



(11)

EP 1 926 855 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
12.11.2014 Patentblatt 2014/46

(51) Int Cl.:
D21H 17/37 (2006.01) **D21H 17/55** (2006.01)
D21H 17/56 (2006.01) **D21H 17/68** (2006.01)
D21H 21/10 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06793230.1**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2006/066019

(22) Anmeldetag: **05.09.2006**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2007/031442 (22.03.2007 Gazette 2007/12)

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

METHOD FOR THE PRODUCTION OF PAPER, CARDBOARD AND CARD

PROCEDE POUR PRODUIRE DU PAPIER, DU CARTON-PATE ET DU CARTON

(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**

- **MERKEL, Andreas**
67098 Bad Dürkheim (DE)
- **MENKE, Knut**
67354 Römerberg (DE)

(30) Priorität: **13.09.2005 DE 102005043800**

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.06.2008 Patentblatt 2008/23

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

(72) Erfinder:

- **LEDUC, Marc**
68163 Mannheim (DE)
- **KOCH, Oliver**
69214 Eppelheim (DE)
- **CHAMP, Simon**
67063 Ludwigshafen (DE)
- **BLUM, Rainer**
68307 Mannheim (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 0 462 365 WO-A-01/34908
WO-A-02/33171 WO-A-98/29604
WO-A-2004/015200 DE-A1- 19 627 553
US-A- 6 103 065 US-A1- 2002 166 648
US-A1- 2003 136 534 US-A1- 2003 192 664

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).

EP 1 926 855 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Papierstoffs in Gegenwart mindestens eines Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren und mindestens eines teilchenförmigen, anionischen, vernetzten, organischen Polymeren.

[0002] Aus der EP-A-0 462 365 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier bekannt, wobei man als Retentionsmittel hochmolekulare kationische Polymere zusammen mit teilchenförmigen, anionischen, vernetzten oder unvernetzten, organischen Polymeren und gegebenenfalls zusätzlich Bentonit oder feinteilige Kieselsäure einsetzt. Die vernetzten organischen Polymeren haben eine Teilchengröße von weniger als 750 nm.

[0003] Aus der US-A-2003/0192664 ist ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Papier bekannt, wobei man zu einer wässrigen Faseraufschlämmung (i) ein teilchenförmiges, ionisches, organisches, vernetztes Polymer mit einem Teilchendurchmesser von weniger als 500 nm und (ii) ein Vinylamineinheiten enthaltendes Polymer dosiert.

[0004] Bei dem aus der WO-A-98/29604 bekannten Verfahren zur Herstellung von Papier dosiert man zunächst ein wasserlösliches, kationisches, polymeres Flockungsmittel zu einem Papierstoff, so dass sich Celluloseflocken bilden, die dann mechanisch zerteilt und mit einem wasserlöslichen anionischen, verzweigten, polymeren Retentionsmittel behandelt werden, das eine intrinsische Viskosität von mehr als 3 dl/g und einen Tandel-Wert bei 0,005 Hz von wenigstens 0,5 hat. Der Papierstoff wird anschließend auf einem Sieb unter Blattbildung entwässert.

[0005] Ähnliche Verfahren zur Herstellung von Papier sind aus WO-A-01/34908 und WO-A-01/34909 bekannt. Die Entwässerung des Papierstoffs kann dabei jedoch auch in Abwesenheit eines wasserlöslichen, kationischen Polymeren Flockungsmittel vorgenommen werden. Das anionische verzweigte, polymere Retentionsmittel hat eine intrinsische Viskosität von mehr als 1,5 dl/g. Es wird jedoch immer in Kombination mit Clay bzw. Kieselsäure (siliceous material) als Flockungsmittelsystem eingesetzt.

[0006] Aus der WO-A-02/33171 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier bekannt, wobei man einen Papierstoff mit einem Flockungsmittelsystem behandelt, das aus Kieselsäuregel (siliceous material) und organischen Mikropartikeln mit einem Teilchendurchmesser von weniger als 750 nm im nichtgequollenen Zustand besteht. Die Mikropartikeln sind vernetzt. Sie haben eine Lösungviskosität von wenigstens 1,1 mPas und einen Gehalt an einpolymerisiertem Vernetzungsmittel von mehr als 4 Mol-ppm, bezogen auf die Monomereinheiten.

[0007] Für die Herstellung von Papier und Papierprodukten wird gemäß der Lehre der älteren FR-Anmeldung 04/04582 ein Retentionsmittelsystem verwendet, das aus (i) mindestens einem kationischen Polymer, (ii) mindestens einem Silikat wie Kieselsäuregel oder Bentonit und/oder einem anionischen oder amphoteren organischen Polymer und (iii) mindestens einem teilchenförmigen, vernetzten, anionischen Polymer mit einer Teilchengröße von mindestens 1 µm und einer Intrinsischen Viskosität (intrinsic viscosity) von weniger als 3 dl/g besteht. In einer bevorzugten Ausführungsform dosiert man vor der Zugabe des kationischen Polymers ein Fixiermittel wie Polyaluminiumchlorid, Polydiallyldimethylammoniumchlorid, Vinylamineinheiten enthaltende Polymere oder Dicyandiamidharze.

