

(19)



(11)

EP 4 163 436 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
12.04.2023 Patentblatt 2023/15

(21) Anmeldenummer: **22200002.8**

(22) Anmeldetag: **06.10.2022**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
D21H 11/18 ^(2006.01) **D21H 11/20** ^(2006.01)
D21H 17/28 ^(2006.01) **D21H 17/29** ^(2006.01)
D21H 17/32 ^(2006.01) **D21H 17/37** ^(2006.01)
D21H 17/67 ^(2006.01) **D21H 21/18** ^(2006.01)
D21H 21/20 ^(2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
D21H 21/18; D21H 11/18; D21H 11/20;
D21H 17/28; D21H 17/29; D21H 17/32;
D21H 17/375; D21H 17/675; D21H 21/20

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
 Benannte Erstreckungsstaaten:
BA
 Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(30) Priorität: **08.10.2021 DE 102021005047**

(71) Anmelder: **Factum Consult GmbH**
81247 München (DE)

(72) Erfinder:
 • **Peneder, Nadine**
8952 Schlieren (CH)
 • **Delaunay-Driquet, Lucile**
8810 Horgen (CH)
 • **Wolfinger, Dr. Tobias**
73079 Süssen (DE)
 • **Walesch, Dieter**
81247 München (DE)

(74) Vertreter: **Demski, Siegfried**
Demski & Nobbe
Patentanwälte
Mülheimer Strasse 210
47057 Duisburg (DE)

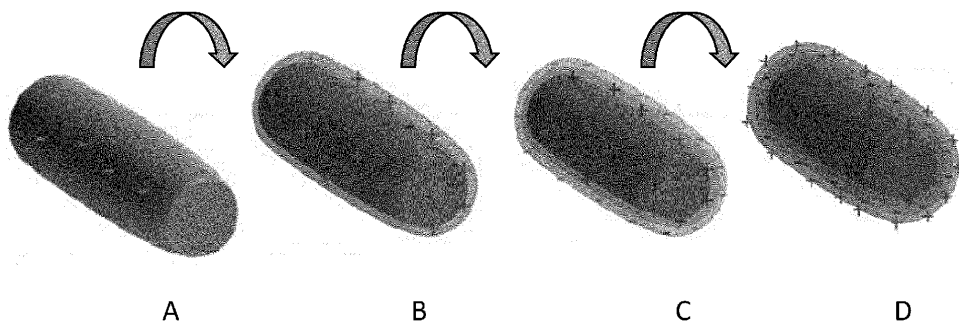
(54) **ZUSAMMENSETZUNG MIT EINEM POLYELEKTROLYTSYSTEM UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG**

(57) Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Herstellung von Papier, umfassend ein Polyelektrolytsystem und mikrofibrillierte Zellulose, wobei das Polyelektrolytsystem Zellstofffasern umfasst und zumindest ein Teil der einzelnen Zellstofffasern abwechselnd mit mindestens einer ersten kationischen Elektrolytschicht und mindestens einer ersten anionischen Elektrolyt-

schicht zumindest teilweise umhüllt sind. Durch die kationische und anionische Elektrolytschicht werden die mechanischen Eigenschaften verbessert und die Zellstofffaser mechanisch widerstandsfähiger. Durch die Zugabe von mikrofibrillierter Zellulose wird zusätzlich die Spaltfestigkeit (Scott Bond) erhöht.

Figur 1

1/X



EP 4 163 436 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung mit einem Polyelektrolytssystem, die Herstellung einer solchen Zusammensetzung sowie Papier hergestellt aus einer solchen Zusammensetzung.

[0002] Die wirtschaftliche Herstellung von Papier erfordert eine gute Lauffähigkeit einer Papiermaschine. Um eine gute Lauffähigkeit zu erreichen, muss das Papier in jedem Teilprozess entlang der gesamten Papiermaschinenlinie mit einer geringen Anzahl von Bahnrisen gut laufen. Es wurde festgestellt, dass viele der Lauffähigkeitsprobleme auftreten, wenn sich die Papierbahn noch im nassen Zustand befindet. Für eine hohe Produktionseffizienz der gesamten Papierherstellungslinie ist eine gute Lauffähigkeit am Anfang der Papiermaschine, wenn das Papier also noch nass ist, von Vorteil.

[0003] Die Lauffähigkeit von nassem Papier kann durch Erhöhung der Festigkeit der nassen Bahn erhöht werden. Eine Reihe von Lösungen sind für die Erhöhung der Festigkeit der nassen Papierbahn bekannt, wie z.B. die Erhöhung des Schlaggrades der Pulpe, Variation in der gesamten Stoffzusammensetzung oder der Bahnspannung im Prozess.

[0004] Viele dieser Lösungen führen jedoch gleichzeitig zu einer Verschlechterung der Eigenschaften des fertig produzierten Papiers oder zu einer erheblichen Erhöhung der Produktionskosten. So kann beispielsweise eine Erhöhung des Schlaggrades die Rollneigung erhöhen und die Eigenschaften des Endpapiers negativ beeinflussen.

[0005] Traditionelle Nassfestigkeitsadditive, die zur Erhöhung der Nassfestigkeit der getrockneten Endpapierbahn verwendet werden, erhöhen nicht die Festigkeit der Nasspapierbahn, d.h. die Festigkeit von nie getrockneten Nassbahnen. Dies liegt daran, dass Nassfestigkeitsadditive typischerweise erwärmt und ausgehärtet werden müssen, bevor sie festigkeitsverbessernde Eigenschaften zeigen.

[0006] Des Weiteren können je nach hergestelltem Papier weitere Produktionsschritte notwendig sein, die einen limitierenden Faktor in der Produktionskapazität darstellen. Beispielsweise muss bei der Herstellung von Folienroh papier aufgrund der Beschaffenheit des Papiers ein Leimpressschritt eingefügt werden, was einen wesentlichen Einfluss auf die Produktionseffizienz ausübt. Das Verfahren mit der Leimpresse erfordert ein Wiederbefeuchten und Trocknen des Materials.

[0007] Aus dem Stand der Technik ist bekannt, dass Polyelektrolytkomplexe die Berstfestigkeit von Papier erhöhen können. So beschreibt beispielsweise WO 2018/229333 A1 ein Verfahren zur Erhöhung der Festigkeitseigenschaften von Papier mittels Polyelektrolytkomplexen. Die Verwendung von Komplexen führt jedoch zu einer lokal konzentrierten Ladungsdichte, was zu unterschiedlichen Festigkeiten innerhalb des Papiers führen kann.

[0008] Es ist daher eine Aufgabe der Erfindung die Nachteile des Stands der Technik zu überwinden. Es ist insbesondere eine Aufgabe der Erfindung eine Zusammensetzung für die Herstellung von Papier bereitzustellen, die eine effiziente Herstellung von mechanischem festem Papier ermöglicht und ein Verfahren aufzuzeigen, um die Zusammensetzung herzustellen. Es ist weiter eine Aufgabe der Erfindung Papier, hergestellt aus einer solchen Zusammensetzung, bereitzustellen.

[0009] Zumindest ein Teil der Aufgaben werden durch die Gegenstände der unabhängigen Ansprüche gelöst. Weitere bevorzugte Ausführungsformen sind in den abhängigen Ansprüchen genannt.

[0010] Ein erster Aspekt der Erfindung betrifft ein Polyelektrolytssystem umfassend Zellstofffasern. Die Zellstofffasern sind vorzugsweise in Wasser suspendiert. Die Zellstofffasern können gemahlen und/oder ungemahlen vorliegen. Zumindest ein Teil der einzelnen Zellstofffasern sind abwechselnd mit mindestens einer ersten kationischen Elektrolytschicht und mindestens einer ersten anionischen Elektrolytschicht zumindest teilweise umhüllt. Zellstofffasern haben üblicherweise eine anionische Oberfläche, weshalb die erste Elektrolytschicht, die direkt an diese Oberfläche der Zellstofffasern anheftet, immer kationisch ist. Auf diese kationische Elektrolytschicht folgt dann eine anionische Elektrolytschicht. Die Zellstofffasern können dabei nur teilweise oder vollständig von den Schichten umhüllt sein. Bevorzugt ist eine vollständige Umhüllung.

