

(19)



Europäisches
Patentamt
European
Patent Office
Office européen
des brevets



(11)

EP 1 819 875 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
18.03.2015 Patentblatt 2015/12

(21) Anmeldenummer: **05822765.3**

(22) Anmeldetag: **01.12.2005**

(51) Int Cl.:

D21H 21/10 (2006.01)

D21H 23/04 (2006.01)

D21H 17/37 (2006.01)

D21H 17/45 (2006.01)

D21H 17/33 (2006.01)

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2005/012796

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2006/058732 (08.06.2006 Gazette 2006/23)

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PAPIEREN MIT HOHEN FLÄCHENGEWICHTEN

METHOD FOR PRODUCING PAPER WITH A HIGH SUBSTANCE WEIGHT

PROCEDE POUR PRODUIRE DU PAPIER A GRAMMAGE ELEVE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**

(30) Priorität: **03.12.2004 DE 102004058587**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.08.2007 Patentblatt 2007/34

(73) Patentinhaber: **BASF SE
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:

• **KOCH, Oliver
69214 Eppelheim (DE)**

• **BLUM, Rainer
68307 Mannheim (DE)**
• **VAN DIJK, Ron
NL-7327 NA Apeldoorn (NL)**

(74) Vertreter: **Peatfield, Jeremy William et al
BASF Performance Products plc
Patent Department
PO Box 38
Cleckheaton Road
Low Moor
Bradford, BD12 0JZ (GB)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 278 336 US-A- 5 989 391

EP 1 819 875 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papieren mit hohen Flächengewichten, insbesondere Pappe und Karton durch Entwässern eines Papierstoffs auf einem Sieb in Gegenwart einer Kombination von mindestens einem aminogruppenhaltigen Polymeren und mindestens einem verzweigten kationischen Polyacrylamid als Retentions- und Entwässerungsmittel unter Blattbildung und Trocknung der Blätter.

[0002] Polyethylenimine und modifizierte Polyethylenimine als Retentions- und Entwässerungsmittel sind beispielsweise aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 24 34 816 bekannt. In der DE 24 34 816 und der dort zitierten Literatur sind die Umsetzungen aus Polyethylenimin mit Vernetzern wie Epichlorhydrin, Umsetzungen von Polyethylenimin oder anderen Oligoaminen mit Oligocarbonsäuren zu Polyamidoaminen, vernetzte Produkte dieser Polyamidoamine sowie Umsetzungen der Polyamidoamine mit Ethylenimin und bifunktionellen Vernetzern beschrieben.

[0003] Andere modifizierte Polyethylenimine sind aus WO 00/67884 A1 und WO 97/25367 bekannt. In den dort beschriebenen Verfahren werden die modifizierten Polyethylenimine durch Ultrafiltration erhalten.

[0004] Diese modifizierten Polyethylenimine zeichnen sich insbesondere durch eine gute Entwässerungsbeschleunigung und Formation aus, allerdings sind aus der Praxis Schwächen bei der Füllstoff- und Faserretention bekannt.

[0005] Ebenfalls einsetzbar sind kationische Polyacrylamide als Retentionsmittel, wobei mit solchen Retentionsmitteln eine gleichwertige oder verbesserte Entwässerungswirkung nur schwer zu erzielen ist. Derartige Polyacrylamide sind beispielsweise aus EP 0 176 757 A2 bekannt.

[0006] Kationische Polyacrylamide sind auch in Kombination mit weiteren Komponenten als sogenannte Mikropartikelsysteme bekannt. Allgemein werden in den Mikropartikelsystem Polymere, wie modifizierte Polyethylenimine oder Polyacrylamide, als Flockungsmittel zugesetzt, die durch anschließende Zugabe anorganischer Mikropartikel wie Bentonit oder kolloidales Silica weiter geflockt werden. Die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten kann auch umgekehrt erfolgen.

[0007] EP 0 608 986 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von füllstoffhaltigem Papier, in dem eine anionische Komponente wie Bentonit in den Dickstoff und anschließend ein kationisches Polymer in den Dünnstoff gegeben wird.

[0008] Ein weiteres Mikropartikelsystem ist aus EP 0 335 575 A2 bekannt, wobei ein hochmolekulares kationisches Polymer wie Polyacrylamid vor der letzten Scherstufe zur Fasersuspension dosiert wird. Anschließend wird eine anorganische Komponente, die entweder Bentonit oder kolloidales Silica sein kann, nach der letzten Scherstufe zugegeben. Zur Störstofffixierung kann außerdem ein modifiziertes Polyethylenimin eingesetzt werden.

[0009] Aus der WO 98/01623 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier und Karton bekannt, in dem zwei verschiedene wasserlösliche Polymere vor einer Scherstufe zugegeben werden, wobei es sich bei den Polymeren um ein Polyethylenimin und einer weitere Komponente, die ausgewählt ist aus linearen Polyacrylamiden, kationischer Stärke oder Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten, handeln kann. Nach der Scherstufe erfolgt die Zugabe von Bentonit, kolloidaler Kieselsäure oder Clay.

[0010] Auch die US 6,103,065 beschreibt ein Mikropartikelsystem, das aus einem kationischen Polymer, das auch ein Polyethylenimin sein kann, mit einer Ladungsdichte > 4 meq/g, einem weiteren kationischen Polymer, wie einem linearen Polyacrylamid, mit geringerer Ladungsdichte und einem Bentonit besteht.

