



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: D 21 H 3/68

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

**617 478**

|                                  |                       |               |                                                 |
|----------------------------------|-----------------------|---------------|-------------------------------------------------|
| ⑫① Gesuchsnummer:                | 2733/76               | ⑦③ Inhaber:   | Pelzer & Röhl GmbH & Co., Mainz-Laubenheim (DE) |
| ⑫② Anmeldungsdatum:              | 04.03.1976            |               |                                                 |
| ⑫③ Priorität(en):                | 13.03.1975 DE 2510975 | ⑦② Erfinder:  | Josef Varka, Budenheim bei Mainz (DE)           |
| ⑫④ Patent erteilt:               | 30.05.1980            |               |                                                 |
| ⑫⑤ Patentschrift veröffentlicht: | 30.05.1980            | ⑦④ Vertreter: | A. Braun, Basel                                 |

**⑤④ Verfahren zur Regelung der Azidität und der Wasserhärte bei der Papierproduktion.**

⑤⑦ Die Härte des Kreislaufwassers und der pH-Wert der Stoffsuspensionen werden durch Zusatz von Hexafluorokieselsäure und/oder deren Alkalisalzen eingestellt und konstant gehalten.

Das Verfahren eignet sich besonders zur Regelung der Azidität und der Wasserhärte von faserigen Stoffsuspensionen in Werken, die

- a) mit einem total geschlossenen Kreislauf arbeiten und/oder
- b) Altpapiere verarbeiten, die mit Harnstoff-Formaldehyd- und/oder Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten nassverfestigt worden sind.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Regelung der Azidität und der Wasserhärte von faserigen Stoffsuspensionen bei der Herstellung von Papier, insbesondere in Werken, die mit einem total geschlossenen Kreislauf arbeiten und/oder die mit Harnstoff-Formaldehyd- und/oder Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten nassverfestigte Altpapiere verarbeiten, dadurch gekennzeichnet, dass man durch Zusatz von Hexafluorokieselsäure und/oder deren Alkalisalzen die Härte des Kreislaufwassers und den pH-Wert der Stoffsuspensionen einstellt und konstant hält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man durch Zusatz von 0,01 bis 2,5%, bezogen auf trockenen Stoff, an Hexafluorokieselsäure und/oder mindestens einem Alkalisalz davon das Kreislaufwasser konstant im Bereich von 2 bis 30° dH hält, wobei gleichzeitig der pH-Wert der Stoffsuspensionen in einem Bereich von 3,5 bis 6,8 gehalten wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Hexafluorokieselsäure, Natriumfluorosilikat und/oder Kaliumfluorosilikat von technischer Qualität verwendet.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hexafluorokieselsäure und/oder mindestens ein Alkalisalz davon, vorzugsweise das Natriumsalz und/oder das Kaliumsalz, am Anfang der Produktion beim Aufschlaggerät oder aber vor der Mahl- bzw. Entstipperstrecke zufügt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regelung der Azidität und der Wasserhärte von faserigen Stoffsuspensionen bei der Herstellung von Papier, insbesondere in Werken, die mit einem total geschlossenen Kreislauf arbeiten und/oder die mit Harnstoff-Formaldehyd- und/oder Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten nassverfestigte Altpapiere verarbeiten.

Infolge chemischer Zusammensetzung, Art der Valenzen, räumlicher Anordnung der Atome im Molekül usw. haben Alkalifluorosilikate ganz besondere Merkmale und Wirkungen, die man bei der Herstellung von Papier mit vielen Vorteilen ausnutzen kann.

Die Anwendung des Natriumfluorosilikats und der entsprechenden Verbindungen der zweiwertigen Elemente bei der Faserstoffaufbereitung bei gleichzeitiger Erhöhung der Retention auf dem Sieb und Verbesserung der Abwasserklärung wird in der CS-PS Nr. 133 084 beschrieben.

