



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: **O 223 223**
B1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

⑯ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
07.03.90

⑯ Int. Cl. 4: **D21H 21/10**

⑯ Anmeldenummer: **86115915.0**

⑯ Anmeldetag: **17.11.86**

⑯ Verfahren zur Herstellung von Papier und Karton.

⑯ Priorität: **21.11.85 DE 3541163**

⑯ Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft,
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen(DE)**

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.05.87 Patentblatt 87/22

⑯ Erfinder: **Lorz, Rudolf, Dr.-Gross-Ring 17,
D-6715 Lambshain(DE)**
Erfinder: **Linhart, Friedrich, Dr.,
Richard-Kuhn-Strasse 37, D-6900 Heidelberg(DE)**
Erfinder: **Auhorn, Werner, Albrecht-Dürer-Ring 34e,
D-6710 Frankenthal(DE)**
Erfinder: **Matz, Manfred, Brüsseler Ring 51,
D-6700 Ludwigshafen(DE)**

⑯ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
07.03.90 Patentblatt 90/10

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑯ Entgegenhaltungen:
**EP-A-0 017 353
DE-A-2 262 906
US-A-3 021 257
US-A-3 052 595**

EP 0 223 223 B1

**ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER
CHEMISTRY, Band 51, Nr. 11, Mai 1981, Seite 1161,
Zusammenfassung Nr. 10862(T), Appleton, Wisconsin,
US; M. DAMHAUG et al.: "Soluble organic material
causes retention problems in newsprint production", &
NORSK SKOGIND. 34, NO. 12: 299-300, 272 (DEC. 1980)
000
TAPPI, Band 56, Nr. 3, März 1973, Seiten 83-86, Atlanta,
GA, US; K.W. BRITT: "Retention of additives during
sheet formation"**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingegangen, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