[0011] Bei den Zellstofffasern kann es sich um Eukalyptus, Laubholz, Nadelholz, Baumwolle, Bambus, neuen Zellstoff oder recyceltem Zellstoff handeln. Beispielsweise kann es sich bei den Zellstofffasern um Sekundärfasern aus Altpapier oder Altpappe handeln. Die Herstellung von Zellstoff ist dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt.

[0012] Das Polyelektrolytssystem zeichnet sich dadurch aus, dass die einzelnen Elektrolytschichten gleichmäßig über die Fasern verteilt sind und eine gleichmäßige Verteilung der Ladungsdichte gewährleistet ist.

[0013] Vorzugsweise ist zumindest der eine Teil der Zellstofffasern mit mindestens einer zweiten kationischen Elektrolytschicht umhüllt. Somit verfügen die Fasern einerseits über eine gleichmäßig verteilte Ladungsdichte und andererseits kann die negativ geladene Oberfläche der Zellstofffasern in eine positiv geladene Oberfläche geändert werden, was die Möglichkeiten weiterer Oberflächenmodifikation erweitert.

[0014] Grundsätzlich ist es möglich mehrere kationische Elektrolytschichten und anionische Elektrolytschichten alternierend auf die einzelnen Zellstofffasern zu bringen, so dass je nach Anwendung eine unterschiedlich hohe Ladungsdichte auf die Fasern bringbar ist. Es ist also möglich, dass die einzelnen Zellstofffasern über zwei oder mehrere kationische und anionische Elektrolytschichten verfügen. Dabei kann die äußere Schicht kationisch oder anionisch sein. Die Wahl der Ladung der äußeren Schicht richtet sich dabei insbesondere an die gewünschte Applikation.

[0015] Bevorzugt umfasst die erste und/oder zweite kationische Elektrolytschicht kationische Stärke. Die Stärke kann Kartoffelstärke mit DS von 0.065 und einer Ladungsdichte von 0.38 meq/g oder DS 0.065 und einer Ladungsdichte von 0.525 meq/g sein. Weitere kationische Elektrolyte können kationisierte mikrofibrillierte Zellulose, Polyallylamin-Hydrochlorid (PAH), Polyethylenimin (PEI), Polyvinylamin (PVAm), Polyamidamin-Epichlorhydrinharz (PAAE), Chitosan, Hydroxyethylcellulose Ethoxylat (HECE), kationische Polyacrylamide, Polyacrylamid-co-diallyldimethylammoniumchlorid (PAM-DADMAC), Polyacrylamid-co-[3-(2-methylpropionamido)propyl]-trimethylammoniumchlorid (PAM-MAPTAC) oder Kombinationen davon sein. Der Vorteil von kationische Stärke liegt darin, dass es sich dabei um ein Produkt handelt, dass auf einen natürlichen Rohstoff basiert und somit einerseits umweltfreundlicher als vollständig synthetische Elektrolyte ist und andererseits einfach zugänglich ist. Der Einsatz von synthetischen kationischen Elektrolyten ist ebenso

möglich.
[0016] Insbesondere ist es beim Vorliegen mehrerer kationischen Elektrolytschichten denkbar, dass alle diese Schichten kationische Stärke umfassen. Es ist aber auch möglich, dass die Schichten unterschiedliche kationische Elektrolytschichten sind.

[0017] Die erste anionische Elektrolytschicht umfasst vorzugsweise anionische Stärke, bevorzugt Aldehyd-Kartoffelstärke. Es sind aber auch andere anionische Elektrolytschichten denkbar, beispielsweise anionische synthetische Polymere wie Polyacrylsäure (PAA). Auch die Verwendung von Carboxymethylcellulose (CMC), PAAE, Heparin oder weitere anionische Polysaccharide oder Kombinationen davon, beispielsweise TEMPO-oxidierte mikrofibrillierte Zellulose, ist möglich. TEMPO (Tetramethylpiperidinyloxyl) wird beispielsweise als Oxidationsmittel eingesetzt. Bei mehreren anionischen Elektrolytschichten können diese jeweils den gleichen anionischen Elektrolyt umfassen oder aber unterschiedliche anionische Elektrolyte aufweisen.

[0018] Der Vorteil von anionischer Stärke liegt darin, dass es sich dabei um ein Produkt handelt, dass auf einen natürlichen Rohstoff basiert und somit einerseits umweltfreundlicher als vollständig synthetische Elektrolyte ist und andererseits einfach zugänglich ist. Der Einsatz von synthetischen anionischen Elektrolyten ist dennoch möglich.

[0019] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Herstellung von Papier umfassend ein Polyelektrolytsystem wie vorhergehend beschrieben und späterer Zugabe von mikrofibrillierte Zellulose. Mikrofibrillierte Zellulose besitzt eine große Oberfläche, sodass eine höhere Absättigung des Polyelektrolytsystems erforderlich ist. Durch die nachträgliche Zugabe der mikrofibrillierten Zellulose ist eine schnellere Absättigung des Polyelektrolytsystems mit geringerer Zugabe von kationischen und anionischen Substanzen zur Ausbildung der Elektrolytschichten möglich und die spätere Zugabe der mikrofibrillierten Zellulose beeinflusst nicht die Absättigung des Polyelektrolytsystems. Eine spätere Zugabe der mikrofibrillierten Zellulose bezieht sich hierbei auf den wesentlichen Anteil von 1 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Gesamttrockenmasse der Suspension. Zumindest ein Teil der einzelnen Zellstofffasern des Polyelektrolytsystems ist abwechselnd mit mindestens einer ersten kationischen Elektrolytschicht und mindestens einer ersten anionischen Elektrolytschicht zumindest teilweise umhüllt. Bevorzugt ist eine vollständige Umhüllung, wie vorhergehend dargelegt.

[0020] Es hat sich überraschend gezeigt, dass eine solche Zusammensetzung die Papiergefügefestigkeit, den sogenannten Scott Bond, von Papier erhöht, was dieses wiederum mechanisch widerstandsfähiger macht. Hierbei steht insbesondere die Spaltfestigkeit bzw. Lagenfestigkeit der Zellstofffasern in Z-Richtung zur Längserstreckung der Zellstofffasern im Vordergrund, um unter gleichzeitiger Beibehaltung der Porosität und Imprägnierfähigkeit eine Aufspaltung von Faserschichten zu vermeiden. Aber auch andere mechanische Eigenschaften, wie beispielsweise die Zugspannung, werden verbessert.

[0021] Die Zellstofffasern des Polyelektrolytsystems der Zusammensetzung können alternierend mit weiteren Elektrolytschichten umgeben sein, wie vorhergehend beschrieben.

[0022] Die mikrofibrillierte Zellulose weist in der Zusammensetzung vorzugsweise eine Konzentration im Bereich von 1 bis 10 Gew.%, weiter bevorzugt 2 bis 7 Gew.% und besonders bevorzugt 5 Gew.% bezogen auf die Trockenmasse Zellstoff auf.

[0023] Mikrofibrillierte Zellulose in diesem Konzentrationsbereich liefert besonders gute Ergebnisse in Bezug auf die Papiergefügefestigkeit (Scott Bond).

[0024] Vorzugsweise umfasst die Zusammensetzung weitere mineralische Füllstoffe und/oder Pigmente. Die Füllstoffe und/oder Pigmente sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe: Aluminium, Aluminiumoxid, Aluminiumsilikat, Calcium, Calciumcarbonat, Chrom, Clay, Eisen, Eisenoxide, Kaolin, Korund, Magnesium, Magnesiumcarbonat, Magnesiumsilikat, Silizium, Siliziumdioxid, Talkum, Titandioxid, Zink, Zinksulfid, Zinnoxid oder deren Gemische. Weiter denkbar sind auch anorganische Stoffe wie Diatomit. Besonders bevorzugt ist Titandioxid. Die Zugabe von Titandioxid ist insbesondere bei der Fertigung von Dekorpapier zur Herstellung von gepressten Werkstoffplatten aus Fasermaterialien für die Fußboden- und Möbelindustrie vorteilhaft. Es hat sich überraschend gezeigt, dass die Retention mit Titandioxid auf bis zu 90 % verbessert werden kann. Dies ist eine deutliche Steigerung gegenüber dem im Stand der Technik bekannten 30 bis 40 %. Möglich ist auch der Einsatz von modifiziertem Titandioxidpigment, beispielsweise mit Aluminium, Antimon, Niob, Zink oder Silizium dotiertes Titandioxidpigment.