[0008] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Papier zur Verfügung zu stellen.

[0009] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Papierstoffs unter Blattbildung in Gegenwart eines Retentionsmittelsystems aus mindestens einem Vinylamineinheiten enthaltendem Polymeren und mindestens einem teilchenförmigen, anionischen, vernetzten, organischen Polymeren, wenn man als Retentionsmittelsystem

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

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

(iii) mindestens ein teilchenförmiges, anionisches, vernetztes, organisches Polymer mit einem mittleren Teilchendurchmesser von mindestens 1 µm und einer Intrinsischen Viskosität von weniger als 3 dl/g

einsetzt.

[0010] Die Komponente (ii) des Retentionsmittelsystems kann entweder nur das lineare, anionische Polymer oder Bentonit und/oder Kieselgel sowie auch beide Komponenten enthalten, die dann jedoch separat oder in Mischung zum Papierstoff dosiert werden. Man kann jedoch auch als Komponente (ii) mindestens ein verzweigtes, anionisches, wasserlösliches Polymer und/oder Bentonit und/oder Kieselgel oder ein lineares, anionisches Polymere und ein verzweigtes, anionisches, wasserlösliches Polymer einsetzen. Die Komponenten (ii) und (iii) des Retentionsmittelsystems können ebenfalls jeweils separat oder als Mischung dem Papierstoff zugeführt werden.

[0011] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Retentionsmittelsystem

(i) mindestens ein Vinylamineinheiten enthaltendes Polymer in Form der , freien Basen oder der Salze, das erhältlich

ist durch Hydrolyse von Vinylformamideinheiten enthaltenden Polymeren, wobei der Hydrolysegrad 0,5 bis 100 Mol-% beträgt,

(ii) mindestens ein lineares, anionisches Polymer mit einer Molmasse von mindestens 2 Millionen aus (a) Acrylamid und/oder Methacrylamid und (b) Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure und/oder Salze der genannten Säuren, und/oder Bentonit und/oder Kieselgel und

(iii) mindestens ein teilchenförmiges, anionisches, vernetztes organisches Polymer, das mindestens eine ethylenisch ungesättigte C₃-bis C₅-Carbonsäure, eine ethylenisch ungesättigte Sulfonsäure oder ein Salz der genannten Säuren sowie jeweils mindestens einen Vernetzer einpolymerisiert enthält, und das durch umgekehrte Emulsionspolymerisation herstellbar ist.

[0012] Vinylamineinheiten enthaltende Polymere (i) sind bekannt. Sie werden üblicherweise aus Homo- oder Copolymerisaten von N-Vinylformamid durch Hydrolyse der Formylgruppen aus den in den jeweiligen Polymeren enthaltenen Vinylformamideinheiten unter Bildung von Vinylamineinheiten hergestellt. Die Hydrolyse der Formylgruppen kann mit Säuren oder Basen als auch enzymatisch durchgeführt werden. Vinylamineinheiten enthaltende Polymere werden beispielsweise beschrieben in US-A-4,421,602, US-A-5,334,287, EP-A-0216 387, US-A-5,981,689, WO-A-00/63295, US-A-6,121,409 und in der zum Stand der Technik genannten US-A-2003/0192664. Die in den Homo- oder Copolymerisaten enthaltenen Vinylformamid-Einheiten werden beispielsweise zu 5 bis 100 mol-%, vorzugsweise 15 bis 98 und insbesondere 20 bis 95 mol-% hydrolysiert.

[0013] Von besonderem technischen Interesse sind Polyvinylamine, die durch Hydrolyse von Poly-N-vinylformamiden erhältlich sind. Die Molmasse M_w der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren beträgt beispielsweise 10 000 bis 15 Millionen, meistens 30 000 bis 5 Millionen und insbesondere 1 Million bis 5 Millionen.

[0014] In einer Ausführungsform der Erfindung verwendet man als Komponente (i) des Retentionsmittelsystems eine Mischung aus (a) einem Vinylamineinheiten enthaltendem Polymer mit einer Molmasse von 10 000 bis 500 000, vorzugsweise 45 000 bis 350 000, und (b) einem Vinylamineinheiten enthaltendem Polymer mit einer Molmasse von mindestens 1 Million. Das Gewichtsverhältnis von (a) : (b) kann in einem weiten Bereich variiert werden, beispielsweise von 90 : 10 bis 10 : 90. Meistens liegt es in dem Bereich von 60 : 40 bis 40 : 60.