Die Anwendung von Mischungen der Alkalifluorosilikate mit Magnesiumverbindungen bei der Faserstoffaufbereitung zur Erhöhung der Retention auf dem Sieb, Erhöhung der Festigkeiten des Papiers und Verbesserung der Abwasserklärung ist Gegenstand der DE-PS Nr. 2 243 108. Die DE-OS Nr. 2 143 251 beschreibt die Anwendung der Alkalifluorosilikate in Mischungen und/oder Kombinationen mit Alkalipolyphosphaten bei der Schleimbekämpfung in der Papierindustrie.

Papierhilfsmittel auf der Basis von Alkalisilikatgläsern, die durch Borate, Phosphate und Fluoride in der Schmelze modifiziert worden sind und bei deren Herstellung als Fluorquelle vorwiegend Alkalifluorosilikate verwendet werden, beschreibt die DE-PS Nr. 2 142 012. Alle diese Verfahren und Hilfsmittel werden in der DE-OS Nr. 2 425 242 ausführlich diskutiert, und neue silikathaltige Hilfsmittel für die Papierindustrie werden in dieser vorgeschlagen, die durch die Modifizierung der Eigenschaften der Alkalisilikate durch Alkalifluorosilikate und Alkalisalze mit stark polarem Anion erhalten werden. Diese Hilfsmittel haben einen besonders breiten Anwendungsbereich

in der Papierindustrie und können die Papierproduktion in vielen Fällen wesentlich beeinflussen.

Schliesslich wird in der DE-OS Nr. 2 433 325 ein Verfahren zur Herstellung von festen Papieren und Pappen auf Altpapierbasis in Werken mit geschlossenem Kreislauf vorgeschlagen, wobei Hilfsmittel laut DE-OS Nr. 2 425 242 eingesetzt werden, und zwar Hilfsmittel mit einem hohen stöchiometrischen Überschuss an Alkalifluorosilikat gegenüber dem Alkalisilikat. Besonders die in den zuletzt genannten beiden DE-OS vorgeschlagenen Hilfsmittel bzw. das darin vorgeschlagene Verfahren sind in der papiertechnischen Praxis breit anwendbar und bringen viele Vorteile.

Andererseits sind bisher nur Hilfsmittel und/oder Methoden beschrieben worden, bei denen die Alkalifluorosilikate in Mischungen mit oder neben anderen Verbindungen eingesetzt werden, wobei je nach der Art der Verbindungen im Einsatz, je nach dem Mischverhältnis usw. spezielle, für spezifische Zwecke erwünschte Wirkungen erreicht werden.

Es wurde nun gefunden, dass in speziellen Fällen der Papierproduktion, wie z.B. bei der Arbeit in einem total geschlossenen Kreislauf, oder aber bei der Auflösung von schwer auflösbaren Altpapieren, die mit Harnstoff-Formaldehyd- und/oder Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten nassverfestigt worden sind, es wesentlich vorteilhafter ist, die Alkalifluorosilikate und/oder die entsprechende Säure, d. h. die Hexafluorokieselsäure, ohne Beimischungen und/oder irgendwelche Modifizierung einzusetzen.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist somit dadurch gekennzeichnet, dass man durch Zusatz von Hexafluorokieselsäure und/oder deren Alkalisalzen die Härte des Kreislaufwassers und den pH-Wert der Stoffsuspensionen einstellt und konstant hält.

Man kann z.B. Hexafluorokieselsäure, Natriumfluorosilikat und/oder Kaliumfluorosilikat von technischer Qualität verwenden. Vorzugsweise wird die Hexafluorokieselsäure und/oder mindestens ein Alkalisalz davon, vorzugsweise das Natriumsalz und/oder das Kaliumsalz, am Anfang der Produktion beim Aufschlaggerät oder aber vor der Mahl- bzw. Entstipperstrecke zugefügt.

Bei der Arbeit in einem total geschlossenen Kreislauf leistet das Verfahren laut DE-OS Nr. 2 433 325 ausgezeichnete Dienste, aber auch in diesem Falle werden in den Kreislauf bestimmte Mengen von Alkalisalzen eingetragen, die um so höher sind, je höher die Menge des Alkalisilikates und die Mengen von anderen Beimischungen zum Alkalifluorosilikat in der Mischung vorliegen. Infolgedessen findet immer eine bestimmte Aufsalzung des Kreislaufes mit Alkalisalzen, vorwiegend mit Alkalisulfat, statt.