[0011] Im "Wochenblatt für Papierfabrikation", Jahrgang 1977, 11/12, S. 397 ff., wird die Kombination von linearen Polyacrylamiden und Polyethyleniminen beschreiben. Durch diese Kombination soll sowohl eine gute Entwässerung durch das Polyethylenimin als auch eine gute Retention durch das Polyacrylamid erreicht werden. Obwohl diese Methode im Artikel als wenig erfolgreich beschrieben wird, wird diese Kombination in der Praxis mittlerweile empfohlen und angewendet, wenn Retention und Entwässerung gleichermaßen verbessert werden sollen.

[0012] Die EP 0 278 336 A2 beschreibt wässrige Lösungen bestehend aus einem modifizierten Polyamidoamin und einem kationischen, linearen Polyacrylamid. Als kationische Gruppe wird das Quaternisierungsprodukt von Dimethylaminopropylacrylamid beschrieben. Dieses Produkt soll die Handhabung beider Papierhilfsmitteltypen vereinfachen und ebenfalls sowohl Retention als auch Entwässerung verbessern.

[0013] Allen Kombinationen ist gemeinsam, dass entweder nur die Retention oder die Entwässerung verbessert werden kann.

[0014] Insbesondere bei Papieren mit hohen Flächengewichten wie Verpackungspapiere und Karton sind jedoch sowohl die Retention als auch die Entwässerung gleichermaßen von Bedeutung. Dieses kann mit dem aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren nicht erzielt werden.

[0015] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Papieren mit hohen Flächengewichten unter Einsatz eines Papierhilfsmittelsystems zur Verfügung zu stellen, welches sowohl die Retention als auch die Entwässerung verbessert.

[0016] Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Papieren mit hohen Flächengewichten durch Entwässern eines Papierstoffs auf einem Sieb in Gegenwart einer Kombination aus wenigstens zwei Polymeren als Retentions- und Entwässerungsmittelsystem unter Blattbildung und Trocknung der Blätter, wobei man die Blattbildung in Abwesenheit von feinteiligen anorganischen Flockungsmitteln vornimmt und man als Retentions- und Entwässerungs-

mittel

5 (a) mindestens ein aminogruppenhaltiges Polymer
und

5 (b) mindestens ein verzweigtes kationisches Polyacrylamid

einsetzt.

10 [0017] Unter Papieren mit hohen Flächengewichten im Sinne dieser Erfindung werden solche Papiere verstanden, deren Flächengewicht wenigstens 300 g/m², bevorzugt wenigstens 500 g/m², besonders bevorzugt wenigstens 750 g/m², ganz besonders bevorzugt wenigstens 1000 g/m² und insbesondere wenigstens 1500 g/m². Dabei sind den Flächengewichten nach oben keine Grenzen gesetzt. Papiere mit Flächengewichten von 2000 g/m² oder sogar 2500 g/m² und mehr sind durchaus üblich.

15 [0018] Papiere mit derartig hohen Flächengewichten sind beispielsweise Verpackungspapiere, Pappe und Karton.

15 [0019] Aminogruppenhaltige Polymere sind in der Literatur beschrieben. Auf die einzelnen Literaturstellen wird hiermit ausdrücklich und in vollem Umfang Bezug genommen.

20 [0020] Bei den aminogruppenhaltigen Polymeren handelt es sich allgemein um in Wasser lösliche oder dispergierbare aminogruppenhaltige Polymere, insbesondere um Polyethylenimine bzw. modifizierte Polyethylenimine. Im Sinne der vorliegenden Erfindung kann es sich dabei insbesondere um die folgenden aminogruppenhaltigen Polymere bzw. modifizierten Polyethylenimine handeln:

25 a) die in der deutschen Offenlegungsschrift DE 24 34 816 beschriebenen stickstoffhaltigen Kondensationsprodukte. Diese werden durch Umsetzung von Polyamidoaminverbindungen mit Polyalkylenoxidderivaten, die an den endständigen Hydroxylgruppen mit Epichlorhydrin umgesetzt sind, erhalten. Die Umsetzung wird durchgeführt, in dem man

30 (i) ein Gewichtsteil eines Polyamidoamins, das aus 1 Molteil einer Dicarbonsäure mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen und 0,8 bis 1,4 Molteilen eines Polyalkylenpolyamins mit 3 bis 10 Alkylenimineinheiten, das gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% eines Diamins enthält, erhalten worden ist und das gegebenenfalls bis zu 8 Ethylenimineinheiten pro basischer Stickstoffgruppierung aufgepropft enthält, mit

35 (ii) 0,3 bis 2 Gewichtsteile eines Polyalkylenoxidderivates, das an den endständigen OH-Gruppen mit mindestens äquivalenten Mengen Epichlorhydrin umgesetzt ist, bei 20 bis 100°C reagieren lässt, und die reaktion bis zur Bildung hochmolekularer gerade noch wasserlöslicher Harze führt, die eine Viskosität von > 300 mPas (gemessen auf einem Brookfield-Viskosimeter in 20 %iger wässriger Lösung bei 20°C).