[0015] Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren können in jeder beliebigen Form eingesetzt werden, z.B. in Form der freien Basen. Die Polyvinylamine liegen in dieser Form vor, wenn die Hydrolyse des Poly-N-vinylformamids mit Hilfe von Basen wie Natronlauge oder Kalilauge durchgeführt wurde. Falls man bei der Hydrolyse von N-Vinylformamideinheiten enthaltenden Polymeren Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure einsetzt, entstehen die entsprechenden Salze der Säuren. Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren können jedoch auch in quaternierter Form verwendet werden, beispielsweise kann man Vinylamineinheiten enthaltende Polymere mit Methylchlorid, Dimethylsulfat, Ethylchlorid oder Benzylchlorid quaternieren.

[0016] Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren werden beispielsweise in einer Menge von 0,003 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, eingesetzt. Man verwendet diese Polymeren als alleinige kationische Retentionsmittel.

[0017] Die Komponente (ii) des Retentionsmittelsystems enthält mindestens ein lineares, anionisches Polymer mit einer Molmasse von mindestens 1 Million und/oder mindestens ein verzweigtes, anionisches, wasserlösliches Polymer und/oder Bentonit und/oder Kieselgel. Bevorzugt eingesetzte lineare Polymerisate haben eine Molmasse M_w von mindestens 2 Millionen, meistens 2,5 bis 20 Millionen. Sie werden z.B. durch Polymerisieren von (a) Acrylamid und/oder Methacrylamid und (b) Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure und/oder der Salze der genannten Säuren hergestellt. Bevorzugt verwendete anionische Polymerisate der Komponente (ii) sind Copolymerisate aus Acrylamid und Acrylsäure bzw. Na-Acrylat, Copolymerisate aus Acrylamid und Methacrylsäure, Copolymerisate aus Acrylamid und Na-Vinylsulfonat sowie Copolymerisate aus Acrylamid und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Der Anteil der anionischen Monomeren im Copolymerisat kann beispielsweise 5 bis 95 Mol-% betragen.

[0018] Verzweigte, anionische, wasserlösliche Polymere sind bekannt, vgl. WO-A-98/29604, EP-B-1 167 392 und EP-A-0 374 458. Sie haben eine intrinsische Viskosität von mehr als 3 dl/g. Sie sind beispielsweise durch umgekehrte Suspensionspolymerisation von anionischen Monomeren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure und/oder deren Salzen in Gegenwart mindestens eines Vernetzers in einer Menge von weniger als 6 mol-ppm, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, erhältlich, wenn man in Abwesenheit eines Reglers polymerisiert. Sofern man die Polymerisation der anionischen Monomeren in Gegenwart mindestens eines Reglers durchführt, kann - wie aus den vorstehend genannten Literaturstellen hervorgeht - die Polymerisation der anionischen Monomeren in Gegenwart von 6 bis 25 mol-ppm mindestens eines Vernetzers vorgenommen werden. Vernetzer sind bekanntlich Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül enthalten wie Methylenbisacrylamid, Pentaerythrittriacyrat oder Glykoldiacrylat.

[0019] Das lineare, anionische Polymer und/oder das verzweigte, anionische, wasserlösliche Polymer der Komponente

(ii) werden beispielsweise in einer Menge von 0,003 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, eingesetzt.

[0020] Die Komponente (ii) kann außer einem linearen und/oder einem verzweigten anionischen Polymer gegebenenfalls Bentonit und/oder Kieselgel enthalten: Unter Bentonit sollen im Rahmen der Erfindung feinteilige, in Wasser quellbare Mineralien verstanden werden, z.B. Bentonit selbst, Hectorit, Attapulgit, Montmorillonit, Nontronit, Saponit, Sauconit, Hormit und Sepiolit. Als Kieselgel eignen sich beispielsweise modifizierte und nichtmodifizierte Kieselsäuren. Bentonit und/oder Kieselgel werden üblicherweise in Form einer wässrigen Aufschlämmung verwendet. Falls man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Bentonit und/oder Kieselgel einsetzt, so beträgt die Menge 0,01 bis 1,0, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff.

[0021] Das Retentionsmittelsystem enthält als Komponente (iii) teilchenförmige, anionische, vernetzte, organische Polymere mit einem mittleren Teilchendurchmesser von mindestens 1 μm und einer Intrinsischen Viskosität von weniger als 3 dl/g. Hierbei handelt es sich beispielsweise um bekannte wässrige Polymerdispersionen, Wasser-in-Öl-Polymerdispersionen oder sog. Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen, die entweder eine hohe Neutralsalzkonzentration aufweisen oder die mit Schutzkolloiden stabilisiert sind. Der mittlere Teilchendurchmesser der vernetzten anionischen Polymerteilchen liegt beispielsweise in dem Bereich von 1 bis 20 μm , vorzugsweise 1 bis 10 μm .

