



(19)

REPUBLIK  
ÖSTERREICH  
Patentamt

(10) Nummer:

AT 412 289 B

(12)

## PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 9028/97 (51) Int. Cl.<sup>7</sup>: D21H 23/76  
GB97/003552  
(22) Anmeldetag: 24.12.1997 C01B 33/26,  
//D21H 17/63, 17/67, 17/68, 17/29  
(42) Beginn der Patentdauer: 15.05.2004  
(45) Ausgabetag: 27.12.2004

(30) Priorität:  
06.01.1997 US 779099 beansprucht.  
(56) Entgegenhaltungen:  
WO 91/07350A1 US 4927498A

(73) Patentinhaber:  
INTERLATES LIMITED  
BD12 OJZ BRADFORD (GB).  
EKA CHEMICALS (AC) LIMITED  
BS22 OWA WESTON-SUPER-MARE (GB).

### (54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PAPIER

AT 412 289

B (57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Papier, wobei zu einem wässrigen, gegebenenfalls einem organischen Füllstoff enthaltenden Papierrohstoff bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des Rohstoffes, wasserlösliches teilchenförmiges Polyaminosilikatmikrogel mit einem molaren Verhältnis von Aluminiumoxid: Siliziumoxid zwischen 1:10 und 1:1500 zugesetzt wird. Hierbei wird zur Herstellung des Polyaminosilikatmikrogels eine wässrige Lösung eines Alkalimetallsilikates, das 0,1 - 6 Gew.-% SiO<sub>2</sub> enthält, in einem Säuerungsschritt, durch Zugabe einer wässrigen säuren Lösung, die eine für das Erreichen des genannten molaren Verhältnisses von Aluminiumoxid und Siliziumoxid ausreichende Menge an Aluminiumsalz enthält, auf einen pH-Wert von 2 bis 10,5 eingestellt, wonach dann vor, während oder nach einem Verdünnungsschritt, jedenfalls aber vor der Gelierung der pH-Wert der Lösung auf zwischen 1 bis 4 abgesenkt wird, um einen SiO<sub>2</sub>-Gehalt von 5 Gew.-% zu erreichen, danach werden dann mindestens etwa 0,001 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des Rohstoffes, zugegeben, wobei das erhaltene Mikrogel eine durchschnittliche Teilchengröße von 20 - 250 nm und eine

Oberfläche von über 1000 m<sup>2</sup>/g aufweist, wonach schließlich die erhaltene Mischung aus Papierrohstoff und Polyaminosilikatmikrogel getrocknet wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier, wobei zu einem wässrigen, gegebenenfalls einem organischen Füllstoff enthaltenden Papierrohstoff bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des Rohstoffes, wasserlösliches teilchenförmiges Polyaminosilicatmikrogel mit einem molaren Verhältnis von Aluminiumoxid: Siliziumoxid zwischen 5 1:10 und 1:1500 zugesetzt wird.

Die Bildung von wasserlöslichen Polysilicatmikrogelen und deren Verwendung zur Papierherstellung ist bekannt. US 4,954,220 A betrifft Polysilicatmikrogele und deren Verwendung zur Papierherstellung. Das „Tappi Journal“ vom Dezember 1994 (Vol. 77, Nr. 12), Seiten 133-138, enthält eine Übersicht bezüglich solcher Produkte und deren Verwendungen. US 5,176,891 A beschreibt 10 ein Verfahren zur Herstellung von Polyaluminosilicatmikrogelen, welches die anfängliche Bildung eines Polykieselsäuremikrogels, gefolgt von der Umsetzung des Polykieselsäuregels mit einem Aluminat unter Bildung des Polyaluminiumsilicats einbezieht. Die Verwendung der Polyaluminosilicatmikrogele als verbesserte Retentions- und Entwässerungshilfsmittel in der Papierherstellung ist ebenfalls beschrieben. US 5,127,994 A beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Papier 15 durch Bilden und Entwässern einer Zellulosefasersuspension in Gegenwart von drei Verbindungen: einem Aluminiumsalz, einem kationischen polymeren Retentionsmittel und Polykieselsäure.

Das in der US 5,176,891 A beschriebene Polyaluminiumsilicatmikrogelverfahren umfasst drei Schritte, nämlich (1) die Acidifizierung einer Wasserlösung von einem Alkalimetallsilicat zur Bildung 20 eines Polykieselsäuremikrogels, (2) die Zugabe eines wasserlöslichen Aluminats zu dem Polykieselsäuremikrogel zur Bildung des Polyaluminiumsilicats und (3) die Verdünnung zur Stabilisierung des Produkts gegen Gelierung bzw. Solfbildung. Eine dem Acidifizierungsschritt folgende Alterungsperiode ist notwendigerweise eingeschlossen, während der die zunächst gebildete Kieselsäure zu linearer Polykieselsäure und anschließend zu der Mikrogelstruktur polymerisiert, welche bezüglich des Verhaltens des Polyaluminiumsilicatproduktes kritisch ist. Es ist beschrieben, daß die 25 Produkte eine Oberfläche von größer als 1000 m<sup>2</sup>/g, eine Oberflächenacidität von größer als etwa 0,6 Milläquivalente pro Gramm und ein molares Verhältnis von Aluminiumoxid/Siliciumdioxid von größer als 1:100, vorzugsweise zwischen 1:25 und 1:4 aufweisen.

WO 95/25068 A1 beschreibt eine Verbesserung hinsichtlich des in der US 5,176,891 A beschriebenen Verfahrens dahingehend, daß es die Acidifizierungs- und Aluminierungsschritte 30 kombiniert. Ein unerwarteter und daraus resultierender wichtiger Nutzen liegt darin, daß die zum Auftreten für die Mikrogelbildung erforderliche Alterungsperiode signifikant vermindert ist. Die polyteiligen Polyaluminiumsilicatprodukte, welche durch das Verfahren dieser Erfindung hergestellt werden, weisen gute Aktivität als Retentions- und Entwässerungsmittel in der Papierherstellung sofort nach der Bildung (keine Alterungsperiode) auf, und sie erreichen ihr optimales Verhalten in 35 signifikant kürzerer Zeit als solche, die durch frühere Verfahren hergestellt werden. Die zur Produktbildung erforderlichen Alterungsperioden werden vermieden oder minimiert, wann auch immer in der Papierherstellung möglich, da sie zusätzliche oder übergröÙe Ausstattung erfordern und von ihnen bekannt ist, daß sie Probleme aufweisen, wie Produkte ungleicher Qualität. Eine Verminde- 40 rung in der Alterungsperiode ist daher eine Verbesserung für das Verfahren zur Herstellung von Papier und für die Produktqualität.