40 Zur Herstellung solcher Kondensationsprodukte wird ausdrücklich und in vollem Umfang auf die Offenbarung der DE 24 34 816 verwiesen, insbesondere auf die Passage von Seite 4, 3. Absatz bis Seite 6 einschließlich.

45 b) die z. B. in der WO 97/25367 A1 beschriebenen Reaktionsprodukte von Alkylendiaminen oder Polyalkylenpolyaminen mit mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzern. So erhältliche Polyethylenimine haben in der Regel eine breite Molmassenverteilung und mittlere Molmassen M_w, von beispielsweise 120 bis 2·10⁶, vorzugsweise 430 bis 1·10⁶. Zu dieser Gruppe gehören auch mit Ethylenimin gepropfte und mit Bisglycidylethern von Polyethylenglykolen vernetzte Polyamidoamine, die in der US 4 144 123 beschrieben werden.

50 c) Reaktionsprodukte, die erhältlich sind durch Umsetzung von Michaeladditionsprodukten aus Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen, mit Ethylenimin gepropften Polyamidoaminen sowie Mischungen der genannten Verbindungen und monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Salzen, Estern, Amiden oder Nitrilen mit mindestens bifunktionellen Vernetzern. Solche Reaktionsprodukte sind beispielsweise aus der WO 94/14873 A1 bekannt. Zu ihrer Herstellung kommen außer den halogenhaltigen Vernetzern besonders die beschriebenen Klassen von halogenfreien Vernetzern in Betracht.

55 d) wasserlösliche, vernetzte, teilweise amidierte Polyethylenimine, die aus der WO 94/12560 A1 bekannt und erhältlich sind durch

- Reaktion von Polyethyleniminen mit einbasischen Carbonsäuren oder ihren Estern, Anhydriden, Säurechloriden oder Säureamiden unter Amidbildung und

- Umsetzung der amidierten Polyethylenimine mit mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzern.

5 Die mittleren Molmassen M_w der in Betracht kommenden Polyethylenimine können bis zu 2 Mio. betragen und liegen vorzugsweise in dem Bereich von 1 000 bis 50 000. Die Polyethylenimine werden partiell mit einbasischen Carbonsäuren amidiert, so dass beispielsweise 0,1 bis 90, vorzugsweise 1 bis 50 %, der amidierbaren Stickstoffatome in den Polyethyleniminen als Amidgruppe vorliegt. Geeignete, mindestens zwei funktionelle Doppelbindungen enthaltende Vernetzer sind oben genannt. Vorzugsweise werden halogenfreie Vernetzer eingesetzt.

10 e) Polyethylenimine sowie quaternisierte Polyethylenimine. Es kommen hierfür z. B. sowohl Homopolymerisate von Ethylenimin als auch Polymere in Betracht, die beispielsweise Ethylenimin (Aziridin) aufgepropft enthalten. Die Homopolymerisate werden beispielsweise durch Polymerisieren von Ethylenimin in wässriger Lösung in Gegenwart von Säuren, Lewis-Säuren oder Alkylierungsmitteln wie Methylchlorid, Ethylchlorid, Propylchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform oder Tetrachlorethen hergestellt. Die so erhältlichen Polyethylenimine haben eine breite Molmassenverteilung und mittlere Molmassen M_w , von beispielsweise 120 bis $2 \cdot 10^6$, vorzugsweise 430 bis $1 \cdot 10^6$. Die Polyethylenimine und die quaternisierten Polyethylenimine können gegebenenfalls mit einem mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzer (siehe oben) umgesetzt sein. Die Quaternisierung der Polyethylenimine kann beispielsweise mit Alkylhalogeniden wie Methylchlorid, Ethylchlorid, Hexylchlorid, Benzylchlorid oder Laurylchlorid sowie mit beispielsweise Dimethylsulfat vorgenommen werden. Weitere geeignete modifizierte Polyethylenimine sind durch Strecker-Reaktion modifizierte Polyethylenimine, z. B. die Umsetzungsprodukte von Polyethyleniminen mit Formaldehyd und Natriumcyanid unter Hydrolyse der dabei entstehenden Nitrile zu den entsprechenden Carbonsäuren. Diese Produkte können gegebenenfalls mit einem mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzer (siehe oben) umgesetzt sein.

15 20 25 Außerdem eignen sich phosphonomethylierte Polyethylenimine und alkoxylierte Polyethylenimine, die beispielsweise durch Umsetzung von Polyethylenimin mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid erhältlich und in der WO 97/25367 A1 beschrieben sind. Die phosphonomethylierten und die alkoxylierten Polyethylenimine können gegebenenfalls mit einem mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzer (siehe oben) umgesetzt sein.

30 f) weitere aminogruppenhaltige Polymere im Sinne der vorliegenden Erfindung sind alle unter a) bis e) genannten Polymere, die anschließend einer Ultrafiltration wie in WO 00/67884 A1 und WO97/23567 A1 beschrieben, unterzogen werden.

35 [0021] Vorzugsweise werden die aminogruppenhaltigen Polymere bzw. modifizierten Polyethylenimine ausgewählt unter Polyalkyleniminen, Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen, Polyalkylenglykolpolyaminen, mit Ethylenimin gepropften und anschließend mit mindestens bifunktionellen Vernetzern umgesetzten Polyamidoaminen und Gemischen und Copolymerisaten davon. Bevorzugt sind Polyalkylenimine, insbesondere Polyethylenimine, und die Derivate davon. Besonders bevorzugt sind mit Ethylenimin gepropfte und anschließend mit mindestens bifunktionellen Vernetzern umgesetzte Polyamidoamine.