[0022] Teilchenförmige, anionische, vernetzte organische Polymere, die erfindungsgemäß als Komponente (iii) des Retentionsmittelsystems eingesetzt werden, sind beispielsweise dadurch herstellbar, dass man

(a) 10 bis 100 mol-% mindestens eines anionischen Monomeren und

(b) 0 bis 90 mol-% mindestens eines nichtionischen Monomeren

in Gegenwart von

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

polymerisiert. Die Angaben in ppm sind Mol-ppm.

[0023] Beispiele für Monomere (a) sind ethylenisch ungesättigte C_3 - bis C_5 -Carbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren und/oder Salze der genannten Säuren. Einzelne Beispiele für solche Monomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, Styrol-sulfonsäure, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, Vinylsulfonsäure sowie die Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalze der genannten Monomeren. Vorzugsweise setzt man die Natrium-, Kalium- und/oder Ammoniumsalze von Acrylsäure oder Methacrylsäure ein.

[0024] Als Monomere (b) eignen sich beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylformamid, N-Isopropylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Vinylpyrrolidon, Vinylacetat, Acrylsäureester von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, Methacrylsäureester von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen und Styrol. Die in Wasser unlöslichen bzw. schwerlöslichen Monomeren werden bei der Polymerisation nur in solchen Mengen eingesetzt, dass sie auch mit den wasserlöslichen Monomeren copolymerisieren, z.B. in Mengen von weniger als 20 mol-%, vorzugsweise weniger als 10 mol-%.

[0025] Als Komponente (c) setzt man bei der Herstellung der teilchenförmigen, anionischen Polymeren mindestens einen Vernetzer ein. Unter Vernetzer sind Verbindungen zu verstehen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül enthalten, z.B. Methylenbisacrylamid, Glykoldiacrylat, Glykoldimethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Pentaerythrittriacyrat, Pentaerythrittetraacrylat, Allylacrylat, Allylmethacrylat, Triallylamin und Butandioldiacrylat. Die Mengen an Vernetzer, die bei der Polymerisation eingesetzt werden, betragen beispielsweise 7 bis 500 ppm, vorzugsweise 15 bis 200 ppm (jeweils molar gerechnet), bezogen auf die eingesetzten Monomeren.

[0026] Die teilchenförmigen, anionischen, vernetzten Polymeren werden vorzugsweise in Abwesenheit eines Polymerisationsreglers hergestellt. Man kann die Polymerisation jedoch auch in Gegenwart eines Reglers durchführen, benötigt dann aber meistens höhere Mengen an Vernetzern, um geeignete teilchenförmige anionische Polymere zu erhalten. Die vernetzten anionischen Polymerteilchen werden vorzugsweise nach dem Verfahren der umgekehrten Emulsionspolymerisation hergestellt. Bei diesem Verfahren wird eine wässrige Monomerlösung in einem Kohlenwasserstofföl mit Hilfe mindestens eines Wasser-in-Öl-Emulgators emulgiert und anschließend polymerisiert. Die entstehenden Polymerteilchen können aus der W/O-Emulsion isoliert und beispielsweise in Form eines Pulvers gewonnen werden. Ebenso ist es möglich, die Polymerteilchen aus wässrigen Dispersionen oder den Wasser-in-Wasser Dispersionen zu isolieren. Bevorzugt kommen wässrige Dispersionen der teilchenförmigen, anionischen, vernetzten Polymeren zum Einsatz, die eine Polymerkonzentration von beispielsweise 15 bis 50 Gew.-% haben. In der Praxis verwendet man vorzugsweise N,N'-Methylenbisacrylamid als Vernetzer in Mengen von beispielsweise 5 bis 10 000, insbesondere 15 bis 1000 Gew.-ppm zur Herstellung der anionischen, vernetzten Polymerteilchen.

[0027] Die anionischen, vernetzten Polymerteilchen haben beispielsweise eine Intrinsische Viskosität (intrinsic visco-

sity) von weniger als 3 dl/g, z.B. in dem Bereich von 2 bis 2,95 dl/g, bestimmt gemäß ISO 1628/1, October 1988, "Guidelines for the standardization of methods for the determination of viscosity number and limiting viscosity number of polymers in dilute solution".

[0028] Das teilchenförmige, anionische, vernetzte, organische Polymere (iii) wird beispielsweise in einer Menge von 30 bis 1000 g/t, vorzugsweise 30 bis 600 g/t trockenen Papierstoff eingesetzt.

[0029] Das Retentionsmittelsystem aus den Komponenten (i), (ii) und (iii) kann beispielsweise so angewendet werden, dass man zunächst mindestens eine Verbindung der Komponente (i) in den Dickstoff dosiert und die Mischung danach mit Wasser verdünnt. Man kann die Komponente (i) jedoch auch in den Dünnstoff (Feststoffgehalt von beispielsweise 0,7 bis 1,5 Gew.-%) dosieren, ihn danach gegebenenfalls einer Scherung unterwerfen und dann das organische Polymer der Komponente (ii) sowie die Komponente (iii) zusetzen. Die organischen Polymeren der Komponenten (ii) und (iii) können auch mit Vorteil in Form einer Mischung dem Dünnstoff zugesetzt werden. Falls Bentonit und/oder Kieselgel als Komponente (ii) eingesetzt werden, so dosiert man die anorganischen Bestandteile dieser Komponente vor oder nach Zusatz der organischen Polymeren der Komponente (ii) oder gibt sie gleichzeitig aber separat zu. Sie können jedoch auch allein als Komponente (ii) des Retentionsmittelsystems eingesetzt werden.