Ein wichtiger Aspekt des in der WO 95/25068 A1 beschriebenen Verfahrens ist Zugabe eines wasserlöslichen Aluminiumsalzes zu einer Säure, die für die Acidifizierung einer Alkalimetallsilicatlösung verwendet wird. Hydratisiertes Aluminiumhydroxid wird zur gleichen Zeit wie Kieselsäure hergestellt und daher wird während der Polymerisation der Kieselsäure zu Polykieselsäure und der 45 Bildung eines polyteiligen Mikrogels Aluminiumhydroxid direkt in das Polymer mit der begleitenden Bildung von Polyaluminiumsilicat eingebracht bzw. eingeführt. Dieses Verfahren kann verwendbare Polyaluminiumsilicate (PAS) über einen weiteren Bereich von Zusammensetzungen mit molaren Verhältnissen von Aluminiumoxid/Siliciumdioxid im Bereich von etwa 1:1500 bis 1:10, aber im Allgemeinen etwa 1:1000 oder mehr bevorzugt 1:750 zu 1:25 und am meisten bevorzugt 1:500 zu 50 1:50, liefern. Aufgrund des geringen Aluminiumoxid/Siliciumdioxid-Verhältnisses unterscheidet sich die Gesamtoberflächenacidität der Polyaluminiumsilicate nicht signifikant von denjenigen von nicht-aluminierten Polysilicatmikrogelen. Gleichzeitig wird eine anionische Ladung bei niedrigeren pH-Bereichen beibehalten, als es bei nicht-aluminiertem Polykieselsäure beobachtet wird.

Das Verfahren der WO 95/25068 A1 kann als ein Zweistufenverfahren durchgeführt werden, 55 umfassend

(a) das Acidifizieren einer wässrigen Lösung eines Alkalimetallsilicats, das 0,1 bis 6 Gew.-% SiO<sub>2</sub> enthält, auf einen pH-Wert von 2 bis 10,5 unter Verwendung einer wässrigen, sauren Lösung, die ein Aluminiumsalz enthält, und

(b) das Verdünnen des Produkts von Schritt (a) mit Wasser vor der Gelierung auf einen SiO<sub>2</sub>-Gehalt von ≤ 2 Gew.-%.

Gegebenenfalls kann nach dem Acidifizierungsschritt ein Alterungsschritt zur weiteren Verbesserung des Produktverhaltens angewendet bzw. eingerichtet werden.

Eine solche Alterungsperiode ist nicht erforderlich und läuft dem aus dem Verfahren erzielten Nutzen bzw. Vorteil, nämlich einer Verminderung in der für die Polyaluminumsilicatprodukte erforderlichen Zeit zum Erreichen der maximalen Aktivität, entgegen.

Irgendein wasserlösliches Silicatsalz kann in dem Verfahren verwendet werden, wobei Alkalimetallsilicate, wie Natriumsilicat, bevorzugt sind. Beispielsweise kann Natriumsilicat, Na<sub>2</sub>O:3,2SiO<sub>2</sub>, bezogen auf das Gewicht, verwendet werden.

Irgendeine Säure mit einem pKa von weniger als etwa 5 kann verwendet werden. Anorganische Mineralsäuren werden organischen Säuren vorgezogen, Schwefelsäure ist die am meisten bevorzugteste.

Irgendein Aluminiumsalz kann verwendet werden, welches in der verwendeten Säure löslich ist. Geeignete Wahlmöglichkeiten sind Aluminiumsulfat, -chlorid, -nitrat und -acetat. Basische Salze, wie Natriumaluminat oder Chlorhydrat, Al(OH)<sub>2</sub>Cl, können ebenfalls verwendet werden. Wenn Alkalimetallaluminat verwendet werden, können sie zunächst zu einem Aluminiummetallsalz durch Umsetzung mit der Säure umgewandelt werden.

Zur Durchführung des Verfahrens der WO 95/25068 A1 wird eine verdünnte wässrige Lösung eines Alkalimetallsilicats, die etwa 0,1 bis 6 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, vorzugsweise etwa 1 bis 5 Gew.-% SiO<sub>2</sub> und am meisten bevorzugt 2 bis 4 Gew.-%, enthält, rasch mit einer verdünnten wässrigen Lösung einer Säure gemischt, die ein gelöstes Aluminiumsalz enthält, um derart eine Lösung innerhalb eines pH-Bereichs von etwa 2 bis 10,5 herzustellen. Ein mehr bevorzugter pH-Bereich ist von 7 bis 10,5, wobei der am meisten bevorzugte Bereich ein pH von 8 bis 10 ist. Geeignete Säurekonzentrationen liegen im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, obwohl sowohl niedrigere als auch höhere Konzentrationen verwendet werden können, vorausgesetzt ein ausreichendes Mischen wird angewendet. Im Allgemeinen ist eine Konzentration von etwa 20 Gew.-% Säure bevorzugt. Die Menge des in der sauren Lösung gelösten Aluminiumsalzes kann von etwa 0,1 Gew.-% bis zu der Löslichkeitsgrenze des Salzes in der Säure variieren.

Das molare Verhältnis von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> in den durch diese Verfahren hergestellten Polyaluminumsilicatkugeln kann weithin von etwa 1:500 bis 1:10 variieren, abhängig von der Konzentration der verwendeten Säure, der in der Säure gelösten Menge des Aluminiumsalzes und dem pH-Wert der resultierenden, teilweise neutralisierten Silicatlösung. Die Acidifizierung zu niedrigeren pH-Bereichen erfordert die Verwendung von mehr Säure und kann in der Herstellung von Polyaluminumsilicaten resultieren, die höhere molare Verhältnisse von Aluminiumoxid/Siliciumdioxid aufweisen. Löslichkeitsdaten eines Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-Systems (Linke, „Solubility of Inorganic Compounds“, 4. Ed., 1958, Vol. 1) liefern eine Grundlage zur Berechnung der maximalen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-Verhältnisse, die in Polyaluminumsilicaten (wenn Na<sub>2</sub>O:3,2 SiO<sub>2</sub> als Silicat verwendet wird) unter Verwendung von Schwefelsäurelösungen, die 10-50 Gew.-% Säure enthalten, gesättigt mit Aluminiumsulfat, für die Acidifizierung einer Silicatlösung auf einen pH-Wert 9 erhältlich sind. (Bei diesem pH-Wert wird etwa 85% der Basizität von Na<sub>2</sub>O:3,2 SiO<sub>2</sub> neutralisiert).