- 5 Aus der DE-OS 2 262 906 ist bekannt, daß man bei der Herstellung von Papier und Karton Mischungen aus Bentonit und Polyamidoaminen, Polyetheraminen oder Polyethyleniminen als Entwässerungshilfsmittel von Störstoffen enthaltenden Pulpen bei der Herstellung von Papier und Karton verwenden kann. Die mit diesem Hilfsstoffsystem erreichbaren Papiermaschinengeschwindigkeiten sind jedoch noch verbessерungsbedürftig. Außerdem erhält man nach diesem Verfahren Papierqualitäten, deren Bedruckbarkeit nicht zufriedenstellend ist.
- 10 Aus der US-PS 3 052 595 ist ein Verfahren zur Herstellung von insbesondere Füllstoffen enthaltenden Papieren bekannt, bei dem man den Papierstoff in Gegenwart von Bentonit und Polyacrylamiden entwässert. Dadurch wird zwar eine erhöhte Füllstoffretention im Papier erreicht, jedoch bewirken selbst die geringen Polyacrylamidmengen eine zu starke Flockung im Papierstoff, so daß es zu Ungleichmäßigkeiten im Papier und an der Oberfläche des Papiers kommt. Diese Papiere sind schlecht bedruckbar.
- 15 Aus der EP-PS 17 353 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier oder Karton aus einer wässrigen Suspension von Cellulosefasern bekannt, bei dem man eine praktisch füllstoff-freie Stoffsuspension unter Verwendung einer Mischung aus wasserlöslichen, hochmolekularen, im wesentlichen nichtionischen Polymerisaten und eines Bentonit-artigen Tons unter Blattbildung entwässert. Als Polymerisate kommen im wesentlichen Polyacrylamide in Betracht. Auch in einem praktisch füllstoff-freien System bewirken die Polyacrylamide bereits im Papierstoff eine starke Flockung, die die Qualität der Papiere beeinträchtigt. Die Formation und Oberflächenbeschaffenheit der so hergestellten Papiere genügt nicht den Anforderungen, die an die Bedruckbarkeit der Papiere gestellt werden. Beim Bedrucken solcher Papiere nach dem Offset-Verfahren werden aus der Papieroberfläche Fasern und Feinstoffe abgelöst.
- 20 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Papier und Karton zur Verfügung zu stellen, gemäß dem man Papiere mit guter Formation und Oberflächenbeschaffenheit herstellen kann und die gut bedruckbar sind.
- 25 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Papier und Karton durch Entwässern eines Papierstoffs, der Bentonit und Polyelektrolyte enthält, auf einem Sieb, wenn man zu einer wässrigen Pulpe, deren Stoffkonzentration 2,5 bis 5 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf trockenen Papierstoff,
- 30 a) 0,1 bis 2 Gew.% eines aktivierte Bentonits zusetzt, danach die Papierstoffkonzentration durch Verdünnen mit Wasser auf 0,3 bis 2 Gew.% einstellt,
b) 0,01 bis 0,1 Gew.% eines kationischen Polyelektrolyten mit einer Ladungsdichte von mindestens 4 mVal/g Polyelektrolyt (gemessen bei pH 4,5) zufügt, darin verteilt und nach der Durchmischung
c) 0,003 bis 0,03 Gew.% eines hochmolekularen Homopolymerisats von Acrylamid oder Methacrylamid, eines hochmolekularen kationischen Copolymerisats auf Basis von Acrylamid oder Methacrylamid mit einer Ladungsdichte von höchstens 3,5 mVal/g Polyelektrolyt (gemessen bei pH 4,5) oder eines hochmolekularen anionisch modifizierten Copolymerisats des Acrylamids oder Methacrylamids zu dosiert, wobei im Fall des Einsatzes chemischer ähnlicher Verbindungen b) und c) die Verbindungen c) ein Molekulargewicht aufweisen, das um mindestens 1 Million höher ist als das Molekulargewicht der Verbindungen b),
- 35 mit dem Papierstoff mischt und die so erhaltene Pulpe auf einem Sieb entwässert.
- 40 Nach diesen Verfahren können sämtliche Papierqualitäten hergestellt werden, z.B. Papiere für den Zeitungsdruck (Hochdruck/Offset-Druck), sogenannte mittelfeine Schreib- und Druckpapiere, Naturtiefdruckpapiere und auch leichtgewichtige Streichrohpapiere. Zur Herstellung solcher Papiere verwendet man als Hauptrohstoffkomponente Holzschliff, thermomechanischen Stoff (TMP), chemo-thermomechanischen Stoff (CTMP), Druckschliff (PGW), sowie Sulfit- und Sulfatzellstoff, die jeweils kurz- bzw. langfaserig sein können. Als Rohstoffe für die Herstellung der Pulpe kommt auch Zellstoff und Holzstoff in Betracht, der in den sogenannten integrierten Fabriken in mehr oder weniger feuchter Form direkt ohne vorherige Eindickung bzw. Trocknung weiter zu Papier verarbeitet wird und aufgrund der nicht vollständig entfernten Verunreinigungen vom Aufschluß her noch Stoffe enthält, die den üblichen Papierherstellprozeß stark stören. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können sowohl füllstofffreie als auch füllstoff-haltige Papiere hergestellt werden. Der Füllstoffgehalt im Papier kann bis maximal 30 Gew.% betragen und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 5 bis 25 Gew.% Füllstoff. Geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Clay, Kaolin, Kreide, Talkum, Titandioxid, Kalziumsulfat, Bariumsulfat, Aluminiumoxid, Satinweiß oder Mischungen der genannten Füllstoffe. Sofern füllstoff-enthaltende Papiere hergestellt werden, stellt man zunächst eine wässrige Anschlämmung von Faserstoff und Füllstoff her.
- 45 Die Stoffkonzentration der wässrigen Pulpe beträgt zunächst 2,5 bis 5 Gew.% und umfaßt sowohl den Gehalt an Faserstoffen, Feinstoffen und Füllstoffen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren gibt man zu einer Pulpe, deren Stoffkonzentration in dem Bereich von 2,5 bis 5 Gew.% beträgt, im Verfahrenabschnitt a) 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.% eines aktivierte Bentonits. Danach wird erst die Papierstoffkonzentration durch Verdünnen mit Wasser auf einen Wert von 0,3 bis 2 Gew.% eingestellt.
- 50
- 55
- 60
- 65

Unter Bentonit werden allgemein Schichtsilikate verstanden, die in Wasser quellbar sind. Es handelt sich hierbei in erster Linie um das Tonmineral Montmorillonit sowie ähnliche Tonminerale, z.B. Nontronit, Hectorit, Saponit, Volkonskosit, Sauconit, Beidellit, Allevardit, Illit, Halloysit, Attapulgit und Sepiolit. Das Schichtsilikat muß dabei in Wasser quellbar sein und durch diese Quellung im Extremfall in seine Elementarschichten zerfallen können. Sollte diese Eigenschaft nicht von Natur aus gegeben sein, so muß das Schichtsilikat vor der Anwendung aktiviert werden, d.h. in seine mit Wasser quellbare Natrium-, Kalium-, Ammonium- oder Hydroxoniumform überführt werden sein. Eine derartige Aktivierung der Bentonite wird erreicht, indem man die Schichtsilikate mit den entsprechenden Basen oder Soda bzw. Pottasche behandelt. Vorzugsweise wird für die erfundungsgemäße Anwendung ein Natriumbentonit verwendet.