[0030] Sofern man zwei verschiedene Polyvinylamine als Komponente (i) verwendet, dosiert man beispielsweise die Vinylamineinheiten enthaltende Komponente mit einer Molmasse von 45 000 bis 350 000 bereits in den Dickstoff (Feststoffgehalt >1,5 Gew.-%), verdünnt die Pulpe durch Zugabe von Wasser, fügt das andere Vinylamineinheiten enthaltende Polymer der Komponente (i) zu, unterwirft die Mischung dann einer Scherstufe, fügt die Komponente (ii) und die Komponente (iii) des Retentionsmittelsystems zu und entwässert danach den Papierstoff. Man kann jedoch auch zunächst die Komponente (iii) und danach die Komponente (ii) zum Dünnstoff dosieren. Man kann jedoch auch so vorgehen, dass man zunächst die Komponente (i) wie oben beschrieben zum Papierstoff zufügt, dann die Komponente (ii) dosiert, die Mischung einer Scherstufe unterwirft und danach die Komponente (iii) zusetzt, bevor der Papierstoff entwässert wird. Man kann jedoch auch so vorgehen, dass man nach der letzten Scherstufe vor dem Stoffauflauf nacheinander zunächst die Komponente (i) und dann das organische anionische Polymer der Komponente (ii) sowie die Komponente (iii) und anschließend die anorganische Verbindungen der Komponente (ii) dosiert.

[0031] Bei einer weiteren Verfahrensvariante setzt man als Komponente (ii) ein organisches Polymer und Bentonit und/oder Kieselgel ein. Hierbei kann man beispielsweise so vorgehen, dass man zunächst die anorganische Verbindung der Komponente (ii) in den Dünnstoff vor oder nach einer Scherung dosiert, dann in beliebiger Reihenfolge die Komponenten (i) und (iii) sowie gegebenenfalls das organische lineare Polymer der Komponente (ii) zufügt. Weitere Varianten für die Zugabe der Komponenten des Retentionsmittelsystems sind möglich. Die vorteilhafteste Dosierreihenfolge der Komponenten (i), (ii) und (iii) hängt jeweils von den örtlichen Gegebenheiten ab.

[0032] Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung eines Retentionsmittelsystem aus

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

als Additiv bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton. Die einzelnen Komponenten können dem Papierstoff in beliebiger Reihenfolge zugeführt werden, wobei die Bestandteile der Komponente (ii) einzeln oder in Mischung dosiert werden können und wobei die Komponenten (ii) und (iii) separat oder auch als Mischung dem Papierstoff zugegeben werden können.

[0033] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man überraschenderweise eine beträchtlich verbesserte Retention gegenüber der Verwendung von kationischen Polyacrylamiden in Kombination mit einem anionischen Polymer und einem teilchenförmigen, vernetzten anionischen Polymer mit einer Teilchengröße unterhalb von 1 μm . Die alleinige Verwendung von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren als Bestandteil des Retentionsmittelsystems führt im Vergleich zu den üblicherweise in Retentionsmittelsystemen eingesetzten kationischen Polyacrylamiden zu einer Verbesserung der Entwässerungseigenschaften.

[0034] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können sämtliche Papierstoffe verarbeitet werden. Man kann beispielsweise von Cellulosefasern aller Art ausgehen, sowohl von natürlichen wie auch von zurückgewonnenen Fasern, insbesondere von Fasern aus Altpapier. Als Faserstoffe zur Herstellung der Pulpen kommen sämtliche dafür gebräuchlichen Qualitäten in Betracht, z.B. Holzstoff, gebleichter und ungebleichter Zellstoff sowie Papierstoffe aus allen Einjahrespflanzen. Zu Holzstoff gehören beispielsweise Holzschliff, thermomechanischer Stoff (TMP), chemo-thermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochausbeute-Zellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP). Als Zellstoff kommen beispielsweise Sulfat-, Sulfit- und Natronzellstoffe in Betracht. Vorzugsweise verwendet man ungebleichten Zellstoff, der auch als ungebleichter Kraftzettstoff bezeichnet wird. Geeignete Einjahrespflanzen zur Herstellung von

Papierstoffen sind beispielsweise Reis, Weizen, Zuckerrohr und Kenaf. Zur Herstellung der Pulpen kann auch mit Vorteil Altpapier verwendet werden, das entweder allein oder in Mischung mit anderen Faserstoffen eingesetzt wird oder man geht von Fasermischungen aus einem Primärstoff und zurückgeführtem gestrichenem Ausschuß aus, z.B. gebleichtes Kiefersulfat in Mischung mit zurückgeführtem gestrichenem Ausschuß.

