) page 3, line 13 - line 30 page 4, line 10 - line 26 page 5, line 9 - page 6, line 26 <p style="text-align: center;">----- -/-- -----</p>	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 December 2006

Date of mailing of the international search report

21/12/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Settele, Ulrika

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/066019

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 27 553 A1 (BASF AG [DE]) 15 January 1998 (1998-01-15) abstract -----	1-9
A	US 2003/136534 A1 (JOHANSSON-VESTIN HANS [SE] ET AL) 24 July 2003 (2003-07-24) page 1, paragraph 17 page 3, paragraph 36 - paragraph 38 -----	1-9
A	US 6 103 065 A (HUMPHREYS HARRY NELSON [US] ET AL) 15 August 2000 (2000-08-15) column 4, line 5 - line 49 -----	1-9
A	WO 02/33171 A (CIBA SPEC CHEM WATER TREAT LTD [GB]) 25 April 2002 (2002-04-25) cited in the application page 3 -----	1-9
A	WO 98/29604 A (ALLIED COLLOIDS LTD [GB]; HEARD MICHAEL [US]; CHEN GORDON [US]; STOCKW) 9 July 1998 (1998-07-09) cited in the application page 6, line 1 - line 13 -----	1-9
A	US 2003/192664 A1 (KULICK RUSSELL J [US] ET AL) 16 October 2003 (2003-10-16) cited in the application page 1, paragraph 1 page 2, paragraph 15 - paragraph 17 page 3, paragraph 38 - paragraph 43 -----	1-9
A	EP 0 462 365 A1 (AMERICAN CYANAMID CO [US] CYTEC TECH CORP [US]) 27 December 1991 (1991-12-27) cited in the application page 3, line 23 - line 54 -----	1-9
A	US 2002/166648 A1 (FROLICH STEN [SE] ET AL) 14 November 2002 (2002-11-14) abstract -----	1-9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/066019

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0134908	A	17-05-2001	AT 257194 T	15-01-2004
			AU 777748 B2	28-10-2004
			AU 1391201 A	06-06-2001
			BR 0015370 A	09-07-2002
			CA 2388970 A1	17-05-2001
			CN 1387598 A	25-12-2002
			CZ 20021577 A3	12-11-2003
			DE 60007549 D1	05-02-2004
			DE 60007549 T2	17-06-2004
			DK 1228273 T3	03-05-2004
			EP 1228273 A1	07-08-2002
			ES 2213057 T3	16-08-2004
			HU 0203293 A2	28-04-2003
			JP 2003514141 T	15-04-2003
			KR 20020059704 A	13-07-2002
			MX PA02004587 A	06-06-2005
			NO 20022055 A	30-04-2002
			NZ 518469 A	29-08-2003
			PL 354900 A1	22-03-2004
			PT 1228273 T	31-05-2004
			SK 6272002 A3	06-11-2002
			TW 550325 B	01-09-2003
			US 6391156 B1	21-05-2002
ZA 200203515 A	29-04-2003			
WO 2004015200	A	19-02-2004	AU 2003250139 A1	25-02-2004
			BR 0313051 A	14-06-2005
			CA 2494648 A1	19-02-2004
			CN 1675432 A	28-09-2005
			EP 1529133 A1	11-05-2005
			JP 2005534824 T	17-11-2005
			US 2005247420 A1	10-11-2005
DE 19627553	A1	15-01-1998	AT 196937 T	15-10-2000
			CA 2258569 A1	15-01-1998
			WO 9801623 A1	15-01-1998
			EP 0910701 A1	28-04-1999
			ES 2151736 T3	01-01-2001
			JP 2000514144 T	24-10-2000
			NO 990078 A	08-01-1999
			US 6132558 A	17-10-2000
US 2003136534	A1	24-07-2003	US 2005061462 A1	24-03-2005
US 6103065	A	15-08-2000	CA 2299201 A1	30-09-2000
WO 0233171	A	25-04-2002	AT 312237 T	15-12-2005
			AU 2164602 A	29-04-2002
			AU 2002221646 B2	28-10-2004
			BR 0114676 A	06-01-2004
			CA 2425197 A1	25-04-2002
			CN 1476505 A	18-02-2004
			CZ 20031059 A3	15-12-2004
			DE 60115692 T2	20-07-2006
			DK 1328683 T3	18-04-2006
			EP 1328683 A1	23-07-2003
			ES 2253445 T3	01-06-2006
			HU 0301435 A2	29-09-2003

