

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Juli 2006 (06.07.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/069657 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
D21H 21/16 (2006.01) **D21H 23/18** (2006.01)
D21H 21/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/013625

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Dezember 2005 (17.12.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 063 000.3
22. Dezember 2004 (22.12.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESellschaft** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **CHAMP, Simon**
[GB/DE]; Luitpoldstrasse 114 b, 67063 Ludwigshafen
(DE). **ETTL, Roland** [DE/DE]; Berliner Str. 23, 68775
Ketsch (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PAPER MASS-GLUING METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR MASSELEIMUNG VON PAPIER

(57) Abstract: The invention relates to a method for mass-gluing paper, paperboard and cardboard by successively and continuously adding the aqueous dispersion of at least one type or reactive gluing agent and at least one type of retention agent into a laminar running pulp flow whose substance concentration is equal or less than 2 % by weight with respect to dry fibres, dewatering the paperboard and by forming sheets, wherein the inventive method consists in dosing the reactive gluing agent and the retention agent in the form of a turbulent flow into a pulp flow at a point located after a last shearing stage and prior to the beginning of a dewatering process.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Masseleimung von Papier, Pappe und Karton durch nacheinander erfolgende kontinuierliche Zugabe einer wäßrigen Dispersion mindestens eines Reaktivleimungsmittels und mindestens eines Retentionsmittels zu einem laminar fließenden Papierstoffstrom mit einer Stoffkonzentration von höchstens 2 Gew.-%, bezogen auf trockene Fasern, und Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung, wobei man das Reaktivleimungsmittel und das Retentionsmittel unter turbulenter Strömung an einer Stelle in den Papierstoffstrom dosiert, die nach der letzten Scherstufe und vor dem Beginn des Entwässerungsprozesses liegt.

WO 2006/069657 A2

Verfahren zur Masseleimung von Papier

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Masseleimung von Papier, Pappe und Karton durch nacheinander erfolgende kontinuierliche Zugabe einer wäßrigen Dispersion mindestens eines Reaktivleimungsmittels und mindestens eines Retentionsmittels zu einem laminar fließenden Papierstoffstrom mit einer Stoffkonzentration von höchstens 2 Gew.-%, bezogen auf trockene Fasern, und Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung.

- 10 Zu den Reaktivleimungsmitteln gehören beispielsweise Alkylketendimere (AKD) sowie Alkyl- und Alkenylbernsteinsäureanhydride (ASA). Beide Substanzklassen werden in Form von wässrigen Dispersionen dem Papierstoff vor der Blattbildung zugesetzt. Die
- 15 AKD-Dispersionen können sowohl kationisch z.B. mit Hilfe von kationischer Stärke als auch anionisch z.B. mit Hilfe von Kondensationsprodukten aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd stabilisiert sein. In Nordic Pulp and Paper Research Journal No. 2/1986, Seiten 31 – 38, wird über den Mechanismus der Leimung mit kationisch eingestellten AKD-Dispersionen berichtet. Unter anderem wurde der Einfluß von Retentionsmitteln, pH-Wert, Elektrolyten und Art der AKD-Zugabe wie Kontaktzeit und Scherintensität, auf die AKD-Retention im Papier untersucht. In zwei Beispielen betrugen die Kontaktzeiten 30 bzw. 60 Sekunden. Eine Einwirkungszeit von AKD auf einen Papierstoff von mehr als 5 Minuten ergab keine Erhöhung der AKD-Retention, sondern führte zu einer Erniedrigung der AKD-Retention, während die Verwendung von hoch kationisch geladenen Polyelektrolyten zusammen mit AKD-Dispersionen die Retention von
- 20 AKD im Papier beträchtlich erhöhte.

- Da AKD und ASA in wässrigem Medium zur Hydrolyse neigen und da eine gute Retention beider Leimungsmittel im Papierherstellungsprozeß angestrebt wird, müssen die
- 30 Dosierstellen an der Papiermaschine für diese Leimungsmittel entsprechend gewählt werden, vgl. Vortrag von George J. Batten, Jr., 1997 TAPPI Sizing Short Course. So wird für die Zugabe von AKD eine Stelle zwischen der Bütte und den Drucksortierern und für ASA eine Stelle zwischen Drucksortierer und vor der letzten Scherstufe (Screen) vorgeschlagen.