Der aktivierte Bentonit wird der wäßrigen Pulpe, bezogen auf trockenen Papierstoff, in einer Menge von 0,1 bis 2, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.% zugesetzt. Die Zugabe des Bentonits kann entweder in fester Form oder bevorzugt in Form einer wäßrigen Aufschämmung erfolgen.

Der Pulpe, die einen aktivierten Bentonit in den oben angegebenen Mengen enthält, werden dann 0,01 bis 0,1, vorzugsweise 0,03 bis 0,06 Gew.%, bezogen auf trockenen Papierstoff, eines kationischen Polyelektrolyten zugesetzt, der bei pH 4,5 eine Ladungsdichte von mindestens 4 mVal/g Polyelektrolyt besitzt. Die Ladungsdichte wird bestimmt nach D. Horn, Polyethylenimine/Physicochemical Properties and Application (IUPAC) Polymeric Amines and Ammonium Salts, Pergamon Press Oxford and New York, 1980, Seite 333 bis 355.

Die kationischen Polyelektrolyte der Komponente b) haben eine hohe Ladungsdichte. Es handelt sich bei diesen Verbindungen beispielsweise um folgende Polymerisate: Polyethylenimine, Polyamine mit einem Molekulargewicht von mehr als 50 000, Polyamidoamine, die durch Aufpropfen von Ethylenimin modifiziert sind, Polyamidoamine, Polyetheramine, Polyvinylamine, modifizierte Polyvinylamine, Polyalkylamine, Polyvinylimidazole, Polyvinylpyridine, Polyvinylimidazoline, Polyvinyltetrahydropyridine, Polydialkylaminoalkylvinylether, Polydialkylaminoalkyl(meth)acrylate, Polydialkylaminoalkyl(meth)acrylamide in protonierter oder quaternisierter Form. Weitere geeignete Verbindungen dieses Typs sind Polydiallyldialkylammoniumhalogenide, insbesondere Polydiallyldimethylammoniumchlorid. Die Polyelektrolyte sind in Wasser löslich und werden in Form der wäßrigen Lösungen eingesetzt.

Polyethylenimine werden beispielsweise durch Polymerisieren von Ethylenimin in wäßriger Lösung unter Einwirkung von sauren Katalysatoren nach bekannten Verfahren hergestellt. Modifizierte Polyethylenimine erhält man, indem man Polyethylenimine in einem Maße vernetzt, daß die entstehenden Polymerisate noch wasserlöslich sind. Als Vernetzer eignen sich beispielsweise Epichlorhydrin, Dichlorethan oder Xylylendichlorid.

Wasserlösliche, Ethylenimin einkondensiert enthaltende Kondensationsprodukte werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man zunächst 1 Mol einer Dicarbonsäure mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen mit 1 bis 2 Mol eines Polyalkylenpolyamins, das 3 bis 10 basische Stickstoffatome im Molekül aufweist, zu Polyamidoaminen kondensiert, dann Ethylenimin auf die Kondensationsprodukte aufpropft und die Ethylenimin modifizierten Polyamidoamine mit einem Vernetzer umsetzt, so daß wasserlösliche Kondensationsprodukte erhalten werden. Als Vernetzer eignen sich beispielsweise Epichlorhydrin, vgl. DE-PS 18 02 435 und Polyalkylenoxide mit 8 bis 100 Alkylenoxideinheiten, die an den endständigen OH-Gruppen mit mindestens äquivalenten Mengen Epichlorhydrin umgesetzt worden sind, vgl. DE-PS 24 34 816. Außerdem eignen sich als Komponente b) die Kondensationsprodukte, die aus der DE-AS 17 71 814 bekannt sind, bei denen es sich um Vernetzungsprodukte von Polyamidoaminen mit bifunktionellen Vernetzern handelt. Kationische Polyelektrolyte mit einer hohen Ladungsdichte erhält man auch durch Kondensation von Di- und Polyaminen, wie Ethylendiamin, Diethyltriamin, Triethylentetramin und den höheren Homologen mit Vernetzern, wie Dichlorethan, Epichlorhydrin, und den Umsetzungsprodukten aus Polyethylenglykolen und Epichlorhydrin im Molverhältnis 1: mindestens 2 oder durch Umsetzung von primären und sekundären Aminen, wie Methylamin oder Dimethylamin mit Epichlorhydrin, Dichlorethan, Dichlortpropan oder Dichlorbutan. Polyvinylamine werden hergestellt, indem man N-Vinylformamid polymerisiert und die erhaltenen Polymerisate durch Einwirkung von Säuren oder Basen hydrolysiert, wobei die Formylgruppen aus dem Polymerisat abgespalten werden. Sehr wirksam sind auch diejenigen Polymerisate, die N-Vinylformamid- und Vinylamin-einheiten einpolymerisiert enthalten. Solche Polymerisate werden durch partielle Hydrolyse von Polyvinylformamiden hergestellt. Die Polymerisate von Vinylheterocyclen werden erhalten, indem man die diesen Polymerisaten zugrundeliegenden Monomeren der Polymerisation unterwirft, z.B. polymerisiert man N-Vinylimidazol oder dessen Derivate, z.B. 2-Methyl-1-vinylimidazol oder 2-Benzyl-1-vinylimidazol, N-Vinylpyridin oder dessen Derivate sowie N-Vinylimidazoline, z.B. 2-Methyl-1-vinyl-imidazolin, 2-Phenyl-1-vinyl-imidazolin oder 2-Benzyl-1-vinyl-imidazolin. Die heterocyclischen kationischen Monomeren werden vorzugsweise in neutralisierter oder quaternisierter Form bei der Polymerisation eingesetzt. Außerdem eignen sich als kationische Polyelektrolyte b) Di-C₁-bis C₃-alkylamino-C₂-bis C₆-alkyl(meth)acrylate, Di-C₁-bis C₃-alkylamino-C₂-bis C₆-alkyl(meth)acrylamide und Dialkylaminoalkylvinylether. Eine weitere Verbindungsklasse, die zu der Komponente b) gehört, sind polymerisierte Diallyldi-C₁-C₃-alkylammoniumhalogenide, insbesondere Polydi-allyldimethylammoniumchlorid. Außerdem eignen sich Polymerisate, die durch eine polymeranaloge Umsetzung von Polyacrylamid mit Formaldehyd und sekundären Aminen, z.B. Dimethylamin erhältlich sind. Vorzugsweise verwendet man als Verbindungen der Komponente b) Polyethylenimin, wasserlösliche, Ethylenimin einkondensiert enthaltende vernetzte Kondensationsprodukte auf Basis von Polyamidoaminen, Polyvinyl-