Die Anwendung von Alkalifluorosilikaten führt dagegen zur minimalen Aufsalzung des Kreislaufes bei dessen maximaler Enthärtung.

Neben diesen technischen Vorteilen bringt die direkte Anwendung von Alkalifluorosilikaten auch andere Vorteile.

Es hat sich gezeigt, dass man eine noch geringere Aufsalzung des total geschlossenen Kreislaufes dann erreicht, wenn man die Alkalifluorosilikate zum Teil, oder aber vollständig, durch die Hexafluorokieselsäure ersetzt.

Es hat sich gezeigt, dass die Konzentration der löslichen Salze im Kreislauf, die Aktivitäten der einzelnen Ionen usw. einen enormen Einfluss auf die Grösse der Wassermolekülanhäufungen (Cluster) und damit auf die gesamte Papierproduktion ausüben.

Es hat sich weiter gezeigt, dass man die Hexafluorokieselsäure und/oder ihre Alkalisalze (Alkalifluorosilikate) zweckmässig nicht nach Belieben bei der Papierproduktion einsetzt, sondern vorzugsweise in Mengen, die das Kreislaufwasser bis auf 2 bis 30° dH enthärten und gleichzeitig den pH-Wert im Bereich von 3,5 bis 6,8 einstellen. Diese Werte kann man je

nach den jeweiligen Produktionsbedingungen durch Zugaben von 0,01 bis 2,50% der Hexafluorokieselsäure und/oder ihrer Alkalisalze erreichen; die Zusätze beziehen sich dabei auf atro Stoff.

Es hat sich auch gezeigt, dass man die Hexafluorokieselsäure und/oder ihre Alkalisalze mit vielen Vorteilen beim Auflösen von schwer auflösbaren Altpapieren verwenden kann, die mit Harnstoff-Formaldehyd- und/oder Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten nassverfestigt worden sind.

Diese Altpapiere muss man bekanntlich im sauren pH-Bereich aufschliessen, wobei man bisher sauer reagierende Hilfsmittel verwendete, die man in Mengen von 0,5–5,0%, bezogen auf atro Stoff, einsetzt, um den pH-Wert der faserigen Stoffsuspension herabzusetzen.

Diese Hilfsmittel führen besonders bei der Arbeit in einem geschlossenen Kreislauf zu einer enormen Aufsalzung des Kreislaufwassers und in vielen Fällen zu ernststen Korrosionen der papiertechnischen Anlagen.

Auch in Fällen, in denen man zum Auflösen von nassfesten Altpapieren phosphorsäure- bzw. polyphosphathaltige Hilfsmittel verwendet, die zur Bildung von korrosionsvermindernden Schutzschichten an der Metalloberfläche führen, ist diese Technologieführung nicht problemlos, weil die Anreicherung des Kreislaufwassers mit Phosphaten intensive Schleimbildung zur Folge hat, die man zusätzlich durch Zugaben von Schleimbekämpfungsmitteln eliminieren muss. Dieses macht die Produktion kompliziert, erhöht die Produktionskosten und führt darüber hinaus zur weiteren Aufsalzung des Kreislaufwassers.

Es hat sich nun gezeigt, dass man die oben erwähnten nassfesten Papiere schnell auflösen kann, indem man den Papierbrei in dem Aufschlaggerät mit Hexafluorokieselsäure und/oder ihren Alkalisalzen auf einen pH-Wert von etwa pH 3,5–4,5 ansäuert, wobei der spezielle pH-Wert etwas vom Grad der Nassverfestigung abhängt.

Bei dem genannten pH-Wert werden die nassfesten Papiere

sehr schnell aufgeschlossen, was durch die weitgehende Wasserenthärtung und durch die intensivere Quellung der Fasern im entharteten Wasser beschleunigt wird.