40 [0022] Insbesondere werden die vorstehend genannten aminogruppenhaltigen Polymere unter den in der DE 24 34 816 beschriebenen Polymeren und den in der WO 00/67884 A1 beschriebenen ultrafiltrierten aminogruppenhaltigen Polymeren ausgewählt. Auf diese Publikationen wird hiermit in vollem Umfang Bezug genommen.

45 [0023] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfundungsgemäßen Verfahrens werden Polymere als Komponente (a) eingesetzt, die durch Kondensation von C_2-C_{12} -Dicarbonsäuren, insbesondere Adipinsäure, mit Poly(alkyldiaminen), insbesondere Diethylentriamin, Triethylentetramin und Tetraethylpentamin, oder Mono-, Bis-, Tris- oder Tetra(aminopropyl)ethylendiamin oder Gemischen davon, Propfen der bei der Kondensation erhaltenen Polyamidoamine mit Ethylenimin und anschließendes Vernetzen erhältlich sind. Vorzugsweise wird mit soviel Ethylenimin gepropft, dass das Polyamidoamin pro basischer Stickstoffgruppierung 2 bis 50, bevorzugt 5 bis 10 Ethylenimineinheiten aufgepropft enthält. Das geprägte Polyamidoamin wird durch Umsetzung mit halogenfreien, mindestens bifunktionellen Vernetzern, bevorzugt Bisglycidylethern eines Polyalkylenglykols, vernetzt. Besonders bevorzugt sind Bisglycidylether von Polyethylenglykolen mit Molekulargewichten zwischen 400 und 5 000, insbesondere 500 bis 3 000, wie z. B. etwa 600 oder etwa 2 000.

55 [0024] Als Komponente (b) des Retentions- und Entwässerungsmittels kommen solche verzweigten kationischen Polyacrylamide in Betracht, die außer Acrylamid und mindestens einem permanent kationischen Comonomer eine dritte di- oder trifunktionelle ungesättigte Komponente enthalten, welche zur Verzweigung der Polymerketten führt. Solche verzweigten kationischen Polymere sind beispielsweise in US 20030150575 beschrieben.

[0025] Bevorzugt ist in der Praxis das verzweigte (Co)polyacrylamid ein kationisches Copolymer von Acrylamid und eines nicht gesättigten kationischen Ethylenmonomers, das ausgewählt ist aus Dimethylaminoethylacrylat (ADAME),

Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylat (MADAME), die durch verschiedene Säuren und Quaternisierungsmittel quaternisiert oder salzbildend gemacht werden wie Benzylchlorid, Methylchlorid, Alkyl- oder Arylchlorid, Dimethylsulfat, weiterhin Dimethyldiallylammoniumchlorid (DADMAC), Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid (APTAC) und Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid (MAPTAC). Bevorzugte kationische Comonomere sind Dimethylaminoethylacrylat-methochlorid und Dimethylaminoethylacrylamid-methochlorid, die durch Alkylierung von Dimethylaminoethylacrylat bzw. Dimethylaminoethylacrylamid mit Methylchlorid erhalten werden.

[0026] Dieses Copolymer wird durch dem Fachmann bekannte Weise durch ein Verzweigungsmittel verzweigt, das aus einer Verbindung besteht, die mindestens zwei reaktive Gruppierungen aufweist, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die Doppel-, Aldehyd- oder Epoxybindungen umfassen. Diese Verbindungen sind bekannt und sind beispielsweise in der Druckschrift EP 0 374 458 A1 beschrieben.

[0027] Bekanntlich ist ein verzweigtes ("branched") Polymer ein Polymer, das in seiner Kette Zweige, Gruppierungen oder Verzweigungen aufweist, die insgesamt in einer Ebene und im Gegensatz zu einem vernetzten ("cross-linked") Polymer nicht in drei Richtungen angeordnet sind; solche verzweigten Polymere mit hohem Molekulargewicht sind hinlänglich als Flockungsmittel in der Papierherstellung bekannt. Diese verzweigten Polyacrylamide unterscheiden sich von den vernetzten Polyacrylamiden durch die Tatsache, dass bei diesen Letztgenannten die Gruppierungen dreidimensional angeordnet sind, um praktisch zu unlöslichen Produkten mit unendlichem Molekulargewicht zu führen.

[0028] Die Verzweigung lässt sich vorzugsweise während (oder gegebenenfalls nach) der Polymerisierung bewerkstelligen, beispielsweise durch Umsetzung zweier löslicher Polymere, die Gegenionen aufweisen, oder durch Umsetzung über Formaldehyd oder einer polyvalenten Metallverbindung. Oft findet die Verzweigung während der Polymerisierung durch Zugabe eines Verzweigungsmittels statt, wobei diese Lösung in der Praxis vorgezogen wird. Die Polymerisierungsverfahren mit Verzweigung sind hinlänglich bekannt.