[0025] Die Zusammensetzung kann weitere Additive umfassen. Die Additive sind vorzugsweise ausgewählt aus der

Gruppe bestehend aus: mikrofibrillierter Zellulose, Nassfestmittel, Guar, Stärke, Alginat, Polyacrylamid organische Stoffe wie Melamin-Formaldehydharz, Harnstoff-Formaldehydharz, Acrylate, Polyvinylalkohole, modifizierter Polyvinylalkohol, Polyvinylacrylate, Polyacrylate, synthetische Bindemittel, Bindemittel natürlichen Ursprungs wie Stärke, modifizierte Stärke, Carboxymethylcellulose oder Mischungen davon. Als Nassfestmittel kommen beispielsweise Polyamid/Polyamin-Epichlorhydrin-Harze, andere Polyaminderivate oder Polyamidderivate, kationisches Polyacrylat, modifiziertes Melamin-Formaldehyd-Harz, oder kationische Stärke in Frage.

[0026] Durch Zugabe weiterer Additive können die Papiereigenschaften oder die Eigenschaften des Papiers für verschiedene Anwendungen eingestellt werden. So wird beispielsweise die Luftdurchlässigkeit in der Reihenfolge MFC > Guar > Stärke > Alginat > PAM verringert, wodurch sich die Luftdurchlässigkeit insbesondere bei Papier einstellen lässt.

[0027] Die Erfindung betrifft weiter ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung wie vorhergehend beschrieben. Das Verfahren umfasst die Schritte:

- a) Bereitstellen einer ersten Suspension aus Zellstofffasern,
- b) Vermischen der ersten Suspension mit einer ersten kationischen Elektrolytlösung zur Bildung einer zweiten Suspension, wobei zumindest ein Teil der Zellstofffasern in der zweiten Suspension von einer ersten kationischen Elektrolytschicht zumindest teilweise, bevorzugt vollständig, umhüllt werden,
- c) Vermischen der zweiten Suspension aus Schritt b) mit einer ersten anionischen Elektrolytlösung zur Bildung eines Polyelektrolytsystems,
- d) Hinzufügen von mikrofibrillierte Zellulose zu dem Polyelektrolytsystem.

[0028] Das Verfahren kann als kontinuierliches Verfahren oder als Batch-Prozess durchgeführt werden, wobei Schritt d) erst nach Herstellung der Suspension des Polyelektrolytsystems erfolgt.

[0029] Es hat sich überraschend gezeigt, dass dieses Verfahren eine Schichten-für-Schichten-Bildung des Polyelektrolytsystems ermöglicht und so der nachteiligen Polyelektrolytkomplex-Bildung entgegen wirkt. Somit wird eine gleichmäßige Verteilung der Ladungen über die Zellstofffasern ermöglicht. Das Hinzufügen der mikrofibrillierten Zellulose ermöglicht die Bereitstellung einer Zusammensetzung zur Herstellung von Papiermaterial mit einer hohen inneren Papiergefügefestigkeit.

[0030] Wahlweise kann zwischen Schritt b) und c) ein Spülschritt eingefügt werden. Durch den Spülschritt kann überschüssiges Material entfernt werden und eine zusätzliche Bildung von Polyelektrolytkomplexen wird vermieden. Es ist denkbar, dass das überschüssige Material aufbereitet wird, um erneut eingesetzt zu werden. Die Schritte der Aufbereitung sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt.

[0031] Vorzugsweise wird das Polyelektrolytsystem aus Schritt c) mit mindestens einer zweiten kationischen Elektrolytlösung zur Bildung einer dritten Suspension vermischt. Zumindest ein Teil der Zellstofffasern in der dritten Suspension können somit von einer zweiten kationischen Elektrolytschicht zumindest teilweise, bevorzugt vollständig, umhüllt werden.

[0032] Alternativ ist es auch denkbar, dass die Suspension abwechselnd mit mindestens zwei kationischen und mindestens zwei anionischen Elektrolytlösungen in Kontakt gebracht wird. Auch mehr als jeweils zwei Elektrolytlösungen sind denkbar. Vorzugsweise wird die Suspension zwischen den jeweiligen Kontakten mit den Elektrolytlösungen gespült. Bei den kationischen bzw. anionischen Elektrolytlösungen kann es sich um dieselbe Elektrolytlösung handeln oder aber um unterschiedliche Elektrolytlösungen. Wahlweise kann die letzte Elektrolytlösung kationisch oder anionisch sein, je nach geplanter Anwendung.

[0033] Je mehr Elektrolytlösungen verwendet werden und damit Elektrolytschichten auf den Fasern vorhanden sind, desto höher ist der Scott Bond des Papiers.

[0034] Um der Adsorption der Elektrolyte beim Vermischen genügend Zeit zu geben, beträgt die Mischzeit vorzugsweise bis 30 min, besonders bevorzugt zwischen 1 und 30 min, ganz besonders bevorzugt zwischen 5 und 20 min und noch mehr bevorzugt 10 min. Das Mischen und/oder Rühren kann bei Raumtemperatur erfolgen. Es ist aber auch möglich, bei erhöhter Temperatur zu arbeiten. Die Temperatur sollte jedoch 60 °C nicht überschreiten.

[0035] Die erste und/oder die zweite kationische Elektrolytlösung kann eine kationische Stärke umfassen. Es ist möglich, dass beide Elektrolytlösungen kationische Stärke umfassen. Vorzugsweise bestehen die erste und/oder zweite kationische Elektrolytlösung aus einer Suspension aus kationischer Stärke und Wasser. Es ist aber auch denkbar, dass die kationischen Elektrolytlösungen unterschiedliche Elektrolyte umfassen. Beispielsweise umfasst die erste kationische Elektrolytlösung kationische Stärke und die zweite kationische Elektrolytlösung kationische mikrofibrillierte Zellulose.

[0036] Vorteilhafterweise weist der erste kationische Elektrolyt der Elektrolytlösung aus Schritt b) eine Konzentration von 1 - 6 Gew.%, vorzugsweise von 1 - 3 Gew.% und der erste anionische Elektrolyt der Elektrolytlösung aus Schritt c) eine Konzentration von 0.1 - 3 Gew.%, vorzugsweise von 0.3 - 1.5 Gew.% auf. Die Konzentration bezieht sich dabei jeweils auf die Trockenmenge Zellstoffs in der Suspension.

[0037] Der zweite kationische Elektrolyt weist vorzugsweise eine Konzentration von 0.1 - 3 Gew.%, vorzugsweise von 0.1 - 1 Gew.% auf, bezogen auf die Trockenmenge Zellstoff in der Suspension.

[0038] Es hat sich überraschend gezeigt, dass die Elektrolyte bei diesen Konzentrationsverhältnissen besonders gut adsorbiert werden. Die Verwendung von überdosierten Elektrolytlösungen kann somit vermieden werden.

[0039] Vorzugsweise verringert sich die Konzentrationen aufeinanderfolgender Elektrolyte, bezogen auf die Trockenmenge Zellstoff in der Suspension. Beispielsweise kann die Konzentration des ersten kationischen Elektrolyten 1.25 Gew.% betragen, des ersten anionischen Elektrolyten 0.4 Gew.% betragen und des zweiten kationischen Elektrolyten 0.2 Gew.% betragen. Eine weitere denkbare Konzentrationsreihe wäre 2.5 Gew.% : 1.0 Gew.% : 0.75 Gew.%.

[0040] Die anionische Elektrolytlösung kann eine anionische Stärke umfassen. Es sind auch andere, beispielsweise vollsynthetische Elektrolytlösungen denkbar. Werden mehrere anionische Elektrolytlösungen verwendet, können alle anionische Stärke umfassen oder wahlweise nur eine oder zwei. Bei mehreren Elektrolytlösungen kann dies eine unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen.

[0041] Die Verwendung von kationischer, respektive anionischer Stärke hat den Vorteil, dass diese auf einen natürlichen Rohstoff basieren und leicht zugänglich sind. Ein Verfahren unter Einsatz solcher Elektrolyte ist zudem umwelt- und ressourcenschonend.

[0042] Vorzugsweise ist der Zellstoff in Wasser suspendiert und die Stärke in Wasser gelöst.