amine, Polydiallylammoniumchlorid und/oder zumindestens 10 Mol.% hydrolysierte Poly-N-vinylformamide. Das Molekulargewicht der kationischen Polyelektrolyte der Komponente b) liegt in dem Bereich von 50 000 bis 3 000 000, vorzugsweise 200 000 bis 2 000 000. Polymerisate dieser Art sind bekannt und größtenteils im Handel erhältlich. Die Ladungsdichte der kationischen Polyelektrolyte liegt bei pH 4,5 vorzugsweise in dem Bereich von 5 bis 20 mVal/g Polyelektrolyt.

Nach einer Durchmischung der Komponente b) mit dem Papierstoff wird der Pulpe als Komponente c) ein hochmolekulares Polymerisat auf Basis von Acrylamid oder Methacrylamid zudosiert. Auch dieses Polymerisat wird mit dem Papierstoff gemischt, der dann in üblicher Weise auf einem Sieb entwässert wird. Bezug auf trockenen Papierstoff verwendet man 0,003 bis 0,03, vorzugsweise 0,005 bis 0,015 Gew.% eines hochmolekularen Polymerisats der Komponente c). Zu dieser Gruppe von Polymerisaten gehören die Homopolymerisate von Acrylamid und Methacrylamid sowie die Copolymerisate der beiden Monomeren mit anionischen oder kationischen Monomeren. Die Homo- und Copolymerisate haben ein mittleres Massenmolekulargewicht (bestimmt nach der Lichtstreuungsmethode) von 1 Million bis 20 Millionen. Anionisch modifizierte Polymerisate des Acrylamids bzw. Methacrylamids erhält man durch Copolymerisieren von Acrylamid oder Methacrylamid mit monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäuren, die gegebenenfalls teilweise oder vollständig neutralisiert sein können, oder durch teilweise Hydrolyse der Amidgruppen eines Acrylamid- oder Methacrylamidhomopolymerisats. Von den anionisch modifizierten Polyacrylamiden verwendet man hauptsächlich die Copolymerisate aus Acrylamid und Acrylsäure. Der Gehalt an einpolymerisierter Acrylsäure im Copolymerisat kann dabei 5 bis 80 Gew.% betragen.