Wie schon oben angeführt, ist die Aufsalzung des Kreislaufwassers bei Anwendung der Hexafluorokieselsäure und/oder deren Alkalisalzen minimal. Weiter ist besonders zu erwähnen, dass die durch die Hydrolyse der Hexafluorokieselsäure und/oder ihrer Alkalisalze im Kreislaufwasser entstehende Kieselsäure ausflockt und zum grössten Teil im Papier bleibt, d. h. auch dies führt allenfalls zu einer minimalen Belastung des Kreislaufwassers durch lösliche Substanzen.

Die Kieselsäure kann sich aber auch etwas an den Metalloberflächen abscheiden und auf diesen dünne, kompakte und festhaftende Schutzschichten bilden, die die Metalloberfläche vor Korrosion schützen.

Weil die Hexafluorokieselsäure und ihre Alkalisalze ausgezeichnete Biozide und Fungizide sind, erübrigt sich die Dosierung eines Schleimbekämpfungsmittels.

Folgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

#### Beispiel 1

Bei der Herstellung von Verpackungspapieren auf Altpapierbasis in einem Werk mit einem total geschlossenen Kreislauf wurden  $0,15 \pm 0,05\%$   $K_2SiF_6$ , bezogen auf atro Stoff zugegeben. Zum Eintrag in den Pulper wurde das Kreislaufwasser auf  $20 \pm 5^\circ$  dH enthärtet und bei diesem Härtegrad gehalten, wobei gleichzeitig der pH-Wert in Grenzen von pH  $6,5 \pm 0,3$  geregelt wurde. Durch die Änderungen der Dosiermenge von Kaliumfluorosilikat wurden die Schwankungen der Altpapierqualität im Eintrag über lange Betriebszeiten ausgeglichen und die Wasserhärte sowie der pH-Wert in den oben angeführten Regelbereichen gehalten. Die Auswertung der Ergebnisse bei der Herstellung von Wellenstoff  $128 \text{ g/m}^2$ , bei der in zwei vergleichbaren Fällen 3% Stärke neben den getesteten Hilfsmitteln eingesetzt worden sind, ergab folgendes Bild:

|                                  | bisherige Technologie                      | neue Technologie                      |
|----------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------|
| Hilfsmittel                      | 2 Schleimbekämpfungsmittel, insgesamt 0,3% | Kaliumfluorosilikat $0,15 \pm 0,05\%$ |
| Härtegrad des Kreislaufwassers   | $90\text{--}110^\circ$ dH                  | $20 \pm 5^\circ$ dH                   |
| pH                               | 6,0–7,2                                    | $6,5 \pm 0,3$                         |
| Schleimablagerungen und Probleme | vorhanden in unregelmässigen Zeitabständen | keine                                 |
| Geruchsbelästigung               | intensiv                                   | keine                                 |
| Bitumenprobleme                  | unregelmässig vorhanden                    | keine                                 |
| CMT-Wert                         | $18 \pm 1 \text{ kp}$                      | $20 \pm 1 \text{ kp}$                 |

#### Beispiel 2

Beim Auflösen von nassfesten hochgeleimten Etikettenpapierabfällen im Pulper bei  $60\text{--}70^\circ\text{C}$  wurden die üblich verwen-

deten 3–4% Aluminiumsulfat durch 0,5% Natriumfluorosilikat und 0,4% Hexafluorokieselsäure ersetzt. Der Vergleich beider Verfahren brachte folgende Ergebnisse:

|                                           | bisherige Technologie                   | neue Technologie                                                             |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| Hilfsmittel                               | Aluminiumsulfat. 18 Hydrat              | $Na_2SiF_6 + H_2SiF_6$                                                       |
| Dosiermenge                               | 3–4%                                    | $0,5\% + 0,4\%$                                                              |
| pH im Pulper                              | 3,5–4,0                                 | 3,5–3,8                                                                      |
| Dauer des Aufschlagens im Pulper          | 30–60 min                               | 25–35 min                                                                    |
| Qualität des Stoffes nach den Entstippen: | einzelne Stippen bis 3 mm gross         | stippenfrei                                                                  |
| Korrosionserscheinungen:                  | ernste Korrosionen besonders bei Pumpen | geringfügige Korrosionserscheinungen an einigen scharfen Kanten in der Pumpe |