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/066019

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0233171	A		JP 3713018 B2	02-11-2005
			JP 2004511679 T	15-04-2004
			JP 2006009239 A	12-01-2006
			KR 20030042470 A	28-05-2003
			MX PA03003380 A	25-01-2005
			NO 20031518 A	28-05-2003
			NZ 525113 A	26-03-2004
			PL 363690 A1	29-11-2004
			SK 4592003 A3	07-10-2003
			US 2002066540 A1	06-06-2002
		ZA 200302614 A	15-04-2004	
WO 9829604	A	09-07-1998	AT 269359 T	15-07-2004
			AT 215640 T	15-04-2002
			AU 722170 B2	27-07-2000
			AU 7891798 A	31-07-1998
			BR 9714456 A	21-03-2000
			CA 2276424 A1	09-07-1998
			CN 1260017 A	12-07-2000
			DE 69711697 D1	08-05-2002
			DE 69711697 T2	17-10-2002
			DE 69729595 D1	22-07-2004
			DE 69729595 T2	23-06-2005
			DK 950138 T3	01-07-2002
			EP 0950138 A1	20-10-1999
			ES 2221631 T3	01-01-2005
			ES 2173498 T3	16-10-2002
			ID 22818 A	09-12-1999
			ID 30152 A	08-11-2001
			IL 130571 A	01-12-2002
			JP 2002509587 T	26-03-2002
			NO 993146 A	24-06-1999
NZ 336427 A	25-05-2001			
PT 1167392 T	30-11-2004			
PT 950138 T	30-08-2002			
TW 557335 B	11-10-2003			
ZA 9711714 A	25-06-1998			
US 2003192664	A1	16-10-2003	NONE	
EP 0462365	A1	27-12-1991	AR 247438 A1	29-12-1994
			AT 161910 T	15-01-1998
			AU 646441 B2	24-02-1994
			AU 7402191 A	19-12-1991
			BR 9101722 A	24-12-1991
			CA 2044698 A1	19-12-1991
			DE 69128563 D1	12-02-1998
			DE 69128563 T2	16-04-1998
			DK 462365 T3	02-03-1998
			ES 2111543 T3	16-03-1998
			FI 912924 A	19-12-1991
			JP 2948358 B2	13-09-1999
			JP 4241197 A	28-08-1992
			MX 174548 B	25-05-1994
			NO 912348 A	19-12-1991
			NZ 238402 A	27-07-1993
			US 5167766 A	01-12-1992

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/066019

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		ZA 9104628 A	25-03-1992
US 2002166648 A1	14-11-2002	US 2005236126 A1	27-10-2005
		US 2002096289 A1	25-07-2002

---

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/066019

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
INV. D21H21/10

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.
X	WO 01/34908 A (CIBA SPEC CHEM WATER TREAT LTD [GB]; CDM AB [SE]) 17. Mai 2001 (2001-05-17) in der Anmeldung erwähnt Seite 1 Seite 3 - Seite 6 Seite 8 - Seite 9 Seite 18	1,2,9
A	WO 2004/015200 A (BASF AG [DE]; BLUM RAINER [DE]; HEMEL RALF [DE]; MAHR NORBERT [DE]; LO) 19. Februar 2004 (2004-02-19) Seite 3, Zeile 13 - Zeile 30 Seite 4, Zeile 10 - Zeile 26 Seite 5, Zeile 9 - Seite 6, Zeile 26  -/--	1-9

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

- |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
11. Dezember 2006	21/12/2006

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

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/066019

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	DE 196 27 553 A1 (BASF AG [DE]) 15. Januar 1998 (1998-01-15) Zusammenfassung	1-9
A	US 2003/136534 A1 (JOHANSSON-VESTIN HANS [SE] ET AL) 24. Juli 2003 (2003-07-24) Seite 1, Absatz 17 Seite 3, Absatz 36 - Absatz 38	1-9
A	US 6 103 065 A (HUMPHREYS HARRY NELSON [US] ET AL) 15. August 2000 (2000-08-15) Spalte 4, Zeile 5 - Zeile 49	1-9
A	WO 02/33171 A (CIBA SPEC CHEM WATER TREAT LTD [GB]) 25. April 2002 (2002-04-25) in der Anmeldung erwähnt Seite 3	1-9
A	WO 98/29604 A (ALLIED COLLOIDS LTD [GB]; HEARD MICHAEL [US]; CHEN GORDON [US]; STOCKW) 9. Juli 1998 (1998-07-09) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 1 - Zeile 13	1-9
A	US 2003/192664 A1 (KULICK RUSSELL J [US] ET AL) 16. Oktober 2003 (2003-10-16) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Absatz 1 Seite 2, Absatz 15 - Absatz 17 Seite 3, Absatz 38 - Absatz 43	1-9
A	EP 0 462 365 A1 (AMERICAN CYANAMID CO [US] CYTEC TECH CORP [US]) 27. Dezember 1991 (1991-12-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 23 - Zeile 54	1-9
A	US 2002/166648 A1 (FRÖLICH STEN [SE] ET AL) 14. November 2002 (2002-11-14) Zusammenfassung	1-9