	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Gew.-%	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Gew.-%	Polyaluminumsilicat <u>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> molares Verhältnis</u>
	10	19,6	1/22
	20	13,3	1/32
	30	8,1	1/61
	40	4,3	1/138
	50	2,5	1/283

Es wurde festgestellt, daß das Verfahren zur Herstellung von PAS-Mikrogelen vorzugsweise unter Verwendung einer Säurelösung, die etwa 20 Gew.-% Schwefelsäure und 1 bis 6 Gew.-%

gelöstes Aluminiumsulfat enthält, durchgeführt werden kann. Unter Verwendung solcher Säurelösungen über den bevorzugten pH-Bereich von 8-10 (entspricht etwa 95-60 Gew.-% Neutralisation von  $\text{Na}_2\text{O}:3,2 \text{ SiO}_2$ ) können Polyaluminiumsilicatmikrogele mit  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -molaren Verhältnissen von etwa 1:35 bis 1:400 erhalten werden. Innerhalb der bevorzugten Konzentrations- und pH-Bereiche sind die Polyaluminiumsilicatlösungen klar und nach Verdünnung auf etwa 0,5 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  behalten sie ihre Aktivität in Ausflockungs- bzw. Koagulationsverfahren für etwa 24 Stunden.

Während das in der WO 95/25068 A1 beschriebene Verfahren PAS-Mikrogele liefert, welche von besonderem Vorteil in der Papierherstellung sind, wurde nun überraschenderweise festgestellt, daß noch bessere Ergebnisse mit nicht-aluminierten oder Polyaluminiumsilicatmikrogelen mit einer durchschnittlichen Teilchen-(Mikrogel)größe oder -Dimension zwischen 20 und 250 nm erhalten werden können. Demgemäß ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des Polyaminosilikatmikrogels eine wässrige Lösung eines Alkalimetallsilicates, das 0,1 - 6 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  enthält, in einem Säuerungsschritt, durch Zugabe einer wässrigen säuren Lösung, die eine für das Erreichen des genannten molaren Verhältnisses von Aluminiumoxid und Siliziumoxid ausreichende Menge an Aluminiumsalz enthält, auf einen pH-Wert von 2 bis 10,5 eingestellt wird, wonach dann vor, während oder nach einem Verdünnungsschritt, jedenfalls aber vor der Gelierung der pH-Wert der Lösung auf zwischen 1 bis 4 abgesenkt wird, um einen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von  $\leq 5$  Gew.-% zu erreichen, danach werden dann mindestens etwa 0,001 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des Rohstoffes, zugegeben, wobei das erhaltene Mikrogel eine durchschnittliche Teilchengröße von 20 - 250 nm und eine Oberfläche von über  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweist, wonach schließlich die erhaltene Mischung aus Papierrohstoff und Polyaminosilikatmikrogel getrocknet wird.

Die Druckschrift WO 91/07350 A1 beschreibt Silicasole, die einen hohen Gehalt an Mikrogele und Aluminium-modifizierten Teilchen mit „hohem“ spezifischem Oberflächenbereich aufweisen. Der „hohe“ spezifische Oberflächenbereich ist dadurch definiert, daß er von 750 bis  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  beträgt. Als Größenangabe bezüglich der Teilchen ist lediglich auf Seite 3 des genannten Dokuments angegeben, daß „die Sole in der Regel mehr als 10 Gew.-% des  $\text{SiO}_2$ -Anteils als Aggregate mit einer Größe von mehr als 20 nm enthalten.“

Im Gegensatz dazu ist gemäß vorliegender Erfindung ein Mikrogel vorgesehen, dessen spezifischer Oberflächenbereich mehr als  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  beträgt und eine durchschnittliche Teilchengröße von 20 bis 250 nm aufweist, was die im nachfolgenden Beschreibungstext angegebenen Vorteile ergibt.

In der US 4 927 498 A ist die Verwendung von Polyaminosilikat-Mikrogele bei der Papierherstellung beschrieben. Gemäß dieser Druckschrift sind zwar spezifische Oberflächenbereiche von mehr als  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  beschrieben, jedoch findet sich kein Hinweis auf die Teilchengröße, die gemäß der vorliegenden Erfindung zwischen 20 und 250 nm beträgt.

Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Mikrogele sind vorzugsweise solche, die eine durchschnittliche Teilchengröße im Bereich von 40 bis 250 nm, mehr bevorzugt 40 bis 150 nm, und am meisten bevorzugt 50 bis 100 nm, aufweisen. Sie können nicht-aluminierte Polysilicatmikrogele oder PAS-Mikrogele sein, welche beispielsweise durch das in der WO 95/25068 A1 beschriebene Zweistufenverfahren hergestellt werden, wobei auf den Acidifizierungsschritt folgend das Produkt für eine von den gewählten Verfahrensbedingungen (d.h. pH, Siliciumdioxidkonzentration, Aluminiumkonzentration, Temperatur) abhängige Zeitdauer altern gelassen wird. Alterungszeiten im Bereich von 4 bis 40 Minuten, beispielsweise 5 bis 30 Minuten, können normalerweise zur Herstellung der gewünschten Teilchengröße verwendet werden. Beispielsweise kann eine Alterungsdauer von 15 Minuten ein Mikrogel mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von etwa 100 nm liefern.

Die Oberfläche der Mikrogele beträgt mindestens  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise 1360 bis  $2720 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Die Mikrogele sind vorzugsweise Polyaluminiumsilicatmikrogele, insbesondere solche mit einem molaren Verhältnis von Aluminiumoxid:Siliciumdioxid von zwischen 1:10 und 1:1500. Die Aktivität der Polyaluminiumsilicatmikrogele kann weiter verbessert werden und diese Aktivität kann für längere Zeitdauern beibehalten werden, indem der pH-Wert des Mikrogels auf etwa pH 1 bis 4 vor, nach oder gleichzeitig mit dem Verdünnungsschritt eingestellt wird. Ein weiterer Vorteil des Einstellens des pH-Werts des Mikrogels auf etwa auf einen pH-Wert von 1 bis 4 liegt darin, daß die Mikrogele bei höheren Siliciumdioxidkonzentrationen gelagert werden können. Es kann daher

möglich sein, den Verdünnungsschritt vollständig zu eliminieren, abhängig von der Siliciumdioxidkonzentration während der Zugabe der wässrigen, sauren Lösung eines Aluminiumsalzes. Die Einstellung des pH-Werts auf zwischen etwa 1 bis 4 erlaubt das Lagern der Polyaluminumsilicatmikrogele bei bis zu 4 bis 5 Gew.-%. Igendeine Säure, welche den pH des Mikrogels auf etwa pH-Wert 1 bis 4 erniedrigt, kann verwendet werden. Anorganische Mineralsäuren werden organischen Säuren vorgezogen; Schwefelsäure ist die am meisten bevorzugteste.