[0035] Das Retentionsmittelsystem (i), (ii) und (iii) kann zusammen mit den üblichen Prozesschemikalien bei der Herstellung von Papier und Papierprodukten angewendet werden. Übliche Prozesschemikalien sind beispielsweise Additive wie Stärke, Pigmente, optische Aufheller, Farbstoffe, Biozide, Verfestiger für Papier, Leimungsmittel, Fixiermittel und Entschäumer verwendet werden. Die genannten Additive werden dabei in den sonst üblichen Mengen eingesetzt. Als Stärke kann man beispielsweise sämtliche Stärkesorten wie native Stärken oder modifizierte Stärken, insbesondere kationisch modifizierte Stärken, verwenden. Als Fixiermittel eignen sich beispielsweise Poly-Dimethyldiallylammoniumchlorid, Dicyandiamid-Harze, mit Epichlorhydrin vernetzte Kondensationsprodukte aus einer Dicarbonsäure und einem Polyamin, PolyAluminiumchlorid, Aluminiumsulfat und Poly-Aluminiumchlorsulfat. Als Leimungsmittel kommen z.B. Harzleim, Alkyldiketene oder Alkenylbernsteinsäureanhydride in Betracht.

Beispiele

[0036] In den Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden folgende Einsatzstoffe verwendet:

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

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

Lin.PAM/PAS: Mischung aus

(a) 90 Gew.-% eines linearen Polymers aus 70 Mol-% Acrylamid und 30 Mol-% Natriumacrylat, M_w 5 Millionen (organisches Polymer der Retentionsmittelkomponente (ii)) und

(b) 10 Gew.-% eines teilchenförmigen, anionischen, vernetzten Copolymerisates aus 30 Mol-% Acrylamid und 70 Mol-% Ammoniumacrylat, mittlere Teilchengröße 1,2 μm , Intrinsische Viskosität 2,5 dl/g (Retentionsmittelkomponente (iii)), hergestellt durch umgekehrte Emulsionspolymerisation.

Mikroflocc® XFB: Bentonit

[0037] PAM: Copolymerisat aus Acrylamid und Dimethylaminoethylacrylat, quaternisiert mit Methylchlorid, Kationizität 15 Mol-%, Molmasse M_w 5 Millionen

[0038] Die Intrinsische Viskosität (intrinsic viscosity) wurde bestimmt gemäß ISO 1628/1, October 1988, "Guidelines for the standardization of methods for the determination of viscosity number and limiting viscosity number of polymers in dilute solution".

Die Molmassen der Polymeren wurden durch Lichtstreuung bestimmt.

Beispiele 1 bis 5 und Vergleichsbeispiele 1 bis 8

[0039] Die Retentionswirkung (Gesamtretention FPR und Ascheretention FPAR) wurde nach Britt Jar bestimmt. Für sämtliche Beispiele verwendete man einen Papierstoff aus 70 Gew.-% TMP (thermomechanische Pulpe), 30 Gew.-% gebleichtem Kiefersulfat und 30 Gew.-% gemahlenem Calciumcarbonat. Der Papierstoff wurde auf einen Feststoffgehalt von 0,77 Gew.-% verdünnt und jeweils mit den in Tabelle 1 angegebenen Komponenten des Retentionsmittelsystems versetzt, wobei man folgende Reihenfolge einhielt: gegebenenfalls PVAm 1, PVAm2 oder PAM (Vergleichsbeispiele), Lin.PAM/PAS und gegebenenfalls Bentonit. Falls Bentonit eingesetzt wurde, so dosierte man Bentonit und Lin.PAM/PAS gleichzeitig. Die Retentionswerte sind in Tabelle 1 angegeben.

[0040] Die Entwässerungszeit wurde in einem Schopper-Riegler-Testgerät bestimmt, indem man jeweils 1 l der zu prüfenden Faseraufschlämmung darin entwässerte und die Zeit bestimmte, die für den Durchlauf von 600 ml Filtrat notwendig war. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

[0041] Außerdem wurden in einem Standard-Labor-Blattbildner aus dem oben beschriebenen Papierstoff Blätter mit einem Flächengewicht von 80 g/m² gebildet und die Formation der Blätter mit Hilfe eines 2 D Labor Formation Sensors der Firma Techpap bestimmt. Je niedriger der gemessene Wert ist, desto besser ist die Formation der Blätter.