Für die kationische Modifizierung der (Meth)acrylamidpolymerisate verwendet man beispielsweise die C₁- bis C₂-Alkylamino-C₂- bis C₆-Alkyl(meth)acrylate, z.B. Diethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminobutylacrylat, Dimethylaminoneopentylacrylat sowie die entsprechenden Methacrylate, wobei diese Monomeren in Form des Salzes mit Salzsäure oder Schwefelsäure bzw. in quaternärer Form, z.B. quaternisiert durch Umsetzung mit Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Benzylchlorid der Copolymerisation unterworfen werden. Weitere geeignete kationische Monomere zur Modifizierung der (Meth)acrylamidpolymerisate sind Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide, Dialkylaminoalkylvinylether, N-Vinylimidazole, N-Vinylpyridin und Diallyldimethylammoniumchlorid. Als Komponente c) verwendet man für das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise Polyacrylamid, Copolymerisate aus Acrylamid und Acrylsäure, Copolymerisate aus Acrylamid und Dimethylaminoethylacrylat, Copolymerisate aus Acrylamid und Diethylaminoethylacrylat, Copolymerisate aus Acrylamid und N-Vinylimidazolin, Copolymerisate aus Acrylamid und 2-Methyl-1-vinylimidazolin und Copolymerisate aus Acrylamid und 2-Phenyl-1-vinylimidazolin. Die kationischen Monomeren werden dabei in neutralisierter bzw. quaternärer Form eingesetzt.

Sofern bei dem erfindungsgemäßen Verfahren chemisch ähnliche Verbindungen b) und c) eingesetzt werden, so unterscheiden sich die beiden Verbindungsklassen dann dadurch, daß die Verbindungen c) ein Molekulargewicht aufweisen, das um mindestens 1 Million höher ist als das Molekulargewicht der Verbindungen b). Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal der beiden Verbindungsklassen b) und c) liegt in der Ladungsdichte. Die Verbindungen c) haben - sofern sie kationisch modifiziert sind - eine Ladungsdichte von höchstens 3,5 mVal/g Polyelektrolyt (gemessen bei pH 4,5). Zur anionischen Modifizierung der Polyacrylamide können außerdem Vinylsulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäuren und/oder deren Alkali-, Ammonium- bzw. Aminsalze eingesetzt werden.

Bei der Herstellung von Papier geht man zunächst von einer wässrigen Pulpe aus, deren Stoffkonzentration 2,5 bis 5 Gew.% beträgt. Hierzu gibt man den aktivierte Bentonit in den oben angegebenen Einsatzmengen. Der Bentonit wird vorzugsweise in Form einer 3- bis 6 %igen wässrigen Dispersion zugegeben. Die Pulpe, die den Bentonit enthält, wird dann mit Wasser verdünnt. Hierfür verwendet man im Produktionsbetrieb vorzugsweise das Siebwasser. In die verdünnte Stoffsuspension wird dann, z.B. in die Leitung am Ausgang der Mischpumpe, mindestens eine Verbindung gemäß b) in der oben angegebenen Menge zudosiert. Aufgrund der Strömungsverhältnisse in dem Leitungssystem kommt es zu einer ausreichenden Vermischung des kationischen Polymeren mit dem Papierstoff. Sobald die Komponenten ausreichend miteinander vermischt sind, kann das hochmolekulare Polymerisat der Komponente c) zugeführt werden. Die Zugabe der Verbindungen c) erfolgt in jedem Fall vor dem Stoffauflauf, zweckmäßigerverweise an einer Stelle zwischen Drucksortierer und dem Stoffauflauf. Die Polymerisate b) und c) werden vorzugsweise in Form verdünnter wässriger Lösungen zudosiert. Aufgrund des verwendeten Hilfsstoffsysteams kann die Papierproduktion in geschlossenen Wasserkreisläufen erfolgen. Man erhält Papier mit guter Bedruckbarkeit, das auch im Offset-Verfahren eine gute Bedruckbarkeit aufweist.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile. Die Angaben in Prozent beziehen sich auf das Gewicht der Stoffe. Die Ladungsdichte und die Molekulargewichte (Lichtstreuung) wurden nach D. Horn, Polyethylenimine/Physicochemical Properties and Application (IUPAC) Polymeric Amines and Ammonium Salts, Pergamon Press Oxford and New York, 1980, Seite 333 bis 355 bestimmt.

Bestimmung der Entwässerungszeit: 1 l der zu prüfenden Faserstoffaufschlammung wird jeweils in einem Schopper-Riegler-Testgerät entwässert. Die Zeit, die für verschiedene Auslaufvolumina ermittelt wird, wird als Kriterium für die Entwässerungsgeschwindigkeit der jeweils untersuchten Stoffsuspension gewertet. Die Entwässerungszeiten wurden in allen hier angegebenen Fällen nach dem Durchlauf von 150, 200 und 250 ml Wasser ermittelt.

Die Retention wurde geprüft, indem man jeweils den Feststoffgehalt in 250 ml eines Filtrats bestimmte, das durch Entwässern der zu prüfenden Faseraufschämmung in einem Schopper-Riegler-Gerät erhalten wurde.