Weiters ist erfundungsgemäß ein Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen polyteiligen Polyaluminumsilicatmikrogels mit einem molaren Verhältnis von Aluminiumoxid : Siliziumoxid zwischen 1:10 und 1:1500, einer durchschnittlichen Mikrogeleteilchengröße von 20 – 250 nm und einer Oberfläche von mehr als 1000 m<sup>2</sup>/g noch dadurch gekennzeichnet, daß eine wässrige Lösung eines Alkalimetallsilikates, das 0,1 - 6 Gew.-% SiO<sub>2</sub> enthält, in einem Säuerungsschritt durch Zugabe einer wässrigen sauren Lösung, die eine für das Erreichen des genannten molaren Verhältnisses von Aluminiumoxid und Siliziumoxid ausreichende Menge an Aluminiumsalz enthält, auf einen ph-Wert von 2 bis 10,5 eingestellt wird, wonach dann vor, während oder nach einem Verdünnungsschritt, jedenfalls aber vor der Gelierung der ph-Wert der Lösung auf zwischen 1 bis 4 abgesenkt wird, um einen SiO<sub>2</sub>-Gehalt von ≤ 5 Gew.-% zu erreichen.

Die Einstellung des pH-Wertes in obigen Schritt ist vorzugsweise eine Verminderung des pH-Wertes, der genannte Säuerungsschritt liefert vorzugsweise einen pH-Wert von 7 bis 10,5, mehr bevorzugt 8 bis 10, insbesondere 8 bis 8,5. Die Lösung eines Alkalimetallsilikats enthält vorzugsweise 2 bis 3 Gew.-% SiO<sub>2</sub>.

Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Polysilicate können in einer weiten Vielfalt von Flockungs- bzw. Koagulationsverfahren verwendet werden und wirken als Retentions- und Entwässeungsmittel in der Papierherstellung (verwendet in der Menge von bis zu 1 Gew.-%, vorwärtsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des Papierrohstoffs). Sie können in Verbindung mit kationischen Polymeren, wie kationische Stärken, kationische Polyacrylamide und kationisches Guar, verwendet werden. Diese sind in US 4,927,498 A und US 5,176,891 A beschrieben. Solche (wasserlöslichen) kationischen Polymere liegen in einem Ausmaß von mindestens 0,001 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des Rohstoffs, vor. Die Erfindung liefert daher ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Papier, umfassend die Schritte

- 30       (a) des Zugebens eines wasserlöslichen polyteiligen Polyaluminumsilicatmikrogels, das im Wesentlichen aus
  - (i) Mikrogele mit molaren Verhältnissen von Aluminiumoxid:Siliciumdioxid zwischen 1:25 und 1:1500, wobei die Aluminiumionen sowohl als Intrateilchen als auch Interteilchen vorliegen und wobei die Teilchen in dem Mikrogel einen Durchmesser von 1 bis 2 nm aufweisen, und
  - (ii) Wasser besteht, so daß die Mikrogele in einer Menge von ≤ 5 Gew.-%, bezogen auf den SiO<sub>2</sub>-Gehalt, und bei einem pH-Wert von 1 bis 4 vorliegen, und mindestens 0,001 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des Rohstoffs, eines wasserlöslichen kationischen Polymers zu einem wässrigen Papierrohstoff, der Zellstoff und gegebenenfalls anorganischen Füllstoff enthält, wobei das Mikrogel eine durchschnittliche Teilchengröße von 20 bis 250 nm aufweist, und
- 35       (b) des Bildens und Trocknens des Produkts von Schritt (a).
- 40       Anionische Polymere, wie anionisches Polyacrylamid, anionische Stärken, anionisches Guar, anionisches Polyvinylacetat und Carboxymethylcellulose und deren Derivate, können ebenfalls in Verbindung mit den Polysilicatmikrogele und kationischen Polymeren mit vorteilhaften Ergebnissen verwendet werden. Abhängig von den Papierherstellungsbedingungen können ebenfalls verschiedene andere Chemikalien in Verbindung mit den Polysilicatmikrogele und den kationischen Polymeren mit hohem Molekulargewicht verwendet werden. Zu Systemen, die große Anteile von anionischem Ausschuß („trash“) enthalten, können beispielsweise kationische Polymere mit niedrigem Molekulargewicht und hoher Ladungsdichte, wie Polyethylenimin, Polydiallyldimethylammoniumchlorid und Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukte, zugegeben werden, um innerhalb des Systems wirksamer einen Ladungsausgleich zu erzielen und verbesserte Ergebnisse zu erhalten. Zusätzliche Mengen an Aluminiumsalzen über diese hinaus, die in der sauren Lösung enthalten sind, wie Alaun und Natriumaluminat, können ebenfalls unter gewissen Umständen für verbesserte Ergebnisse zugegeben werden. Diese können entweder durch Vormischen mit den
- 45
- 50
- 55

Polysilicatmikrogegenen der vorliegenden Erfindung oder separate Zugabe zu dem Papierherstellungsrohstoff zugegeben werden.

Die folgenden Beispiele werden zum Zweck der Erläuterung angegeben, beschränken aber nicht die Erfindung.

5

Beispiel 1

Eine Polyaluminiumsilicat(PAS)-Lösung wurde hergestellt, indem 21 g von Natriumsilicat (Verhältnis 3,22), das 28,5% SiO<sub>2</sub> enthält, mit 260 g deionisiertem Wasser gemischt wurden. Zu der resultierenden 2,1 Gew.-%igen SiO<sub>2</sub>-Lösung wurden 9,84 ml einer 5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung, die 0,052 g Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 17H<sub>2</sub>O enthielt, zugegeben, wodurch sich ein pH-Wert von 8,6 ergab. Gleiche Teilmengen der resultierenden 2 Gew.-%igen PAS-Lösung (auf SiO<sub>2</sub>-Basis) wurden verdünnt und bei 0,125 Gew.-% PAS (auf SiO<sub>2</sub>-Basis) bei einem pH-Wert von 2,5 durch Verdünnen mit 0,0085 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei verschiedenen Zeiten stabilisiert.

Durchschnittliche Mikrogelgrößen der 0,125 Gew.-%igen (auf SiO<sub>2</sub>-Basis) PAS-Proben wurden unter Verwendung eines Brookhaven Instrument-Lichtstreuungsgoniometers, Modell B1-200SM, bestimmt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur unter Verwendung eines Argonionenlasers mit einer Wellenlänge von 488 nm, der bei 200 mW Leistung betrieben wurde, durchgeführt. Die Lichtstreuungsintensitätsmessungen wurden bei verschiedenen Winkeln durchgeführt und die Daten wurden unter Verwendung eines Zimm-Diagramms analysiert. Die durchschnittlichen Mikrogelteilchengrößen wurden aus der Teilchengrößeverteilung erhalten.