Tabelle 1

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

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Papierstoffs unter Blattbildung in Gegenwart eines Retentionsmittelsystems aus mindestens einem Vinylamineinheiten enthaltendem Polymeren und mindestens einem teilchenförmigen, anionischen, vernetzten, organischen Polymeren, **dadurch gekennzeichnet, dass** man als Retentionsmittelsystem

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

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

(iii) mindestens ein teilchenförmiges, anionisches, vernetztes, organisches Polymer mit einem mittleren Teilchendurchmesser von mindestens 1 μm und einer intrinsischen Viskosität von weniger als 3 dl/g einsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Komponenten (ii) und (iii) des Retentionsmittelsystems separat oder als Mischung zum Papierstoff dosiert.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Retentionsmittelsystem

(i) mindestens ein Vinylamineinheiten enthaltendes Polymer in Form der freien Basen oder der Salze, das erhältlich ist durch Hydrolyse von Vinylformamideinheiten enthaltenden Polymeren, wobei der Hydrolysegrad 0,5 bis 100 Mol-% beträgt,

(ii) mindestens ein lineares, anionisches Polymer mit einer Molmasse von mindestens 2 Millionen aus (a) Acrylamid und/oder Methacrylamid und (b) Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropane sulfonsäure, Vinylsulfonsäure und/oder Salze der genannten Säuren, und/oder Bentonit und/oder Kieselgel und

(iii) mindestens ein teilchenförmiges, anionisches, vernetztes organisches Polymer, das mindestens eine ethylenisch ungesättigte C_3 - bis C_5 -Carbonsäure, eine ethylenisch ungesättigte Sulfonsäure oder ein Salz der genannten Säuren sowie jeweils mindestens einen Vernetzer einpolymerisiert enthält, und das durch umgekehrte Emulsionspolymerisation herstellbar ist,

enthält.

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

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

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

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

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

9. Verwendung eines Retentionsmittelsystems aus

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

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

(iii) mindestens einem teilchenförmigen, anionischen, vernetzten, organischen Polymer mit einem mittleren

Teilchendurchmesser von mindestens 1 μm und einer intrinsischen Viskosität von weniger als 3 dl/g

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

Claims

1. A process for the production of paper, board and cardboard by draining a paper stock with sheet formation in the presence of a retention aid system comprising at least one polymer comprising vinylamine units and at least one particulate, anionic, crosslinked, organic polymer, wherein

(i) at least one polymer comprising vinylamine units, in the form of the free bases, of the salts and/or in quaternized form, as the sole cationic polymer,

(ii) at least one linear, anionic polymer having a molar mass M_w of at least 1 million and/or at least one branched, anionic, water-soluble polymer and/or bentonite and/or silica gel, and

(iii) at least one particulate, anionic, crosslinked, organic polymer having a mean particle diameter of at least 1 μm and an intrinsic viscosity of less than 3 dl/g

are used as the retention aid system.

2. The process according to claim 1, wherein the components (ii) and (iii) of the retention aid system are metered separately or as a mixture to the paper stock.

3. The process according to claim 1 or 2, wherein the retention aid system comprises

(i) at least one polymer comprising vinylamine units, in the form of the free bases or of the salts, which is obtainable by hydrolysis of polymers comprising vinylformamide units, the degree of hydrolysis being from 0.5 to 100 mol%,

(ii) at least one linear, anionic polymer having a molar mass of at least 2 million, obtained from (a) acrylamide and/or methacrylamide and (b) acrylic acid, methacrylic acid, maleic anhydride, maleic acid, itaconic acid, crotonic acid, 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid, vinylsulfonic acid and/or salts of said acids and/or bentonite and/or silica gel and

(iii) at least one particulate, anionic, crosslinked organic polymer which comprises, incorporated in the form of polymerized units, at least one ethylenically unsaturated C_3 - to C_5 -carboxylic acid, an ethylenically unsaturated sulfonic acid or a salt of said acids and in each case at least one crosslinking agent and which can be prepared by inverse emulsion polymerization.

4. The process according to any of claims 1 to 3, wherein the retention aid comprises, as component (i), a polymer comprising vinylamine units and having a molar mass M_w of from 10 000 to 500 000 and a polymer comprising vinylamine units and having a molar mass of at least 1 million.

5. The process according to any of claims 1 to 4, wherein the polymer comprising vinylamine units (i) is used in an amount of from 0.003 to 0.3% by weight, based on dry paper stock.

6. The process according to any of claims 1 to 5, wherein the linear, anionic polymer and/or the branched, anionic, water-soluble polymer of component (ii) are used in an amount of from 0.003 to 0.3% by weight, based on dry paper stock.

7. The process according to any of claims 1 to 5, wherein the particulate, anionic, crosslinked, organic polymer (iii) is used in an amount of from 30 to 1000 g/t of dry paper stock.

8. The process according to any of claims 1 to 6, wherein bentonite and/or silica gel of component (ii) are used in an amount of from 0.01 to 1.0% by weight, based on dry paper stock.