Folgende Einsatzstoffe wurden verwendet:

5 Polyelektrolyt 1 (Komponente b)

Hierbei handelte es sich um ein Polyamidoamin aus Adipinsäure und Diethylentriamin, das mit Ethylenimin gepropft und mit einem Polyalkylenoxid, dessen endständige OH-Gruppen mit Epichlorhydrin umgesetzt sind, vernetzt ist. Ein derartiges Produkt ist aus Beispiel 1 der DE-PS 24 34 816 bekannt, es hat eine Ladungsdichte von 12,2 mVal/g (gemessen bei pH 4,5).

10 Hochmolekulares Polymerisat 1 (Komponente c):

Man verwendet ein Homopolymerisat des Acrylamids vom Molekulargewicht 3,5 Millionen.

Beispiel 1

15 In einem 20 l fassenden Gefäß wird eine Stoffsuspension aus thermomechanischem Stoff (TMP) mit einer Konzentration von 3,2 % hergestellt. Der pH-Wert der Stoffsuspension beträgt 5,7. Die so hergestellte Papierfasersuspension wird gerührt und mit einer 5 %igen wässrigen Anschämmung eines handelsüblichen Natrium-Bentonits versetzt, so daß die Bentonitmenge, bezogen auf Papierstoff, 0,5 % beträgt. Nach dem Homogenisieren wird der Stoff auf eine Konzentration von 0,85 % durch Zugabe von

20 Wasser verdünnt.

Im Versuch

a) werden von dieser Stoffmischung die Entwässerungszeiten sowie die Retention gemessen. Die dafür ermittelten Werte sind in Tabelle 1 angegeben.

25 b) Zu der gemäß a) erhaltenen Papierstoffsuspension gibt man, bezogen auf trockenen Papierstoff, 0,06 % des oben angegebenen Polyelektrolyten 1. Nach dem Durchmischen wird die Entwässerungszeit gemessen und die Retention bestimmt. Bei der visuellen Prüfung des Flockungszustandes konnte nur eine geringe Flockung festgestellt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

30 c) Zu der gemäß a) erhaltenen Stoffsuspension gibt man 0,02 % des oben angegebenen hochmolekularen Polymerisats 1, und bestimmt nach dem Durchmischen die Entwässerungszeit, die Retention und Flockung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben. Bemerkenswert ist hierbei vor allem, daß es zu einer starken Flockung kommt.

d) - Beispiel gemäß Erfundung

35 Zu 1 l der gemäß a) erhaltenen Bentonit-haltigen Stoffsuspension gibt man zunächst 0,06 % des Polyelektrolyten 1 und röhrt die Mischung 1 Minute. Danach fügt man 0,02 % des hochmolekularen Polymerisats 1 zu, röhrt die Mischung wiederum 1 Minute und prüft nach der oben angegebenen Vorschrift die Entwässerung und die Retention. Das System weist bemerkenswerterweise nur eine geringe Flockung auf.

Tabelle 1

	nach dem Durchlauf von ... ml	Entwässerungszeit [sec.] im Schopper-Riegler-Testgerät			
		(a)	(b)	(c)	(d)
45	150	34	33	26	29
	200	70	70	57	52
	250	122	122	85	93
50	Feststoffe mg/ 250 ml Siebwasser	138	135	81	78
	Flockung	keine	gering	stark	gering

Beispiel 2

55 Auf einer Papiermaschine wird füllstoff-freies Zeitungsdruckpapier in Offset-Qualität mit einem Flächengewicht von 52 g/m² aus 100 % gebleichtem TMP (thermomechanischem Stoff) hergestellt. Man geht dabei zunächst von einer Stoffkonzentration von 2,95 % aus und gibt dazu im kontinuierlichen Betrieb 0,7 % Natrium-Bentonit in Form einer 5 %igen wässrigen Anschämmung zu. Dann verdünnt man den Papierstoff in der Mischpumpe mit Siebwasser auf eine Konzentration von 0,75 % und dosiert am Ausgang der Mischpumpe in die Leitung, bezogen auf trockenen Papierstoff, 0,05 % des oben angegebenen Polyelektrolyten 1 und nach dem Durchmischen zwischen Drucksortierer und Stoffauflauf, 0,01 % des hochmolekularen Polymerisats 1. Nach Einstellung des Systemgleichgewichts ermittelt man die Werte für Stoffauflauf, Siebwasser und errechnet daraus die Werte für die First Pass Retention (FPR). Als weiteren Parameter ermittelt man die Maschinengeschwindigkeit und die Papierproduktion pro Zeiteinheit.

Die Konzentration des Stoffauflaufs beträgt 6,84 g/l, das Siebwasser enthält 2,32 g/l Feststoffe. Die First Pass Retention (FPR) liegt bei 66,1 %. Die Produktionsgeschwindigkeit beträgt 577 m/min. Pro Stunde erhält man 6,8 t Papier.