Das Verhalten der 0,125 Gew.-%igen PAS-Lösungen als ein Papierherstellungsretentions- und Papierherstellungsentwässerungshilfsmittel wurde bestimmt, indem Canadian Standard-Entwässerungsgradbestimmungen unter Verwendung eines gebleichten Kraftrohstoffs mit 0,3 Gew.-% Stoffdichte bzw. Konsistenz und pH 8, der 35% Hartholz, 35% Weichholz und 30% ausgefällt Calciumcarbonat enthielt, durchgeführt wurden. Das Produktverhalten wurde durch Zugeben von 20 Pfund/Tonne (auf Basis des trockenen Rohstoffs) BMB-40 kationischer Kartoffelstärke zu dem Papierrohstoff 15 Sekunden vor der Zugabe von 2 Pfund/Tonne der PAS-Lösungen (auf SiO<sub>2</sub>-Basis) getestet. Das Mischen wurde in einem Britt-Gefäß („Britt jar“) bei 750 Upm durchgeführt und der koagulierte bzw. ausgeflockte Rohstoff wurde anschließend in einem Canadian Standard Entwässerungsgradprüfer übergeführt und Entwässerungsmessungen wurden durchgeführt. Die Entwässerungsgradergebnisse (in ml) und die durchschnittliche Siliciumdioxidteilchen(mikrogelgröße (in nm) gegen die Verdünnungszeit sind in Tabelle 1 nachstehend gezeigt.

Die Retention wurde ebenfalls unter Verwendung eines Britt-Gefäßes („Britt jar“) bei 750 Upm durch Zugeben von 20 Pfund/Tonne BMB-40 (siehe oben) zu dem Papierrohstoff 15 Sekunden vor der Zugabe von 2 Pfund/Tonne der PAS-Lösungen (auf SiO<sub>2</sub>-Basis) bestimmt. Nach weiteren 15 Sekunden Rühren wurde das Entwässern begonnen. 5 Sekunden später wurde begonnen, Siebabwasser bzw. Kreidewasser zu sammeln und dies wurde fortgesetzt, bis 100 ml Kreidewasser gesammelt worden waren. Dieses wurde durch einen Glasfaserfilter gefiltert, die Feststoffe wurden getrocknet und anschließend verbrannt. Die resultierende Asche wurde gewogen und die Ascheretention wurde berechnet. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 angeführt. Die Ergebnisse sind auch graphisch in Figur 1 gezeigt, welche den Entwässerungsgrad, geplottet gegen die Mikrogelgröße zeigt; und in Figur 2, welche eine graphische Darstellung der Ascheretention gegen die Mikrogelgröße darstellt.

Das Verhalten der PAS-Lösungen wurde ebenfalls (unter Verwendung der vorgenannten Canadian Standard-Entwässerungsgradbestimmungsvorgehensweise) in verschiedenen Papierherstellungsformulierungen getestet, nämlich

- (i) wobei 10 Pfund/Tonne von BMB-40 kationischer Kartoffelstärke zu dem Papierrohstoff 15 Sekunden vor der Zugabe von 0,25 Pfund/Tonne von kationischem Percol 182 zugegeben wurden, 15 Sekunden später gefolgt von der Zugabe von 1 Pfund/Tonne der PAS-Lösungen;
- (ii) wobei 15 Pfund/Tonne von BMB-40 kationischer Kartoffelstärke zu dem Papierrohstoff 15 Sekunden vor der Zugabe von 0,25 Pfund/Tonne von Alaun (auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Basis) zugegeben wurden, 15 Sekunden später gefolgt von der Zugabe von 1 Pfund/Tonne der PAS-Lösungen;
- (iii) wobei 20 Pfund/Tonne von BMB-40 kationischer Kartoffelstärke zu dem Papierrohstoff 15

Sekunden vor der Zugabe von 0,25 Pfund/Tonne von anionischem Percol 90L zugegeben wurden, 15 Sekunden später gefolgt von 1 Pfund/Tonne der PAS-Lösungen; Die Ergebnisse dieser 3 Tests sind graphisch in den Figuren 3 bis 5 gezeigt, welche für die Tests (i) bis (iii) den Entwässerungsgrad geplottet gegen die Mikrogelgröße zeigen.

5

Tabelle 1

	Verdünnungszeit (Minuten)	Entwässerungsgrad (ml)	Mittlere Teilchengröße (nm)	Ascheretention (%)
10	0,5	580	8,1	21
	1	615	11,9	23
	2	640	18,1	31
	5	660	41,0	31
15	15	660	107,7	35
	30	640	250	28
	35	610	357	26
	37	610	530	23
20	39	595	838	23

25

Beispiel 2

Eine PAS-Lösung wurde hergestellt, indem 21 g von Natriumsilicat (Verhältnis 3,22), das 28,5% SiO<sub>2</sub> enthält, mit 260 g deionisiertem Wasser gemischt wurden. Zu der resultierenden 2,1 Gew.-%igen SiO<sub>2</sub>-Lösung wurden 8,75 ml 5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung, die 0,80 g Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 17H<sub>2</sub>O enthielt, zugegeben, wodurch sich ein pH-Wert von 8,5 ergab. Gleiche Teilmengen der resultierenden 0,125 Gew.-%igen PAS-Lösung (auf SiO<sub>2</sub>-Basis) wurden verdünnt und bei 0,125 Gew.-% PAS (auf SiO<sub>2</sub>-Basis) bei einem pH-Wert von 2,0 durch Verdünnen mit 0,0085 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei verschiedenen Zeiten stabilisiert.

30

Die durchschnittlichen Mikrogelgrößen der 0,125 Gew.-%igen PAS-Proben (auf SiO<sub>2</sub>-Basis) wurden wie vorgenannt bestimmt und die Entwässerungsgradbestimmungen wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

35

Tabelle 2

	Verdünnungszeit (Minuten)	Entwässerungsgrad (ml)	Mittlere Teilchengröße (nm)
40	0,5	580	4,4
	5	650	43,5
	17	620	296

45

Beispiel 3

Eine nicht-aluminierte Polysilikat(PS)-Lösung wurde hergestellt, indem 21 g von Natriumsilicat (Verhältnis 3,22), das 28,5% SiO<sub>2</sub> enthält, mit 260 g deionisiertem Wasser gemischt wurden. Zu der resultierenden 2,1 Gew.-%igen SiO<sub>2</sub>-Lösung wurden 10 ml 5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung zugegeben. Gleiche Teilmengen der resultierenden 2 Gew.-%igen PS-Lösung (auf SiO<sub>2</sub>-Basis) wurden verdünnt und bei 0,125 Gew.-% PS (auf SiO<sub>2</sub>-Basis) bei einem pH-Wert von 2,0 durch Verdünnen mit 0,0085 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei verschiedenen Zeiten stabilisiert.