[0029] Diese Verzweigungsmittel, die sich einbauen lassen, umfassen ionische Verzweigungsmittel wie polyvalente Metallsalze, Formaldehyd, Glyoxal, oder auch, vorzugsweise, kovalente Vernetzungsmittel, die mit den Monomeren copolymerisieren, vorzugsweise Diethylen-ungesättigte Monomere (wie die Familie der Diacrylatester wie die Diacrylate von Polyethylenglycolen PEG), oder Polyethylen-ungesättigte Monomere von der Art, die herkömmlicher Weise für die Vernetzung von wasserlöslichen Polymeren verwendet wird, insbesondere Methylenbisacrylamid (MBA) oder auch irgendwelche der anderen bekannten Acrylverzweigungsmittel.

[0030] Diese Mittel sind oftmals identisch mit den Vernetzungsmitteln, die Vernetzung kann aber, wenn ein verzweigtes und nicht vernetztes Polymer erhalten werden soll, durch eine Optimierung der Polymerisierungsbedingungen wie Konzentration bei der Polymerisierung, Art und Menge des Übertragungsmittels, Temperatur, Art und Menge der Initiatoren und dergleichen, verhindert werden.

[0031] In der Praxis ist das Verzweigungsmittel Methylenbisacrylamid (MBA), das mit fünf bis zweihundert (5 bis 200), vorzugsweise 5 bis 50 Mol pro Million Mol des Monomeren zugesetzt wird.

[0032] Der Verzweigungsgrad der verzweigten kationischen Polyacrylamide wird als sogenannter "ionic regain" (Ionenrückgewinn RI) bezeichnet. Es handelt sich dabei um eine Differenzbetrachtung der kationischen Ladungsdichte in meq/g vor und nach dem Scheren der zu messenden Probe ($RI = (X-Y)/Y \times 100$, mit RI = Ionenrückgewinn, X = Ladungsdichte nach Scheren in meq/g, Y = Ladungsdichte vor Scheren in meq/g). Diese Methode wird in US 20030150575 näher beschrieben.

[0033] Im erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt solche verzweigten kationischen Polyacrylamide eingesetzt, die einen RI von > 20 %, bevorzugt > 40 % aufweisen.

[0034] Selbstverständlich können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch verzweigte kationische Polyacrylamide eingesetzt werden, die aus einer Mischung aus verzweigten und linearen Polyacrylamiden, wie sie im Stand der Technik beschrieben sind, bestehen. Eine solche Mischung besteht in der Regel aus einem verzweigten kationischen Polyacrylamid wie oben beschrieben und einem linearen Polyacrylamid in einem Verhältnis von 99:1 bis 1:2, bevorzugt in einem Verhältnis von 90:1 bis 2:1 und besonders bevorzugt in einem Verhältnis von 90:1 bis 3:1.

[0035] Im Falle einer Mischung aus verzweigten kationischen Polyacrylamiden und linearen Polyacrylamiden werden bevorzugt Mischungen verwendet, in denen wenigstens 10 mol-% eines kationischen Monomeren, wie oben bei Komponente (b) aufgelistet, bevorzugt wenigstens 20 mol-% eines kationischen Monomeren enthalten sind.

[0036] Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die Komponenten (a) und (b) bevorzugt als Wasser-in-Öl-Emulsionen eingesetzt.

[0037] In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Komponente (a) bevorzugt in einer Menge von 100 g bis 3 kg fest, d.h. reine Wirksubstanz ohne Lösungsmittel der Emulsion, bezogen auf eine Tonne trockenes Papier, bevorzugt im Bereich vom 150 g bis 2,0 kg fest bezogen auf eine Tonne trockenes Papier und besonders bevorzugt im Bereich von 200 g bis 1,2 kg fest bezogen auf eine Tonne trockenes Papier eingesetzt

[0038] Die Komponente (b) wird in einem Mengenbereich von 50 g bis 800 g fest, d.h. reine Wirksubstanz ohne Lösungsmittel der Emulsion, bezogen auf eine Tonne trockenes Papier, bevorzugt im Bereich von 65 g bis 600 g fest bezogen auf eine Tonne trockenes Papier und besonders bevorzugt im Bereich von 80 g bis 400 g fest bezogen auf eine Tonne trockenes Papier eingesetzt.

[0039] Obwohl das Verhältnis der Komponenten (a) und (b) beliebig gewählt werden kann, verwendet man bevorzugt die Komponenten (a) und (b) im Verhältnis von mindestens 2:1, bevorzugt mindestens 3:1 und besonders bevorzugt mindestens 4:1. Das Retentions- und Entwässerungsmittelsystem kann dem Papierstoff - in aller Regel erfolgt die Dosierung des Retentions- und Entwässerungsmittels erfindungsgemäß in den Dünnstoff - beispielsweise in Form einer Mischung aus den Komponenten (a) und (b) zugeführt werden. Man kann jedoch auch so vorgehen, dass man zunächst beispielsweise nach der letzten Scherstufe vor dem Stoffauflauf die Komponente (a) und anschließend die Komponente (b) dosiert. Beide Komponenten können jedoch auch getrennt voneinander aber gleichzeitig vor oder nach einer Scherstufe in den Dünnstoff eingebracht werden. Am vorteilhaftesten dosiert man zunächst mindestens eine Verbindung der Komponente (a) und anschließend mindestens eine Verbindung der Komponente (b). Die Verbindung der Komponente (a) kann dabei beispielsweise vor einer Scherstufe und die Verbindung der Komponente (b) nach der letzten Scherstufe vor dem Stoffauflauf dem Papierstoff zugeführt werden. Beide Verbindungen können jedoch auch vor der letzten Scherstufe vor dem Stoffauflauf oder nach der letzten Stufe vor dem Stoffauflauf zum Papierstoff dosiert werden. Man kann jedoch auch die Komponente (a) an verschiedenen Stellen in den Dünnstoff dosieren und Scherkräfte auf das System einwirken lassen und die Komponente vor der letzten Scherstufe vor dem Stoffauflauf oder danach zufügen. Ebenso ist es möglich, zunächst die Komponente (b) dem Papierstoff zuzugeben und danach die Komponente (a) des Retentionsmittels zu dosieren.