5 Vergleichsbeispiel 2

Das Beispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man den Polyelektrolyten 1 fortläßt. In diesem Fall flockt der Papierstoff derart stark, daß eine einwandfreie Blattbildung nicht gewährleistet ist. Die Formation und Oberflächenbeschaffenheit des Blattes ist für die gestellten Druckanforderungen unzureichend.

10 Vergleichsbeispiel 3

Das Beispiel 2 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man das hochmolekulare Polymerisat 1 fortläßt. In diesem Fall bekommt man zwar eine gute Formation, aber die Entwässerung des Papierstoffs ist schlecht, so daß die Maschine nur mit geringerer Geschwindigkeit laufen kann.

15 **Patentansprüche**

- 20 1. Verfahren zur Herstellung von Papier und Karton durch Entwässern eines Papierstoffs, der Bentonit und Polyelektrolyte enthält, auf einem Sieb, wobei man zu einer wäßrigen Pulpe, deren Stoffkonzentration 2,5 bis 5 Gew.% beträgt, jeweils bezogen auf trockenen Papierstoff,
 - a) 0,1 bis 2 Gew.% eines aktivierten Bentonits zusetzt, danach die Papierstoffkonzentration durch Verdünnen mit Wasser auf 0,3 bis 2 Gew.% einstellt,
 - b) 0,01 bis 0,1 Gew.% eines kationischen Polyelektrolyten mit einer Ladungsdichte von mindestens 4 mVal/g Polyelektrolyt (gemessen bei pH 4,5) zufügt, darin verteilt und nach der Durchmischung
 - c) 0,003 bis 0,03 Gew.% eines hochmolekularen Homopolymerisats von Acrylamid oder Methacrylamid, eines hochmolekularen kationischen Copolymerisats auf Basis von Acrylamid, oder Methacrylamid mit einer Ladungsdichte von höchstens 3,5 mVal/g Polyelektrolyt (gemessen bei pH 4,5) oder eines hochmolekularen anionisch modifizierten Copolymerisats des Acrylamids oder Methacrylamids zudosiert, wobei im Fall des Einsatzes chemisch ähnlicher Verbindungen b) und c) die Verbindungen c) ein Molekulargewicht aufweisen, das um mindestens 1 Million höher ist als das Molekulargewicht der Verbindungen b), mit dem Papierstoff mischt und die so erhaltene Pulpe auf einem Sieb entwässert.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) Polyethylenimine, wasserlösliche, Ethylenimin einkondensiert enthaltende vernetzte Kondensationsprodukte auf Basis von Polyamidoaminen, Polyamidoamine, Polyetheramine, Polyvinylamine, Polydiallylammoniumchlorid und/oder zu mindestens 10 Mol.% hydrolysierte Poly-N-vinylformamide einsetzt.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (c) Homopolymerisate des Acrylamid und Methacrylamids einsetzt, die ein mittleres Massen-Molekulargewicht von 1 000 000 bis 20 000 000 haben.
- 35 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente c) Copolymerisate aus Acrylamid und mindestens einem anionischen Monomeren aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten C₃-bis C₅-Carbonsäuren, Vinylsulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäuren und/oder deren Alkali-, Ammonium- bzw. Aminsalze einsetzt.
- 40 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente c) Copolymerisate aus Acrylamid und mindestens einem kationischen Monomeren aus der Gruppe der Di-C₁- bis C₂-alkylamino-C₂- bis C₆-alkyl(meth)acrylate, Di-C₁- bis C₂-alkylamino-C₂-bis C₆-alkyl(meth)acrylamide, N-Vinylimidazole, N-Vinylpyridine und N-Vinylimidazoline gegebenenfalls in quaternisierter Form oder als Salze sowie Diallyldi-C₁- bis C₂-alkylammoniumhalogenide einsetzt.

45 **Claims**

- 50 1. A process for the production of paper and cardboard by draining a paper stock which contains bentonite and a polyelectrolyte on a wire, wherein
 - a) from 0.1 to 2% by weight of an activated bentonite is added to an aqueous pulp whose stock consistency of the paper is from 2.5 to 5% by weight and the stock consistency is then brought to 0.3–2% by weight by dilution with water,
 - b) from 0.01 to 0.1% by weight of a cationic polyelectrolyte having a charge density of not less than 4 meq/g (measured at pH 4.5) of polyelectrolyte is added and distributed therein, and after thorough mixing,
 - c) from 0.003 to 0.03% by weight of a high molecular weight homopolymer of acrylamide or methacrylamide, a high molecular weight cationic copolymer based on acrylamide or methacrylamide having a charge density of not more than 3.5 meq/g (measured at pH 4.5) of polyelectrolyte or a high molecular weight anionically modified copolymer of acrylamide or methacrylamide is metered in, and if chemically

similar compounds b) and c) are used, the compounds c) having a molecular weight which is not less than 1 million higher than the molecular weight of compounds b), and mixed with the paper stock, and the resulting pulp is drained on a wire, the percentages of a), b) and c) each being based on dry paper stock.