50

Die durchschnittlichen Mikrogelgrößen wurden bestimmt und die Entwässerungsgradmessungen wurden wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

55

Tabelle 3

	Verdünnungszeit (Minuten)	Entwässerungsgrad (ml)	Mittlere Teilchengröße (nm)
5	0,5	550	3,7
	15	640	40,5
	30	630	60,5
10	420	590	201

Wie aus den Daten gesehen werden kann, gewährleistet die Mikrogelgröße in dem Bereich der vorliegenden Erfindung das beste Verhalten für die Papierherstellung (wie sowohl durch den Entwässerungsgrad als auch durch die Ascheretention gemessen).

#### PATENTANSPRÜCHE:

- 20 1. Verfahren zur Herstellung von Papier, wobei zu einem wässrigen, gegebenenfalls einem organischen Füllstoff enthaltenden Papierrohstoff bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des Rohstoffes, wasserlösliches teilchenförmiges Polyaminosilikatmikrogel mit einem molaren Verhältnis von Aluminiumoxid : Siliziumoxid zwischen 1:10 und 1:1500 zugesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des Polyaminosilikatmikrogels eine wässrige Lösung eines Alkalimetallsilikates, das 0,1 - 6 Gew.-% SiO<sub>2</sub> enthält, in einem Säuerungsschritt, durch Zugabe einer wässrigen sauren Lösung, die eine für das Erreichen des genannten molaren Verhältnisses von Aluminiumoxid und Siliziumoxid ausreichende Menge an Aluminiumsalz enthält, auf einen ph-Wert von 2 bis 10,5 eingestellt wird, wonach dann vor, während oder nach einem Verdünnungsschritt, jedenfalls aber vor der Gelierung der ph-Wert der Lösung auf zwischen 1 bis 4 abgesenkt wird, um einen SiO<sub>2</sub>-Gehalt von ≤ 5 Gew.-% zu erreichen, danach werden dann mindestens etwa 0,001 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des Rohstoffes, zugegeben, wobei das erhaltene Mikrogel eine durchschnittliche Teilchengröße von 20 - 250 nm und eine Oberfläche von über 1000 m<sup>2</sup>/g aufweist, wonach schließlich die erhaltene Mischung aus Papierrohstoff und Polyaminosilikatmikrogel getrocknet wird.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltene Mischung aus Papierrohstoff und Polyaminosilikatmikrogel vor dem Trocknen 4 bis 40 Minuten, vorzugsweise 5 bis 30 Minuten gealtert wird.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem Papierrohstoff zusätzlich eine Aluminiumverbindung und/oder ein anionisches Polymer zugesetzt wird.
- 35 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Säuerungsschritt der ph-Wert auf 7 - 10,5 vorzugsweise 8 - 10, insbesondere auf 8 - 8,5 eingestellt wird.
- 40 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzte Alkalimetallsilikatlösung 2 - 3 Gew.-% SiO<sub>2</sub> enthält.
- 45 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das erhaltene Mikrogel eine durchschnittliche Teilchengröße von 40 - 250 nm, vorzugsweise 40 - 150, insbesondere 50 - 150, ganz bevorzugt 50 - 100 nm aufweist.
- 50 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das erhaltene Mikrogel eine Oberfläche von 1360 - 2720 m<sup>2</sup>/g aufweist.
- 55 8. Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen polyteiligen Polyaluminumsilikatmikrogels mit einem molaren Verhältnis von Aluminiumoxid : Siliziumoxid zwischen 1:10 und 1:1500, einer durchschnittlichen Mikrogelteilchengröße von 20 - 250 nm und einer Oberfläche von mehr als 1000 m<sup>2</sup>/g, dadurch gekennzeichnet, daß eine wässrige Lösung eines Alkalimetallsilikates, das 0,1 - 6 Gew.-% SiO<sub>2</sub> enthält, in einem Säuerungsschritt durch Zugabe

einer wässrigen säuren Lösung, die eine für das Erreichen des genannten molaren Verhältnisses von Aluminiumoxid und Siliziumoxid ausreichende Menge an Aluminiumsalz enthält, auf einen ph-Wert von 2 bis 10,5 eingestellt wird, wonach dann vor, während oder nach einem Verdünnungsschritt, jedenfalls aber vor der Gelierung der ph-Wert der Lösung auf zwischen 1 bis 4 abgesenkt wird, um einen SiO<sub>2</sub>-Gehalt von ≤ 5 Gew.-% zu erreichen.

- 5           9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Säuerungsschritt der ph-Wert der Alkalimetallsilikatlösung auf 7 bis 10,5, vorzugsweise 8 - 10 eingestellt wird.
- 10          10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß das erhaltene Mikrogel eine durchschnittliche Teilchengröße von 40 bis 250 nm, vorzugsweise 50 bis 150, aufweist.