[0040] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der Kombination aus

- 20 (a) mindestens einem aminogruppenhaltigen Polymer und
- (b) mindestens einem verzweigten kationischen Polyacrylamid

als alleiniges Retentions- und Entwässerungsmittel in einem Verfahren zur Herstellung von Papieren mit hohen Flächengewichten, wobei das Flächengewicht des Papiers wenigstens 300 g/m² beträgt.

[0041] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich insbesondere Papiere mit hohem Flächengewicht herstellen, wie zuvor beschrieben. Man kann beispielsweise Holzschliff, thermomechanischen Stoff (TMP), chemo-thermomechanischen Stoff (CTMP), Druckschliff (PGW) sowie Sulfit- und Sulfatzellstoff einsetzen. Als Rohstoffe für die Herstellung der Pulpe kommen auch Zellstoff und Holzstoff sowie Altpapier und gestrichener Ausschuss in Betracht. Holzstoff und Zellstoff werden vor allem in den sogenannten integrierten Papierfabriken in mehr oder weniger feuchter Form direkt ohne vorherige Eindickung bzw. Trocknung weiter zu Papier verarbeitet. Aufgrund der nicht vollständig daraus entfernten Verunreinigungen enthalten diese Fasermaterialien noch Stoffe, die den üblichen Papierherstellungsprozess stark stören. Wenn solche Papierstoffe eingesetzt werden, empfiehlt es sich, in Gegenwart eines Fixiermittels zu arbeiten. Insbesondere wird 100 % Altpapier für die Herstellung von Papieren mit hohen Flächengewichten verwendet

[0042] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können sowohl füllstofffreie als auch füllstoffhaltige Papiere hergestellt werden. Der Füllstoffgehalt im Papier kann bis zu maximal 40 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 5 bis 30 Gew.-%. Geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Clay, Kaolin, native und präzipitierte Kreide, Titandioxid, Talkum, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Aluminiumoxid, Satinweiß oder Mischungen der genannten Füllstoffe.

[0043] Die Papierherstellung kann in Gegenwart der üblichen Prozesschemikalien in den üblichen Mengen vorgenommen werden z.B. von Masseleimungsmitteln wie insbesondere Alkyldiketen-Dispersionen, Harzleim, Alkenylsuccinimid-Dispersionen oder leimend wirkenden Polymerdispersionen, Verfestigungsmitteln wie mit Epichlorhydrin vernetzten Polyamidoaminen, Polyvinylaminen eines mittleren Molekulargewichts oder Stärke, Fixiermitteln, Bioziden, Farbstoffen und Füllstoffen. Die Dosierung der üblichen Prozesshilfsmittel erfolgt vorzugsweise in den Dünnstoff.

[0044] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man, verglichen mit den Erzeugnissen, die nach bekannten Verfahren hergestellt werden, Papiere mit hohen Flächengewichten mit einer verbesserten Retention, insbesondere bei Füllstoffen, und Entwässerung. Weiterhin ist das erfindungsgemäße Verfahren im Vergleich zu den Mikropartikel-Verfahren einfacher in der Durchführung.

[0045] In den Beispielen bedeuten die Prozentangaben für die Einsatzstoffe immer Gewichtsprozent.

[0046] In den Beispielen wurden folgende Polymere verwendet:

50 Polyethylenimin (PEI): HM Polymin® der BASF Aktiengesellschaft

Polymer A: lineares kationisches Polyacrylamid, mittelmolekular mit 30 mol-% kationischem Anteil (Polymin® KE 2035 der BASF Aktiengesellschaft)

55 Polymer B: lineares kationisches Polyacrylamid, hochmolekular mit 30 mol-% kationischem Anteil (Polymin® PR 8241 der BASF Aktiengesellschaft)

Polymer C: lineares kationisches Polyacrylamid, hochmolekular mit 50 mol-% kationischem Anteil

Polymer D: verzweigtes kationisches Polyacrylamid, RI = 70 % mit 30 mol-% kationischem Anteil (Polymin® PR 8282 der BASF Aktiengesellschaft)

5

Polymer E: verzweigtes kationisches Polyacrylamid, RI = 50 % mit 30 mol-% kationischem Anteil

Polymer F: verzweigtes kationisches Polyacrylamid, RI = 50 % mit 50 mol-% kationischem Anteil

10 Beispiel

[0047] Die Entwässerungszeit für Papiere mit hohen Flächengewichten wird unter Vakuum nach der folgenden Methode bestimmt:

15 In einem 1 l Becherglas wurde 1 l einer 1 gew.-%igen Stoffsuspension aus 100 % Altpapier eingefüllt. In einem zweiten 1 l Becherglas wurden die in der Tabelle 1 angegebenen Mengen des Retentions- und Entwässerungssystems bestehend aus HM Polymin® und den entsprechenden Polymere A bis F gefüllt. Die Stoffsuspension wurde zum Retentions- und Entwässerungssystem gegeben und durch mehrmaliges Umschütteln miteinander vermischt. Anschließend wird das Gemisch mit Hilfe eines Vakuums über ein Filtersieb zügig abgesaugt, wobei Turbulenzen zu vermeiden sind. Sobald das Vakuum ein Minimum erreicht hat, wird der Druck (P1) gemessen. Nach einer Minute wird der angestiegene Druck (P2) erneut gemessen. Das Vakuum wird entfernt und die feuchte Fasermatte wird vom Sieb genommen und gewogen (Gewicht G1). Anschließend wird die Fasermatte bei 105°C bis zur Massenkonstanz getrocknet und erneut gewogen (Gewicht G2). Der Trockengehalt in % und damit die Entwässerungsleistung ergibt sich aus $(G1 - G2)/G2 \times 100$.

25

[0048] Mit den verschiedenen Polymerkombinationen wurden jeweils zwei Versuchsreihen I und II mit unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt.

[0049] Bei den Versuchen 2 bis 7 beziehen sich die Angaben bei den Dosiermengen auf die Polymere A bis F. In allen Versuchen 2 bis 7 wurden zusätzlich 0,8 kg fest/t trockenes Papier eingesetzt.

30

Tabelle 1

Versuch Nr.	Polymere	Dosiermenge [kg fest/t trockenes Papier]		Trockengehalt [%]	
		I	II	I	II
35	1 HM Polymin®	0,4	0,8	26,8	26,2
40	2 HM Polymin® + Polymer A	0,2	0,3	25,9	24,5
45	3 HM Polymin® + Polymer B	0,2	0,3	26,3	25,5
	4 HM Polymin® + Polymer C	0,2	0,3	25,9	25,3
	5 HM Polymin® + Polymer D	0,2	0,3	28,0	27,5
	6 HM Polymin® + Polymer E	0,2	0,3	28,5	27,8
	7 HM Polymin® + Polymer F	0,2	0,3	27,8	27,6

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Papiern mit hohen Flächengewichten durch Entwässern eines Papierstoffs auf einem Sieb in Gegenwart von einer Kombination aus wenigstens zwei Polymeren als Retentions- und Entwässerungsmittelsystem unter Blattbildung und Trocknung der Blätter, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Blattbildung in Abwesenheit von feinteiligen anorganischen Flockungsmitteln vornimmt und man als Retentions- und Entwässerungsmittel
 - (a) mindestens ein aminogruppenhaltiges Polymer und
 - (b) mindestens ein verzweigtes kationisches Polyacrylamid

einsetzt,
und das Flächengewicht des Papiers wenigstens 300 g/m² beträgt.

2. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das aminogruppenhaltige Polymer ein Polyethylenimin oder ein modifiziertes Polyethylenimin ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das modifizierte Polyethylenimin durch Umsetzung von Polyamidoaminverbindungen mit Polyalkylenoxidderivaten, die an den endständigen Hydroxylgruppen mit Epichlorhydrin umgesetzt ist, erhalten wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das aminogruppenhaltige Polymer einer Ultrafiltration unterworfen wurde.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das verzweigte kationische Polyacrylamid ein kationisches Copolymer von Acrylamid und eines nicht gesättigten kationischen Ethylenmonomers ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das nicht gesättigte kationische Ethylenmonomer ausgewählt ist aus Dimethylaminoethylacrylat-methochlorid und Dimethylaminoethylacrylamid-methochlorid.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** man als Verzweigungsmittel Methylenbisacrylamid verwendet.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** verzweigte kationische Polyacrylamid einen ionic regain RI von > 20 % aufweist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das verzweigte kationische Polyacrylamid einen ionic regain RI von > 40 % aufweist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das verzweigte kationische Polyacrylamid eine Mischung aus einem verzweigten kationischen Polyacrylamid und einem linearen Polyacrylamid im Verhältnis von 99:1 bis 1:2 ist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Komponenten (a) und (b) des Retentions- und Entwässerungsmittelsystems, bezogen auf eine Tonne trockenes Papier, in einer Menge von
 - a. 100 g bis 3 kg fest, bevorzugt 150 g bis 2,0 kg und
 - b. 50 g bis 800 g, bevorzugt 65 g bis 600 g
- 40 einsetzt.

12. Verwendung von einer Kombination aus

- c. mindestens einem aminogruppenhaltigen Polymeren und
- d. mindestens einem verzweigten kationischen Polyacrylamid

als alleiniges Retentions- und Entwässerungsmittel bei der Herstellung von Papieren mit hohen Flächengewichten, wobei das Flächengewicht des Papiers wenigstens 300 g/m² beträgt.

Claims

1. A process for producing paper of high basis weight by draining a paper pulp on a wire in the presence of a combination of at least two polymers as a retention and drainage aid system, forming sheets, and drying the sheets, which comprises forming the sheets in the absence of finely divided inorganic flocculants and using as retention and drainage aids

- a. at least one amino-containing polymer
and
- b. at least one branched cationic polyacrylamide, and the basis weight of the paper being at least 300 g/m².