5 2. A process as claimed in claim 1, wherein polyethyleneimines, water-soluble crosslinked condensates containing ethyleneimine as condensed units and based on polyamidoamines, polyetheramines, polyvinylamines, polydiallylammonium chloride and/or not less than 10 mol % of hydrolyzed poly-N-vinylformamides are used as component b).

10 3. A process as claimed in claim 1, wherein homopolymers of acrylamide and methacrylamide which have a weight average molecular weight of from 1,000,000 to 20,000,000 are used as component c).

15 4. A process as claimed in claim 1, wherein copolymers of acrylamide and one or more anionic monomers from the group consisting of the ethylenically unsaturated C₃–C₅-carboxylic acids, vinylsulfonic acid, acrylamidopropanesulfonic acids and/or their alkali metal, ammonium and amine salts are used as component c).

20 15. A process as claimed in claim 1, wherein copolymers of acrylamide and one or more cationic monomers from the group consisting of di-C₁- or C₂-alkylamino-C₂–C₆-alkyl(meth)acrylates, di-C₁- or C₂-alkylamino-C₂–C₆-alkyl(meth)acrylamides, N-vinylimidazoles, N-vinylpyridines and N-vinylimidazolines, if appropriate in quaternized form or as salts, and diallyldi-C₁- or C₂-alkylammonium halides are used as component c).

Revendications

1. Procédé de préparation de papier et de carton par déshydratation sur une toile d'une pâte à papier qui contient de la bentonite et des polyélectrolytes, dans lequel, à une pâte aqueuse dont la concentration en matières s'élève à 2,5–5% en poids, à chaque fois par rapport à la pâte à papier séchée,

25 a) on ajoute 0,1 à 2% en poids d'une bentonite activée, après quoi on règle à 0,3–2% en poids la concentration de la pâte à papier par dilution avec de l'eau,

b) on ajoute de 0,01 à 0,1% en poids d'un polyélectrolyte cationique avant une densité de charge d'au moins 4 mVal/g de polyélectrolyte (mesurée à pH 4,5), on l'y répartit, et après mélange

30 c) on ajoute de façon dosée 0,003 à 0,03% en poids d'un homopolymère de haut poids moléculaire d'acrylamide ou de méthacrylamide, un copolymère cationique de haut poids moléculaire à base d'acrylamide ou de méthacrylamide avec une densité de charge d'au moins 3,5 mVal/g de polyélectrolyte (mesurée à pH 4,5) ou un copolymère de haut poids moléculaire modifié de façon anionique de l'acrylamide ou du méthacrylamide, et dans le cas de l'introduction de composés b) et c) chimiquement similaires, les composés c) ayant un poids moléculaire qui est supérieur d'au moins 1 000 000 au poids moléculaire des composés b),

35 on mélange avec la pâte à papier et on déhydrate sur une toile la pâte ainsi obtenue.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on ajoute comme composant b) des polyéthylène-imines, des produits de condensation réticulés contenant de l'éthylène-imine condensée hydrosolubles à base de polyamido-amines, des polyamido-amines, des polyétheramines, de la polyvinylamine, du poly(chlorure de diallylammonium) et/ou du poly-N-vinylformamide hydrolysé à au moins 10% en moles.

40 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on introduit comme composant c) des homopolymères d'acrylamide et de méthacrylamide qui ont un poids moléculaire moyen en poids de 1 000 000 à 20 000 000.

45 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on introduit comme composant c) des polymères d'acrylamide et d'au moins un monomère anionique du groupe comprenant les acides carboxyliques en C₃–C₅ à insaturation éthyénique, les acides vinylsulfoniques, les acides acrylamidopropanesulfoniques et/ou leurs sels de métaux alcalins, d'ammonium ou d'amine.

50 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on introduit comme composant c) des polymères d'acrylamide et d'au moins un monomère cationique du groupe comprenant les (méth)acrylates de di(alkylamino en C₁–C₂)-(alkyle en C₂–C₆), les di(alkylamino en C₁–C₂)-(alkyl en C₂–C₆)(méth)acrylamides, le N-vinylimidazole, la N-vinylpyridine et la N-vinylimidazoline éventuellement sous forme quaternaire ou sous forme de sels ainsi que les halogénures de dialkyl-di(alkyl en C₁–C₂)-ammonium.

55

60

65