[0043] Die Konzentration der später hinzugefügten mikrofibrillierten Zellulose kann im Bereich von 1 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Gesamttrockenmasse der Suspension, liegen, bevorzugt 2 bis 7 Gew.%, besonders bevorzugt 3 bis 6 Gew.% und insbesondere 5 Gew.%.

[0044] Der Zusammensetzung können weitere Additive hinzugefügt werden. Die Additive sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: mineralische Füllstoffe und/oder Pigmente wie vorhergehend beschrieben, Nassfestmittel wie vorhergehend beschrieben; Guar; Stärke; Alginat; Polyacrylamid oder Mischungen davon.

[0045] Die Zuführung von Additiven hat den Vorteil, dass sich die Eigenschaften von Papier entsprechend der Anwendung einstellen lassen.

[0046] Die Erfindung betrifft weiter Papier, hergestellt aus einer Zusammensetzung wie vorhergehend beschrieben. Das Papier kann dabei beispielsweise ein Dekorpapier, insbesondere Folienroh papier; Papier für Verpackungen jeglicher Art, beispielsweise Lebensmittel; Druckpapier; Isolierpapier oder Hygienepapier sein. Bei dem Isolierpapier kann es sich zum Beispiel um Papier mit akustischen Isoliereigenschaften und/oder wärmeisolierenden Eigenschaften handeln.

[0047] Beispielsweise kann in einer konkreten Ausführung das Papier aus einer Zusammensetzung aus 5 Gew.% mikrofibrillierte Zellulose, bezogen auf die gesamte Trockenmasse in der Suspension, sowie 30 Gew.% TiO₂ und 65 Gew.% Zellstoff hergestellt sein. Ein solches Papier eignet sich besonders als Dekorpapier. Zudem wurde überraschend gefunden, dass sich die Retention maßgeblich um bis zu 90 % im Vergleich zu im Stand der Technik bekannten Zusammensetzungen und Verfahren, die eine Retention von 30 bis 40 % liefern, verbessert.

[0048] Nachfolgend wird die Erfindung an Figuren und Ausführungsbeispielen näher erläutert. Die Erfindung ist nicht auf diese Beispiele limitiert. Es zeigen:

Figur 1: Entstehung eines Polyelektrolytsystems.

Figur 2: Schematische Darstellung eines Verfahrens zur Herstellung eines Polyelektrolytsystems im Labor.

Figur 3: Schematische Darstellung eines industriellen Verfahrens zur Herstellung eines Polyelektrolytsystems.

Figuren 4 - 6: Steigerung des Scott Bonds im Vergleich zu Zellstoff.

Figur 7: Steigerung der Luftdurchlässigkeit und Rauigkeit.

[0049] Figur 1 zeigt schematisch die schrittweise Umhüllung einer Zellstofffaser mit Polyelektrolyt. Die Oberfläche der Zellstofffaser trägt negative Ladungen (A). Nach Aufbringen einer ersten kationischen Elektrolytschicht auf die negativ geladene Oberfläche der Zellstofffaser ist die Zellstofffaser von einer kationischen Elektrolytschicht umhüllt (B). Anschließend wird eine anionische Elektrolytschicht auf die Faser aufgebracht (C), gefolgt von einer erneuten kationischen Elektrolytschicht.

[0050] Figur 2 zeigt schematisch ein Verfahren 1 zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Polyelektrolytsystems im Labormaßstab. Zellstofffasern 2 und eine kationische Elektrolytlösung 3 werden zu einer Suspension 4 zusammengemischt. Anschließend werden die von einer kationischen Elektrolytschicht umhüllten Fasern 5 von der Elektrolytlösung 3 getrennt. Die Fasern 5 werden mit einer anionischen Elektrolytlösung 6 zu einer zweiten Suspension 7 zusammengemischt. Im Anschluss werden die von einer nun anionischen Elektrolytschicht umgebenen Fasern 8 von der Elektrolytlösung 6 getrennt. Die Fasern 8 können nun mit einer weiteren kationischen Elektrolytlösung 12 versetzt werden.

[0051] Figur 3 zeigt schematisch die industrielle Herstellung eines Polyelektrolytsystems. In einem ersten Schritt wird in einer ersten Vorrichtung 21 einer Zellstoffsuspension ein kationisches Elektrolyt zugeführt. Die Suspension wird 10 min gerührt und anschließend über eine erste Leitung 22 in eine zweite Vorrichtung 23 gepumpt. Zu dieser Suspension wird ein anionischer Elektrolyt gegeben und erneut 10 min gerührt. Die so entstandene Suspension wird erneut über eine zweite Leitung 24 in eine dritte Vorrichtung 25 gepumpt. Es erfolgt die Zugabe des zweiten kationischen Elektrolyts. Die Suspension wird erneut 10 min gerührt und in eine Vorrichtung gepumpt, die die Zugabe von MFC ermöglicht (nicht gezeigt).

BEISPIELE

Materialien und Methoden

5 **[0052]** Es wurde ein Eukalyptuszellstoff verwendet. Es wurden Blätter aus ungemahlener Zellstoff und Zellstoff mit einem Entwässerungswiderstand von 25 respektive 35 SR° hergestellt. Als kationische Stärke wurde Solbond PC60 (kationische Stärke aus Kartoffeln) sowie Soljet P500 als anionische Stärke (Derivat der Kartoffelstärke) der Firma Solam GmbH verwendet.

10 BEISPIEL 1 - BLÄTTER AUS EINER ERFINDUNGSGEMÄSSEN ZUSAMMENSETZUNG

15 **[0053]** Zellstoff mit SR° 35 wurde auf eine Stoffdichte von 0.3 Gew. % verdünnt. Anschließend wurden in einem ersten Schritt 1.25 Gew. % kationische Stärke beigemischt. Die Suspension wurde 10 min gerührt. Anschließend wurden 0.4 Gew. % anionische Stärke hinzugefügt. Die resultierende Suspension wurde erneut 10 min gerührt. Anschließend wurden
 20 erneut 0.2 Gew. % kationische Stärke hinzugefügt. Die verwendeten Stärkelösungen wiesen alle eine Konzentration von 1 Gew. % kationischer respektive anionischer Stärke auf. Der Suspension wurde nun 5 Gew. % mikrofibrillierte Zellulose, bezogen auf die Trockenmasse Zellstoff in der Suspension, hinzugefügt. Die finale Konzentration an Zellstoff in der Suspension betrug 0.24 Gew. %. Anschließend wurden Blätter mit einem Gewicht von ca. 2.4 g/m² (Flächengewicht 80 g/m²) mit dem Rapid-Köthen-Verfahren (ISO 5269-2:2004) hergestellt. Nach einer ausreichend langen Klimatisierung (23 °C, bis Papierfeuchte einer Luftfeuchtigkeit von 50 % entspricht), wurden die Blätter charakterisiert.

BEISPIEL 2 BIS 8

25 **[0054]** Die Herstellung erfolgte gemäß der Beschreibung zum Beispiel 1. Im Fall von Beispiel 2 wurde keine mikrofibrillierte Zellulose hinzugefügt. Für die Beispiele 3 bis 8 wurden die zusätzlichen Additive nach Zugabe der mikrofibrillierten Zellulose (MFC) beigefügt. Die Angaben beziehen sich dabei auf die Gesamttrockenmenge Feststoff in der Suspension.

30

Beispiel	Zellstoff - PES	MFC	TiO ₂ /Kaolin	Nassfestmittel	Additiv	
1	65%	5%		+		
2	70%		30%	+		
3	65%	5%	30%	+		
35	4	65%	5%	30%	+	5 % MFC
5	65%	5%	30%	+	1 % Guar	
6	65%	5%	30%	+	5 % Stärke	
7	65%	5%	30%	+	1 % Alginate	
40	8	65%	5%	30%	+	0.15 % PAM

CHARAKTERISIERUNG

45 **[0055]** Die Charakterisierung erfolgte nach ISO 1924-22:1994.

[0056] Zunächst wurde der Scott Bond von Blättern bestimmt, die nur aus einem Polyelektrolytssystem hergestellt wurden und mit Blättern, die aus einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung hergestellt wurden verglichen. Die Ziffern in den Figuren 4 bis 7 geben die Zusammensetzung gemäß Tabelle 1 wieder.