HIEZU 5 BLATT ZEICHNUNGEN

15

20

25

30

35

40

45

50

55

FIG. 1

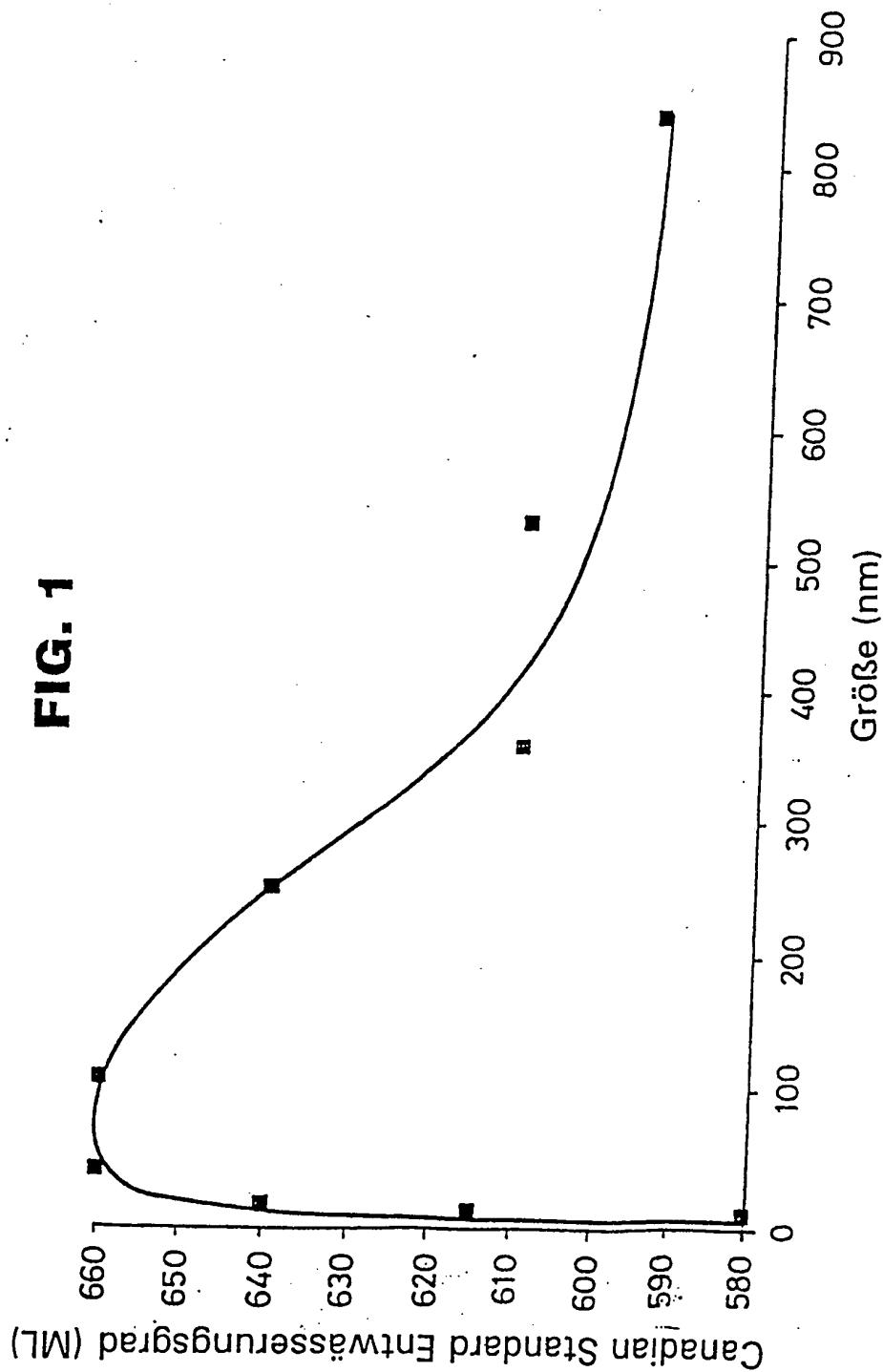
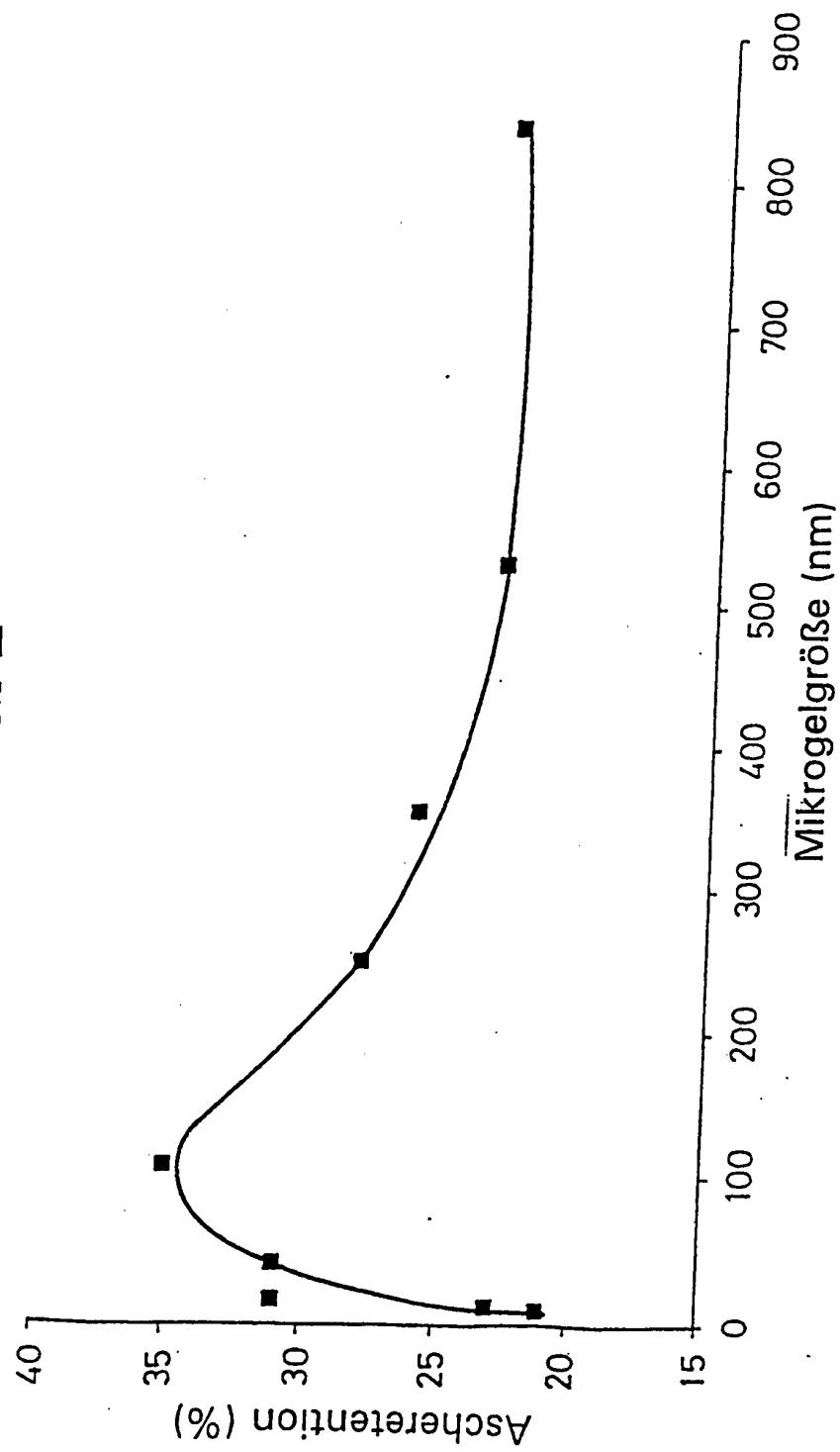
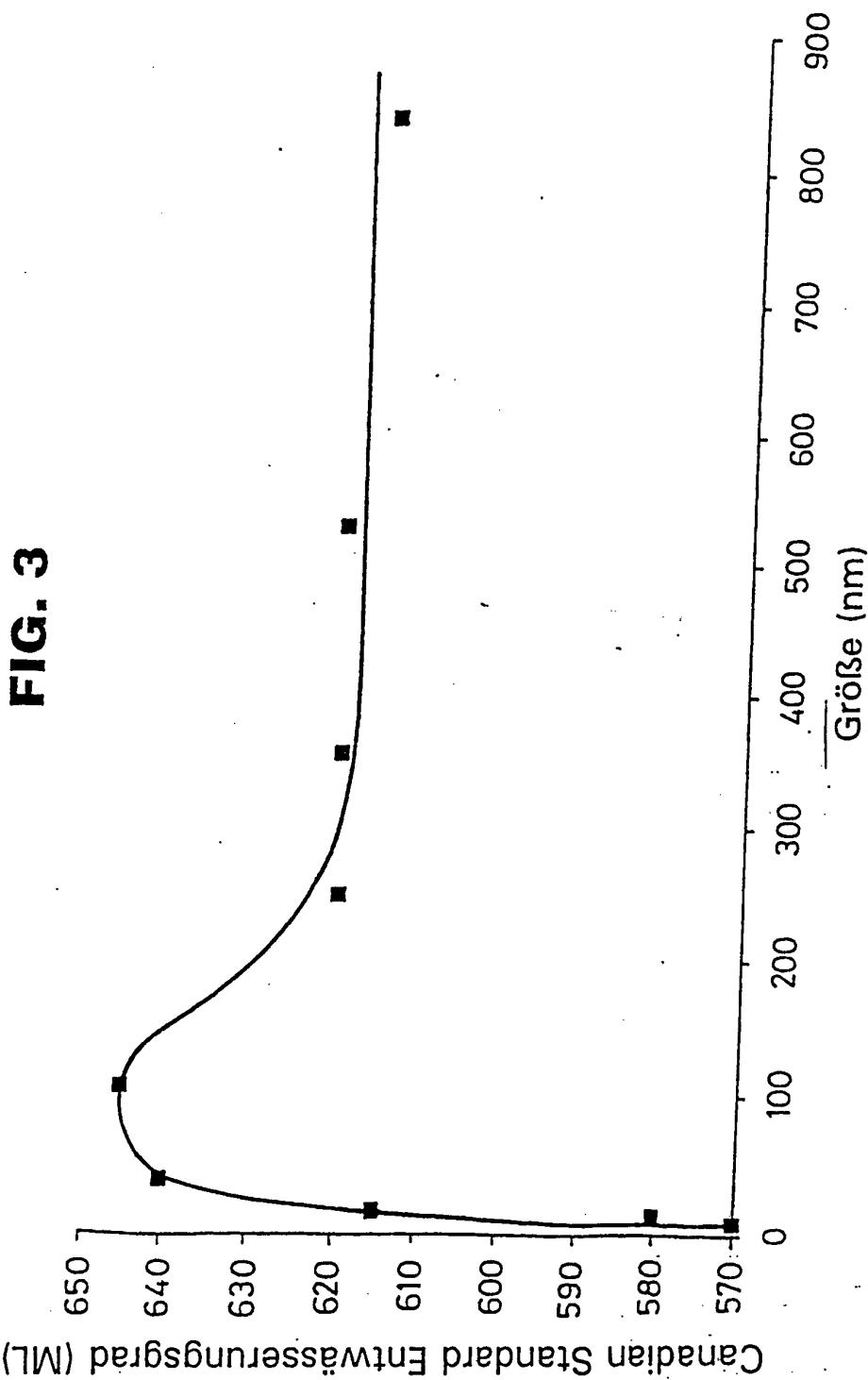