9. The use of a retention aid system comprising

(i) at least one polymer comprising vinylamine units, in the form of the free bases, of the salts and/or in quaternized form, as the sole cationic polymer,

- (ii) at least one linear, anionic polymer having a molar mass M_w of at least 1 million and/or at least one branched, anionic, water-soluble polymer and/or bentonite and/or silica gel, and
- (iii) at least one particulate, anionic, crosslinked, organic polymer having a mean particle diameter of at least 1 μm and an intrinsic viscosity of less than 3 dl/g

as an additive in the production of paper, board and cardboard.

Revendications

1. Procédé de fabrication de papier, de carton-pâte et de carton par déshydratation d'une pâte à papier avec formation de feuilles en présence d'un système d'agent de rétention constitué d'au moins un polymère contenant des unités vinylamine et d'au moins un polymère organique, réticulé, anionique et particulaire, **caractérisé en ce qu'on utilise** en tant que système d'agent de rétention :

- (i) au moins un polymère contenant des unités vinylamine sous la forme des bases libres, des sels et/ou sous forme quaternisée en tant que polymère cationique exclusif,
- (ii) au moins un polymère anionique linéaire ayant une masse molaire M_w d'au moins 1 million et/ou au moins un polymère soluble dans l'eau, anionique, ramifié, et/ou de la bentonite et/ou du gel de silice, et
- (iii) au moins un polymère organique, réticulé, anionique et particulaire, ayant un diamètre de particule moyen d'au moins 1 μm et une viscosité intrinsèque de moins de 3 dl/g.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les composants (ii) et (iii) du système d'agent de rétention sont ajoutés séparément ou en mélange à la pâte à papier.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le système d'agent de rétention contient :

- (i) au moins un polymère contenant des unités vinylamine sous la forme des bases libres ou des sels, qui peut être obtenu par hydrolyse de polymères contenant des unités vinylformamide, le degré d'hydrolyse étant de 0,5 à 100 % en moles,
- (ii) au moins un polymère anionique linéaire ayant une masse molaire d'au moins 2 millions constitué (a) d'acrylamide et/ou de méthacrylamide et (b) d'acide acrylique, d'acide méthacrylique, d'anhydride de l'acide maléique, d'acide maléique, d'acide itaconique, d'acide crotonique, d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique, d'acide vinylsulfonique et/ou de sels des acides cités, et/ou de bentonite et/ou de gel de silice, et
- (iii) au moins un polymère organique, réticulé, anionique et particulaire, qui contient sous forme copolymérisée au moins un acide carboxylique en C_3 à C_5 éthyléniquement insaturé, un acide sulfonique éthyléniquement insaturé ou un sel des acides cités, ainsi qu'à chaque fois au moins un agent de réticulation, et qui peut être fabriqué par polymérisation en émulsion inversée.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'agent de rétention contient en tant que composant (i) un polymère contenant des unités vinylamine ayant une masse molaire M_w de 10 000 à 500 000 et un polymère contenant des unités vinylamine ayant une masse molaire d'au moins 1 million.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le polymère contenant des unités vinylamine (i) est utilisé en une quantité de 0,003 à 0,3 % en poids, par rapport à la pâte à papier sèche.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le polymère anionique linéaire et/ou le polymère soluble dans l'eau, anionique, ramifié selon le composant (ii) sont utilisés en une quantité de 0,003 à 0,3 % en poids, par rapport à la pâte à papier sèche.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le polymère organique, réticulé, anionique et particulaire (iii) est utilisé en une quantité de 30 à 1 000 g/t de pâte à papier sèche.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la bentonite et/ou le gel de silice selon le composant (ii) sont utilisés en une quantité de 0,01 à 1,0 % en poids, par rapport à la pâte à papier sèche.

9. Utilisation d'un système d'agent de rétention constitué par :

EP 1 926 855 B1

(i) au moins un polymère contenant des unités vinylamine sous la forme des bases libres, des sels et/ou sous forme quaternisée en tant que polymère cationique exclusif,

(ii) au moins un polymère anionique linéaire ayant une masse molaire M_w d'au moins 1 million et/ou au moins un polymère soluble dans l'eau, anionique, ramifié, et/ou de la bentonite et/ou du gel de silice, et

(iii) au moins un polymère organique, réticulé, anionique et particulaire, ayant un diamètre de particule moyen d'au moins 1 μm et une viscosité intrinsèque de moins de 3 dl/g,

en tant qu'additif lors de la fabrication de papier, de carton-pâte et de carton.

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

- EP 0462365 A [0002]
- US 20030192664 A [0003] [0012]
- WO 9829604 A [0004] [0018]
- WO 0134908 A [0005]
- WO 0134909 A [0005]
- WO 0233171 A [0006]
- FR 0404582 [0007]
- US 4421602 A [0012]
- US 5334287 A [0012]
- EP 0216387 A [0012]
- US 5981689 A [0012]
- WO 0063295 A [0012]
- US 6121409 A [0012]
- EP 1167392 B [0018]
- EP 0374458 A [0018]