50 **[0057]** Figur 4 zeigt die Steigerung des Scott Bonds im Vergleich zu Papier aus reinem Zellstoff. Der Scott Bond von Papier, welches aus einem Polyelektrolytssystem (PES) hergestellt wurde, zeigt einen Anstieg von annähernd 130 % , während der Scott Bond für Papier aus einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung (1) aus Polyelektrolytssystem und mikrofibrillierter Zellulose um weitere 40 % ansteigt und somit einen um 170 % verbesserten Scott Bond gegenüber Papier aus reinem Zellstoff aufweist.

55 **[0058]** Figur 5 zeigt hingegen, dass ein Polyelektrolytssystem mit TiO₂ (2) einen deutlichen Abfall des Scott Bonds zeigt, was im Allgemeinen auf das TiO₂ zurückzuführen ist. TiO₂ ist jedoch für die Herstellung von Dekorpapier notwendig. Es hat sich nun überraschend gezeigt, dass bei einem Polyelektrolytssystem gemäß Beispiel 3, wenn also zusätzlich MFC zum Polyelektrolytssystem und TiO₂ gegeben wird, sich der Scott Bond wieder deutlich verbessert (3). Zudem

wurde gefunden, dass die Retention von TiO₂ auf bis zu 90 % ansteigt, wenn MFC vorhanden ist. Dadurch ist es möglich, den normalerweise notwendigen Überschuss an TiO₂ bei der Herstellung von Dekorpapier zu verringern.

[0059] Aus der Figur 6 ist zu entnehmen, dass die Zugabe weiterer Additive den Scott Bond weiter erhöhen kann. Die Besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Zusammensetzung insgesamt 10 Gew.% MFC bezogen auf die Gesamttrockenmenge des Feststoffs enthält (4). Aber auch die Beimengung von Guar (5), Stärke (6), Alginate (7) und PAM (8) führt zu sehr guten Ergebnissen.

[0060] Aus Figur 7 ist die Porosität der Blätter entnehmbar. Es zeigt sich, dass 10 Gew.% MFC (4) die geringste Luftdurchlässigkeit aufweist, während 0.15 Gew.% PAM (8) die höchste Durchlässigkeit aufzeigt. Die Luftdurchlässigkeit steigt damit in der Reihenfolge MFC-Guar-Stärke-Alginat-PAM.

Bezugszeichenliste

[0061]

- | | | |
|----|----|------------------|
| 15 | 1 | Verfahren |
| | 2 | Zellstofffaser |
| | 3 | Elektrolytlösung |
| | 4 | Suspension |
| | 5 | Fasern |
| 20 | 6 | Elektrolytlösung |
| | 7 | Suspension |
| | 8 | Fasern |
| | 12 | Elektrolytlösung |
| | 21 | Vorrichtung |
| 25 | 22 | Leitung |
| | 23 | Vorrichtung |
| | 24 | Leitung |
| | 25 | Vorrichtung |

Patentansprüche

1. Zusammensetzung zur Herstellung von Papier, umfassend ein Polyelektrolytssystem bestehend aus Zellstofffasern, wobei zumindest ein Teil der einzelnen Zellstofffasern abwechselnd mit mindestens einer ersten kationischen Elektrolytschicht und mindestens einer ersten anionischen Elektrolytschicht zumindest teilweise umhüllt sind, **dadurch gekennzeichnet, dass** zu dem Polyelektrolytssystem nachträglich eine Zugabe von mikrofibrillierter Zellulose (MFC) erfolgt.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei zumindest der eine Teil der Zellstofffasern mit mindestens einer zweiten kationischen Elektrolytschicht umhüllt ist, und/oder wobei die erste und/oder zweite kationische Elektrolytschicht kationische Stärke umfasst.
3. Zusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die erste anionische Elektrolytschicht anionische Stärke oder TEMPO-oxidierte mikrofibrillierte Zellulose umfasst, und/oder wobei die mikrofibrillierte Zellulose mit einer Konzentration im Bereich von 1 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 7 Gew.% und besonders bevorzugt 5 Gew.%, bezogen auf die Trockenmasse Zellstoff in der Zusammensetzung, vorliegt.
4. Zusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche weiter umfassend mineralische Füllstoffe, insbesondere Titandioxid, und/oder weiter umfassend Additive, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Nassfestmittel, Guar, Stärke, Alginat, Polyacrylamid oder Mischungen davon.
5. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die Schritte:
 - a) Bereitstellen einer ersten Suspension aus Zellstofffasern
 - b) Vermischen der ersten Suspension mit einer ersten kationischen Elektrolytlösung zur Bildung einer zweiten Suspension, wobei zumindest ein Teil der Zellstofffasern in der zweiten Suspension von einer ersten kationischen Elektrolytschicht zumindest teilweise umhüllt werden,
 - c) Vermischen der zweiten Suspension aus Schritt b) mit einer ersten anionischen Elektrolytlösung zur Bildung

EP 4 163 436 A1

eines Polyelektrolytsystems,

d) Nachtägliches Hinzufügen von mikrofibrillierter Zellulose zum Polyelektrolytsystem.

5
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei zwischen Schritt b) und c) ein Spülschritt eingefügt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6, wobei das Polyelektrolytsystem aus Schritt c) mit mindestens einer zweiten kationischen Elektrolytlösung vermischt wird zur Bildung einer dritten Suspension, wobei zumindest ein Teil der Zellstofffasern in der dritten Suspension von einer zweiten kationischen Elektrolytschicht zumindest teilweise umhüllt werden.

10
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die erste kationische Elektrolytlösung und/oder die zweite kationische Elektrolytlösung eine kationische Stärke umfasst.

15
9. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die erste anionische Elektrolytlösung eine anionische Stärke oder TEMPO-oxidierte mikrofibrillierte Zellulose umfasst.

20
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, wobei der erste kationische Elektrolyt in Schritt b) eine Konzentration von 1 - 6 Gew.%, vorzugsweise 1 - 3 Gew.% und der erste anionische Elektrolyt in Schritt c) eine Konzentration von 0.1 - 3 Gew.%, vorzugsweise 0.3 - 1.5 Gew.% aufweist, jeweils bezogen auf die Trockenmasse Zellstoff in der Zusammensetzung.

25
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, wobei der zweite kationische Elektrolyt eine Konzentration von 0.1 - 3 Gew.%, vorzugsweise 0.1 - 1 Gew.% bezogen auf die Trockenmasse Zellstoff in der Zusammensetzung aufweist.

30
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 11, wobei sich die Konzentrationen aufeinanderfolgender Elektrolyte verringert.

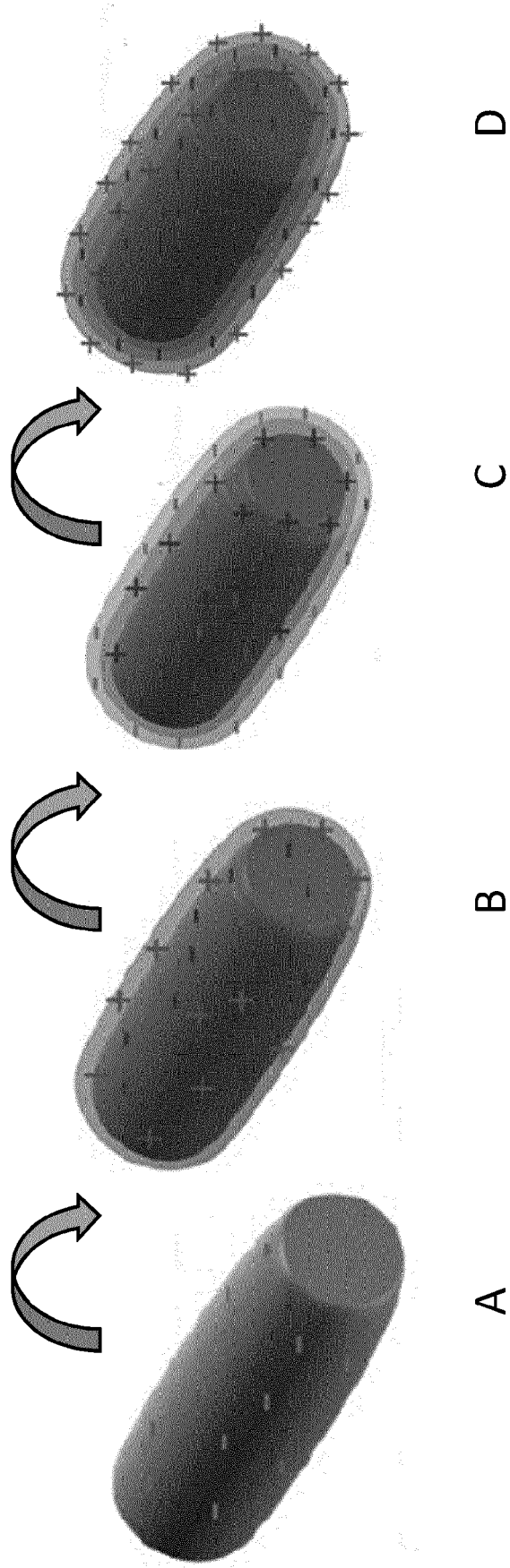
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 12, wobei die Konzentration der mikrofibrillierten Zellulose im Bereich von 1 bis 15 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.% bezogen auf die Trockenmasse des Zellstoffs liegt.