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP2006/066019**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0134908	A	17-05-2001	AT 257194 T	15-01-2004
			AU 777748 B2	28-10-2004
			AU 1391201 A	06-06-2001
			BR 0015370 A	09-07-2002
			CA 2388970 A1	17-05-2001
			CN 1387598 A	25-12-2002
			CZ 20021577 A3	12-11-2003
			DE 60007549 D1	05-02-2004
			DE 60007549 T2	17-06-2004
			DK 1228273 T3	03-05-2004
			EP 1228273 A1	07-08-2002
			ES 2213057 T3	16-08-2004
			HU 0203293 A2	28-04-2003
			JP 2003514141 T	15-04-2003
			KR 20020059704 A	13-07-2002
			MX PA02004587 A	06-06-2005
			NO 20022055 A	30-04-2002
			NZ 518469 A	29-08-2003
			PL 354900 A1	22-03-2004
			PT 1228273 T	31-05-2004
			SK 6272002 A3	06-11-2002
TW 550325 B	01-09-2003			
US 6391156 B1	21-05-2002			
ZA 200203515 A	29-04-2003			
WO 2004015200	A	19-02-2004	AU 2003250139 A1	25-02-2004
			BR 0313051 A	14-06-2005
			CA 2494648 A1	19-02-2004
			CN 1675432 A	28-09-2005
			EP 1529133 A1	11-05-2005
			JP 2005534824 T	17-11-2005
			US 2005247420 A1	10-11-2005
DE 19627553	A1	15-01-1998	AT 196937 T	15-10-2000
			CA 2258569 A1	15-01-1998
			WO 9801623 A1	15-01-1998
			EP 0910701 A1	28-04-1999
			ES 2151736 T3	01-01-2001
			JP 2000514144 T	24-10-2000
			NO 990078 A	08-01-1999
			US 6132558 A	17-10-2000
US 2003136534	A1	24-07-2003	US 2005061462 A1	24-03-2005
US 6103065	A	15-08-2000	CA 2299201 A1	30-09-2000
WO 0233171	A	25-04-2002	AT 312237 T	15-12-2005
			AU 2164602 A	29-04-2002
			AU 2002221646 B2	28-10-2004
			BR 0114676 A	06-01-2004
			CA 2425197 A1	25-04-2002
			CN 1476505 A	18-02-2004
			CZ 20031059 A3	15-12-2004
			DE 60115692 T2	20-07-2006
			DK 1328683 T3	18-04-2006
			EP 1328683 A1	23-07-2003
			ES 2253445 T3	01-06-2006
			HU 0301435 A2	29-09-2003

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP2006/066019**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0233171	A		JP 3713018 B2	02-11-2005
			JP 2004511679 T	15-04-2004
			JP 2006009239 A	12-01-2006
			KR 20030042470 A	28-05-2003
			MX PA03003380 A	25-01-2005
			NO 20031518 A	28-05-2003
			NZ 525113 A	26-03-2004
			PL 363690 A1	29-11-2004
			SK 4592003 A3	07-10-2003
			US 2002066540 A1	06-06-2002
			ZA 200302614 A	15-04-2004
WO 9829604	A	09-07-1998	AT 269359 T	15-07-2004
			AT 215640 T	15-04-2002
			AU 722170 B2	27-07-2000
			AU 7891798 A	31-07-1998
			BR 9714456 A	21-03-2000
			CA 2276424 A1	09-07-1998
			CN 1260017 A	12-07-2000
			DE 69711697 D1	08-05-2002
			DE 69711697 T2	17-10-2002
			DE 69729595 D1	22-07-2004
			DE 69729595 T2	23-06-2005
			DK 950138 T3	01-07-2002
			EP 0950138 A1	20-10-1999
			ES 2221631 T3	01-01-2005
			ES 2173498 T3	16-10-2002
			ID 22818 A	09-12-1999
			ID 30152 A	08-11-2001
			IL 130571 A	01-12-2002
			JP 2002509587 T	26-03-2002
			NO 993146 A	24-06-1999
			NZ 336427 A	25-05-2001
			PT 1167392 T	30-11-2004
			PT 950138 T	30-08-2002
TW 557335 B	11-10-2003			
ZA 9711714 A	25-06-1998			
US 2003192664	A1	16-10-2003	KEINE	
EP 0462365	A1	27-12-1991	AR 247438 A1	29-12-1994
			AT 161910 T	15-01-1998
			AU 646441 B2	24-02-1994
			AU 7402191 A	19-12-1991
			BR 9101722 A	24-12-1991
			CA 2044698 A1	19-12-1991
			DE 69128563 D1	12-02-1998
			DE 69128563 T2	16-04-1998
			DK 462365 T3	02-03-1998
			ES 2111543 T3	16-03-1998
			FI 912924 A	19-12-1991
			JP 2948358 B2	13-09-1999
			JP 4241197 A	28-08-1992
			MX 174548 B	25-05-1994
			NO 912348 A	19-12-1991
			NZ 238402 A	27-07-1993
			US 5167766 A	01-12-1992

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP2006/066019**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		ZA 9104628 A	25-03-1992
US 2002166648 A1	14-11-2002	US 2005236126 A1	27-10-2005
		US 2002096289 A1	25-07-2002
<hr/>			