- 5 2. The process according to claim 1, wherein the amino-containing polymer is a polyethylenimine or a modified polyethylenimine.
- 10 3. The process according to claim 2, wherein the modified polyethylenimine is obtained by reacting a polyamidoamine compound with a polyalkylene oxide derivative whose terminal hydroxyl groups have been reacted with epichlorohydrin.
- 15 4. The process according to any one of claims 1 to 3, wherein the amino-containing polymer has been subjected to ultrafiltration.
- 20 5. The process according to any one of claims 1 to 4, wherein the branched cationic polyacrylamide is a cationic copolymer of acrylamide and an unsaturated cationic ethylene monomer.
- 25 6. The process according to claim 5, wherein the unsaturated cationic ethylene monomer is selected from dimethylaminoethyl acrylate methochloride and dimethylaminoethylacrylamide methochloride.
- 30 7. The process according to either of claims 5 and 6, wherein methylenebisacrylamide is used as branching agent.
- 35 8. The process according to any one of claims 1 to 7, wherein the branched cationic polyacrylamide has an ionic regain RI of > 20%.
- 40 9. The process according to any one of claims 1 to 8, wherein the branched cationic polyacrylamide has an ionic regain RI of > 40%.
- 45 10. The process according to any one of claims 1 to 9, wherein the branched cationic polyacrylamide is a mixture of a branched cationic polyacrylamide and a linear polyacrylamide in a ratio of 99:1 to 1:2.
- 50 11. The process according to any one of claims 1 to 10, wherein components (a) and (b) of the retention and drainage aid system are used, based on one metric tonne of dry paper, in an amount of
 - a. 100 g to 3 kg solids, preferably 150 g to 2.0 kg
and
 - b. 50 g to 800 g, preferably 65 g to 600 g.
- 55 12. The use of a combination of
 - c. at least one amino-containing polymer
and
 - d. at least one branched cationic polyacrylamide
- 60 as sole retention and drainage aid in the production of paper of high basis weight, the basis weight of the paper being at least 300 g/m².

Revendications

- 50 1. Procédé pour la production de papiers présentant des grammages élevés par déshydratation d'une pâte à papier sur un tamis en présence d'une combinaison d'au moins deux polymères comme système de moyen de rétention et de déshydratation avec formation de feuilles et séchage des feuilles, **caractérisé en ce qu'**on réalise la formation de feuilles en l'absence de flocculants inorganiques finement divisés et on utilise comme moyen de rétention et de déshydratation
 - (a) au moins un polymère contenant des groupes amino et
 - (b) au moins un polyacrylamide cationique ramifié et le grammage du papier est d'au moins 300 g/m².

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le polymère contenant des groupes amino est une polyéthylène-imine ou une polyéthylène-imine modifiée.
- 5 3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** la polyéthylène-imine modifiée est obtenue par transformation de composés polyamidoamine avec des dérivés poly(oxyde d'alkylène), qui sont transformés sur les groupes hydroxyle en position terminale par de l'épichlorhydrine.
- 10 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le polymère contenant des groupes amino a été soumis à une ultrafiltration.
- 15 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le polyacrylamide cationique ramifié est un copolymère cationique d'acrylamide et d'un monomère d'éthylène cationique non saturé.
6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** le monomère d'éthylène cationique non saturé est choisi parmi le méthochlorure d'acrylate de diméthylaminoéthyle et le méthochlorure de diméthylaminoéthylacrylamide.
- 20 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 ou 6, **caractérisé en ce qu'on utilise**, comme agents de ramifications, du méthylène-bisacrylamide.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le polyacrylamide cationique ramifié présente un regain ionique $RI > 20\%$.
- 25 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le polyacrylamide cationique ramifié présente un regain ionique $RI > 40\%$.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** le polyacrylamide cationique ramifié est un mélange d'un polyacrylamide cationique ramifié et d'un polyacrylamide linéaire dans un rapport de 99:1 à 1:2.
- 30 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce qu'on utilise** les composants (a) et (b) du système de moyen de rétention et de déshydratation, par rapport à 1 tonne de papier sec, en une quantité
- a. de 100 g à 3 kg sous forme solide, de préférence de 150 g à 2,0 kg et
- b. de 50 g à 800 g, de préférence de 65 g à 600 g.
- 35 12. Utilisation d'une combinaison
- c. d'au moins un polymère contenant des groupes amino et
- 40 d. d'au moins un polyacrylamide cationique ramifié comme unique moyen de rétention et de déshydratation lors de la production de papiers présentant des grammages élevés, le grammage du papier étant d'au moins 300 g/m².

45

50

55

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

- DE 2434816 [0002] [0020] [0022]
- WO 0067884 A1 [0003] [0020] [0022]
- WO 9725367 A [0003]
- EP 0176757 A2 [0005]
- EP 0608986 A1 [0007]
- EP 0335575 A2 [0008]
- WO 9801623 A1 [0009]
- US 6103065 A [0010]
- EP 0278336 A2 [0012]
- WO 9725367 A1 [0020]
- US 4144123 A [0020]
- WO 9414873 A1 [0020]
- WO 9412560 A1 [0020]
- WO 9723567 A1 [0020]
- US 20030150575 A [0024] [0032]
- EP 0374458 A1 [0026]