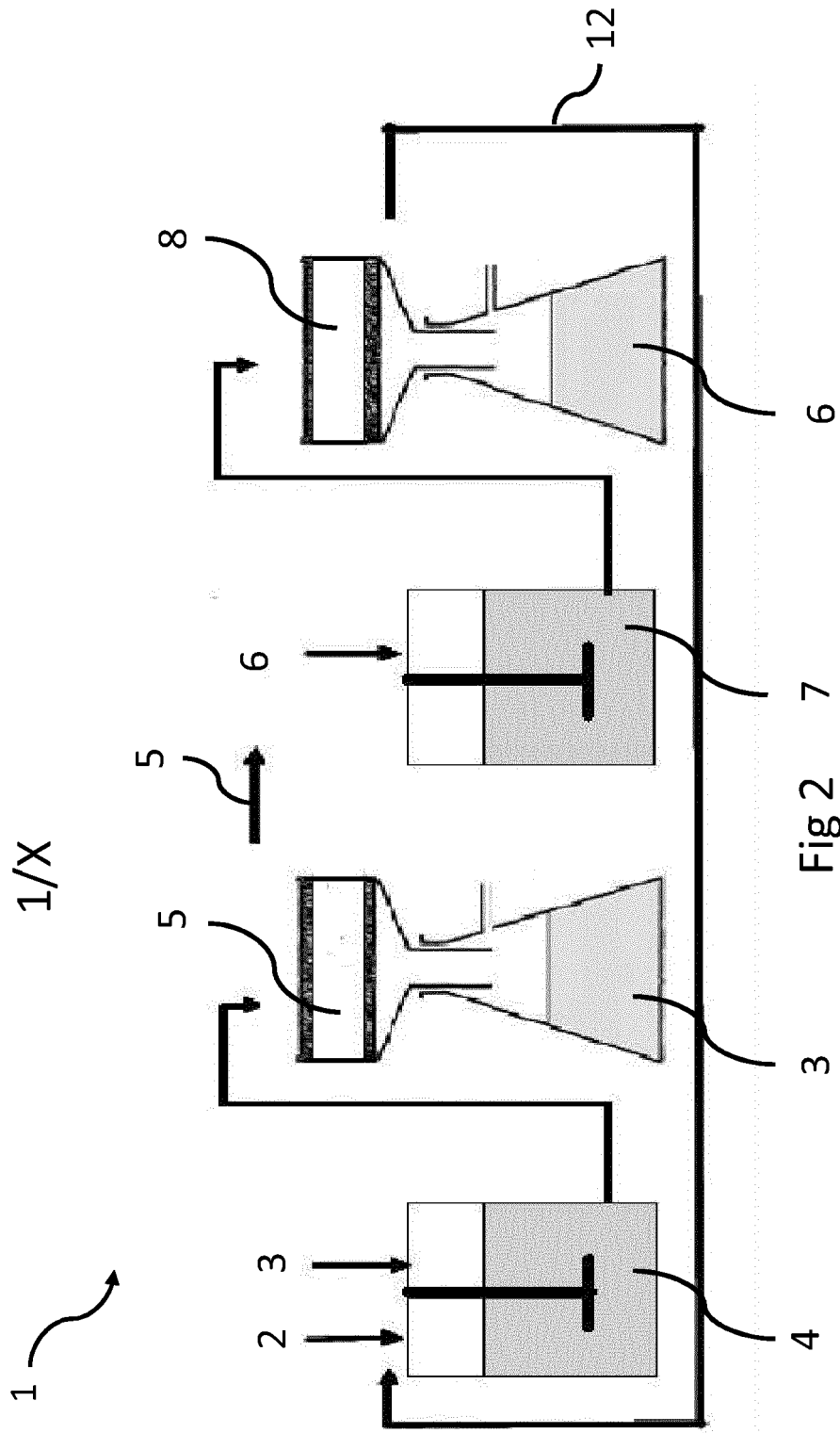
35
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 13, wobei der Zusammensetzung weitere mineralische Füllstoffe hinzugefügt werden, insbesondere Titandioxid, und/oder weiter umfassende Additive, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Nassfestmittel, Guar, Stärke, Alginat, Polyacrylanid (PAM) oder Mischungen davon.

40
45
50
55
15. Papier, hergestellt nach einer Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 und dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 5 bis 14.