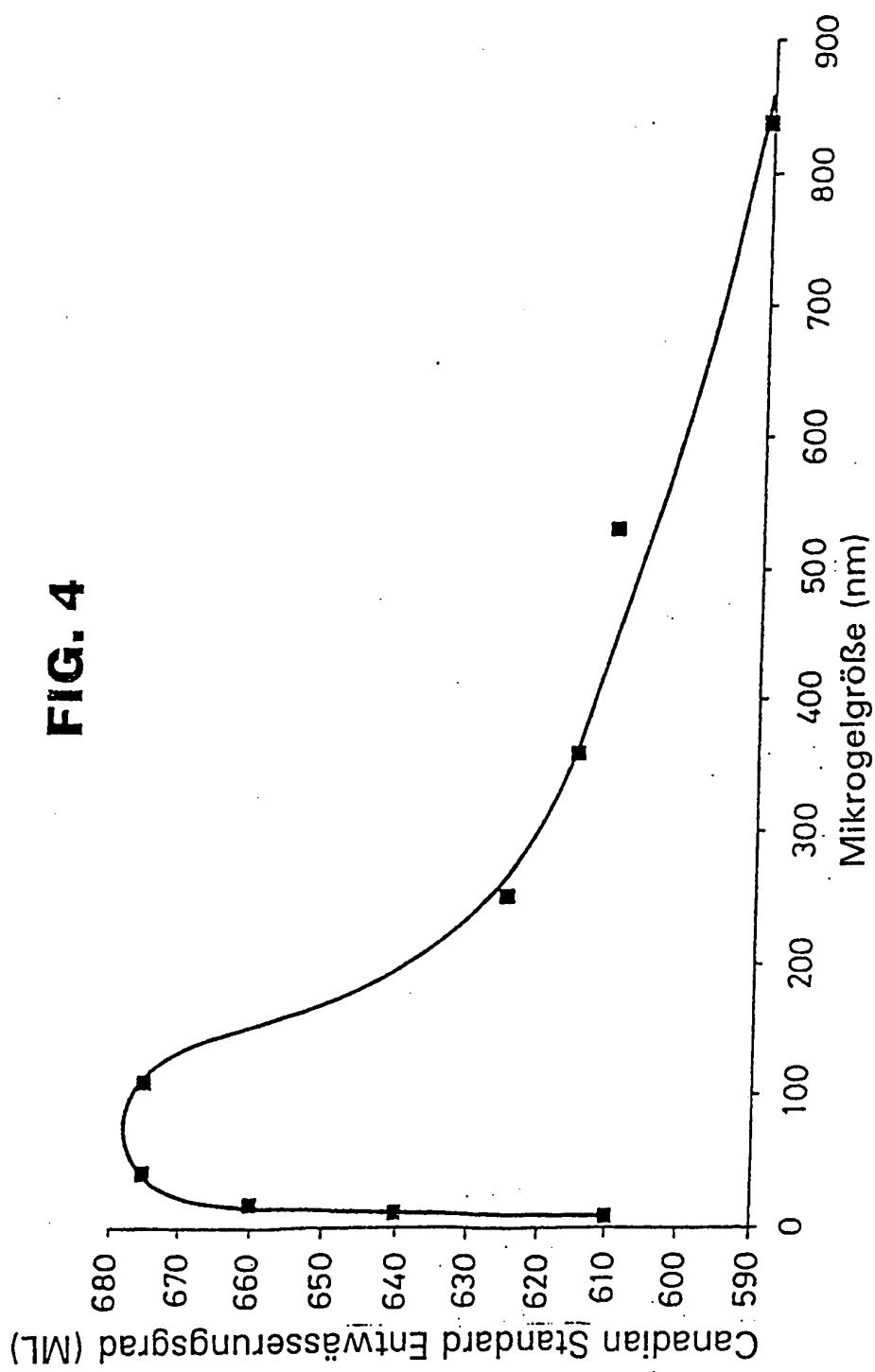
FIG. 2



**FIG. 3**



**FIG. 4**



**FIG. 5**