Figur 1

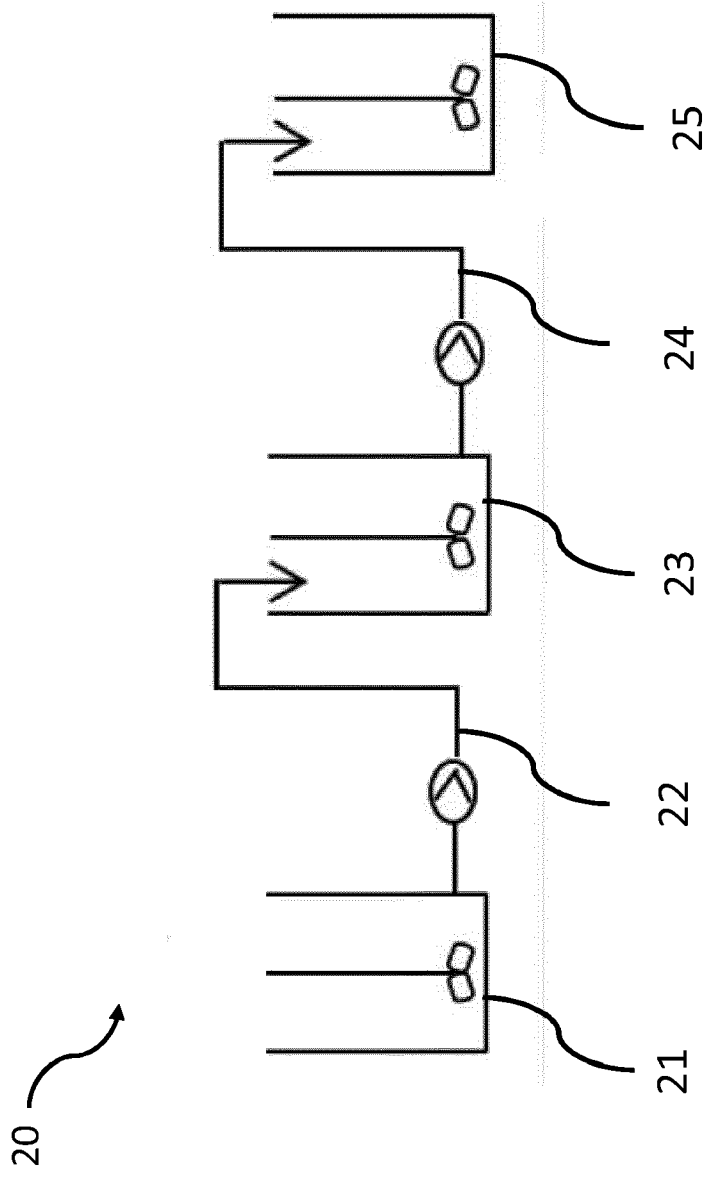
1/X



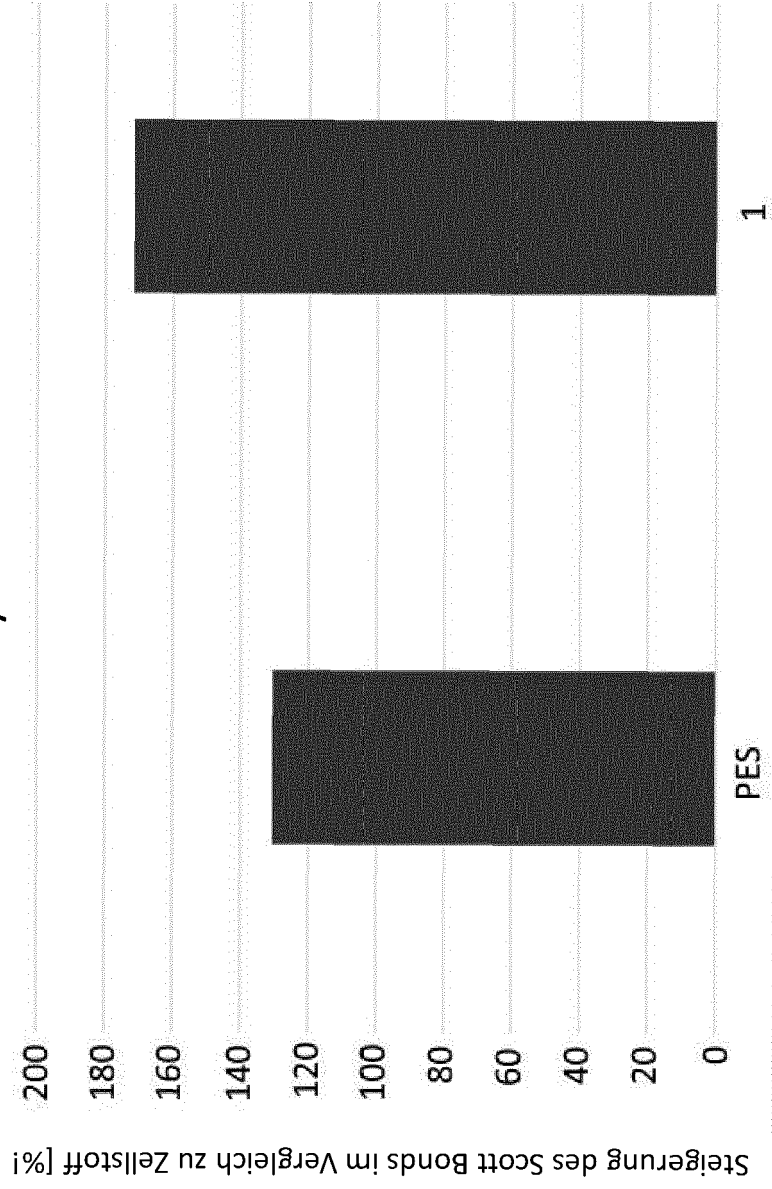


Figur 3

1/X



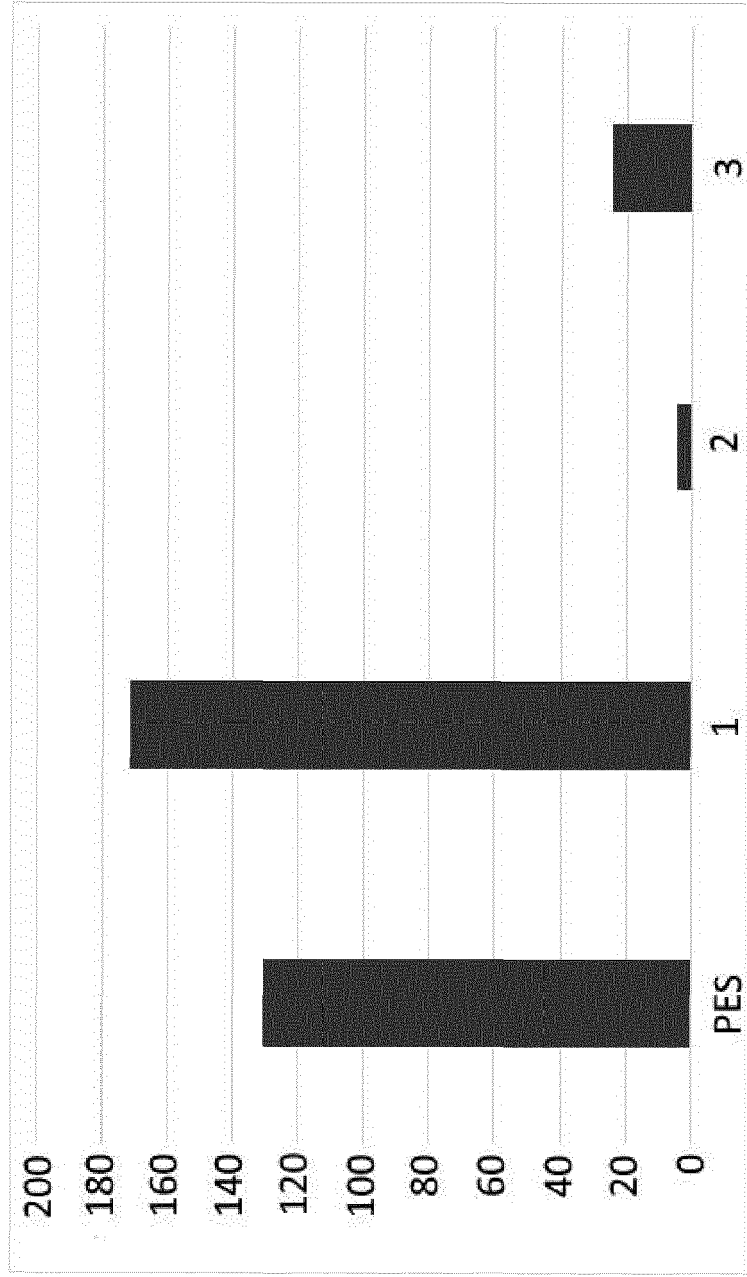
Figur 4



Figur 5

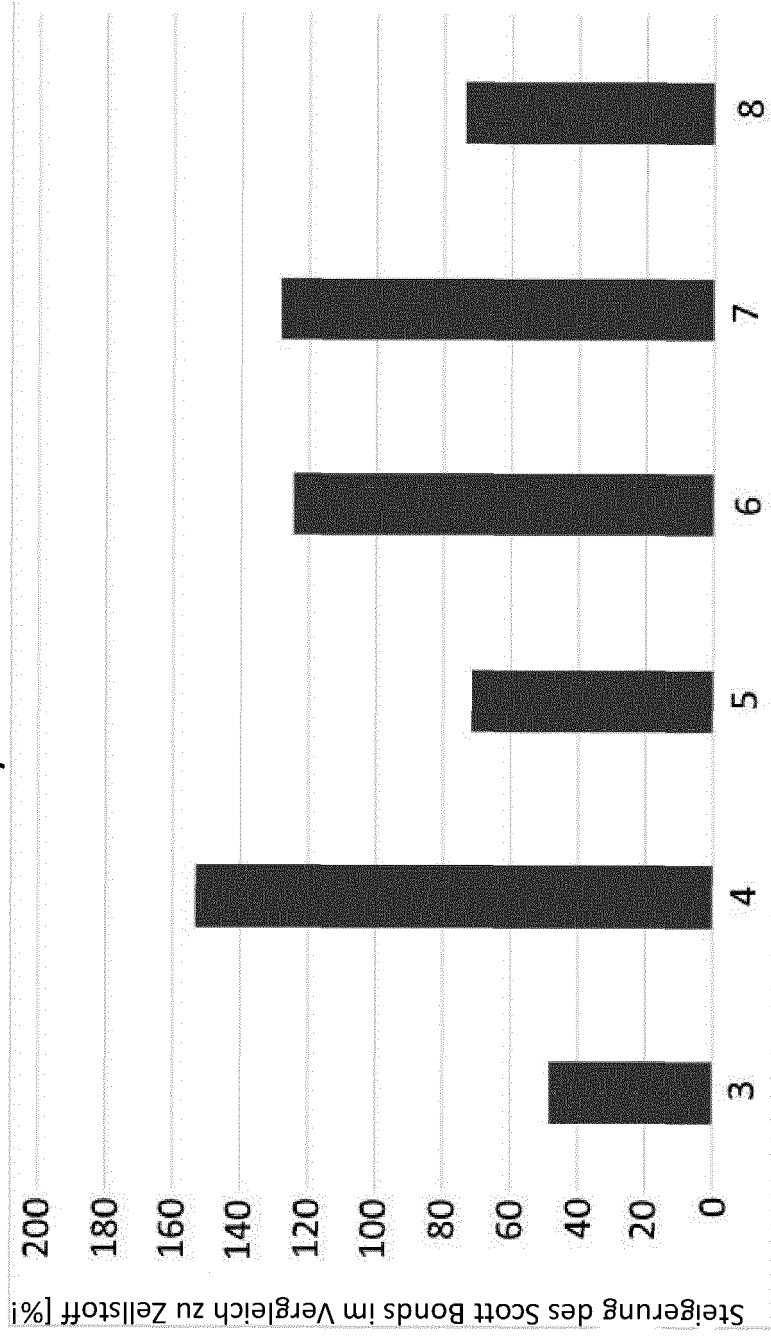
Steigerung des Scott Bonds im Vergleich zu Zellstoff [%]

1/X



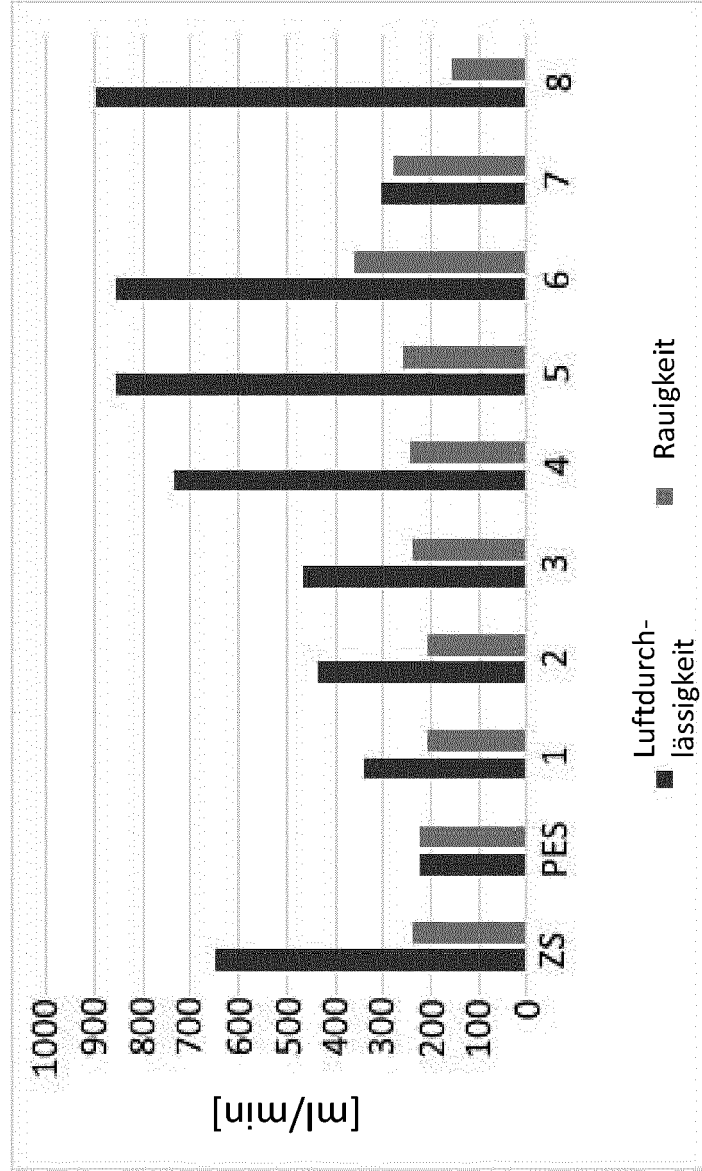
Figur 6

1/X



Figur 7

1/X





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 22 20 0002

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	<p>KLAUS ERHARD ET AL: "Einsparung von Prozessenergie und Steuerung von Papiereigenschaften durch gezielte chemische Fasermofifizierung", HOLZ ALS ROHUND WERKSTOFF ; EUROPEAN JOURNAL OF WOOD AND WOOD PRODUCTS, SPRINGER, BERLIN, DE, Bd. 68, Nr. 3, 11. Juli 2010 (2010-07-11), Seiten 271-280, XP019818424, ISSN: 1436-736X</p> <p>* Seite 274, Absatz 3.1; Abbildung 3 *</p> <p>* Seite 275, Absatz 3.3 - Seite 276 *</p> <p>* Tabelle 3 *</p> <p>* Seite 274, Absatz 3.1 *</p> <p>* Seite 276, Absatz 3.4 *</p> <p>* Seite 277 *</p> <p>-----</p>	1-15	<p>INV.</p> <p>D21H11/18</p> <p>D21H11/20</p> <p>D21H17/28</p> <p>D21H17/29</p> <p>D21H17/32</p> <p>D21H17/37</p> <p>D21H17/67</p> <p>D21H21/18</p> <p>D21H21/20</p>
Y	<p>EP 3 080 354 B1 (STORA ENSO OYJ [FI]) 7. August 2019 (2019-08-07)</p> <p>* Ansprüche 1-12 *</p> <p>* Absätze [0011], [0019], [0020] *</p> <p>-----</p>	1-15	<p>RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)</p>
Y	<p>US 2008/023164 A1 (FREDLUND MATS [SE] ET AL) 31. Januar 2008 (2008-01-31)</p> <p>* Ansprüche 1-14 *</p> <p>* Absatz [0010] - Absatz [0016] *</p> <p>-----</p>	1-15	D21H
A	<p>US 2013/180680 A1 (AXRUP LARS [SE] ET AL) 18. Juli 2013 (2013-07-18)</p> <p>* Ansprüche 1-14 *</p> <p>-----</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-15	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 22. Februar 2023	Prüfer Billet, Aina
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

1 EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 22 20 0002

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	<p>ANKERFORS MIKAEL ET AL: "Multilayer assembly onto pulp fibres using oppositely charged microfibrillated celluloses, starches, and wet strength resins ; Effect on mechanical properties of CTMP-sheets", NORDIC PULP & PAPER RESEARCH JOURNAL, Bd. 31, Nr. 1, 1. Januar 2016 (2016-01-01) , Seiten 135-141, XP055774638, SE</p> <p>ISSN: 0283-2631, DOI: 10.3183/npprj-2016-31-01-p135-141</p> <p>Gefunden im Internet: URL:http://dx.doi.org/10.3183/npprj-2016-31-01-p135-141</p> <p>* Zusammenfassung * * Seite 136, Absatz "Trial setup" - Absatz "Multilayering" *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 22. Februar 2023	Prüfer Billet, Aina
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1 EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 22 20 0002

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22-02-2023

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
15	EP 3080354	B1	07-08-2019	CN 104805737 A	29-07-2015
				CN 111608006 A	01-09-2020
				CN 204728141 U	28-10-2015
				EP 3080354 A1	19-10-2016
				PL 3080354 T3	30-04-2020
				WO 2015087293 A1	18-06-2015
20	US 2008023164	A1	31-01-2008	AT 537298 T	15-12-2011
				BR PI0516078 A	19-08-2008
				CA 2581361 A1	20-04-2006
				CN 101040083 A	19-09-2007
				DK 1799905 T3	13-02-2012
25				EP 1799905 A1	27-06-2007
				ES 2377754 T3	30-03-2012
				JP 4976300 B2	18-07-2012
				JP 2008517174 A	22-05-2008
				NZ 554090 A	31-07-2009
				RU 2367739 C2	20-09-2009
30				US 2008023164 A1	31-01-2008
				WO 2006041401 A1	20-04-2006
35	US 2013180680	A1	18-07-2013	BR 112013006626 A2	28-06-2016
				CN 103154366 A	12-06-2013
				EP 2619367 A1	31-07-2013
				JP 2013537942 A	07-10-2013
				SE 1050985 A1	23-03-2012
				US 2013180680 A1	18-07-2013
				WO 2012039668 A1	29-03-2012
40					
45					
50					
55					

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2018229333 A1 [0007]