- 35 Aus der US-B-6,659,636 ist ein Verfahren und eine Vorrichtung für eine kontinuierliche Zugabe von Retentionsmitteln in eine Fasersuspension bekannt, die zum Stoffauflauf gepumpt wird. Bevor das Retentionsmittel mit der Fasersuspension in Kontakt kommt, wird es in einer Mischvorrichtung mit Wasser aus dem Papiermaschinenkreislauf zusammengebracht. Als Mischvorrichtung wird beispielsweise eine Mehrstoffdüse beschrieben, durch die zurückgeführtes Wasser aus dem Papiermaschinenkreislauf und eine wässrige Lösung eines Retentionsmittels kontinuierlich in die Fasersuspension
- 40

geleitet werden. Man erreicht damit eine homogene Verteilung des Retentionsmittels im Papierstoff.

5 Aus der EP-A-1 422 337 ist ein Stoffauflauf für eine Papier- oder Kartonmaschine bekannt, wobei der Stoffauflauf wenigstens eine Mischkammer umfasst, in die eine Flüssigkeit z.B. eine Fasersuspension, einströmt und in der über zumindest teilweise in unterschiedlicher Höhe (z) mündende Dosierkanäle ein anderes Fluid z.B. eine wässrige Lösung eines Retentionsmittels in die Fasersuspension zugegeben werden kann.

10 Aus der DE-A-102 25 702 ist ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Messen der Retention zumindest eines Zusatzstoffes an einer Fasersuspension bekannt. Bei diesem Verfahren wird ein Zusatzstoff wie AKD oder ein Retentionsmittel, kontinuierlich und unter Einwirkung hoher Scherkräfte einem Fasersuspensionsstrom zugegeben. Das Gemisch durchströmt dann eine Röhre in laminarer Strömung und wird danach beispielsweise über ein Filtersystem geleitet. Das Filtersystem weist eine Durchflussskammer auf, in der das Gemisch aus Fasersuspension und mindestens einem Zusatzstoff an einem Sieb in Richtung der Flächenausdehnung des Siebes entlangströmt. Die in der Filtereinheit abgetrennte Probe wird anschließend online untersucht, um beispielsweise die Retention zu bestimmen.

20 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Papierprodukten zur Verfügung zu stellen, wobei die Effizienz von Masseleimungsmitteln und Retentionsmitteln aufeinander abgestimmt ist.

25 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Masseleimung von Papier, Pappe und Karton durch nacheinander erfolgende kontinuierliche Zugabe einer wässrigen Dispersion mindestens eines Reaktivleimungsmittels und mindestens eines Retentionsmittels zu einem laminar fließenden Papierstoffstrom mit einer Stoffkonzentration von höchstens 2 Gew.-%, bezogen auf trockene Fasern, und Entwässern des
30 Papierstoffs unter Blattbildung, wenn man das Reaktivleimungsmittel und das Retentionsmittel unter turbulenter Strömung an einer Stelle in den Papierstoffstrom dosiert, die nach der letzten Scherstufe und vor dem Beginn des Entwässerungsprozesses liegt. Der Entwässerungsprozeß des Papierstoffs beginnt mit dem Auftreffen des Papierstoffs auf dem Sieb. Die Kontaktzeit von Reaktivleimungsmittel und Retentionsmittel im
35 Papierstoff beträgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren von der Dosierstelle bis zum Beginn des Entwässerungsprozesses höchstens 30 Sekunden und vorzugsweise höchstens 10 Sekunden.

40 Zur Herstellung des Papierstoffs geht man beispielsweise von Cellulosefasern aus, die in Wasser suspendiert werden. Als Cellulosefasern kommen beispielsweise aus Holzstoff und allen Einjahrespflanzen gewonnene Fasern in Betracht. Zu Holzstoff gehören beispielsweise Holzschliff, thermomechanischer Stoff (TMP), chemothermomechani-

scher Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochausbeutezellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP) sowie Altpapier. Außerdem eignen sich Zellstoffe, die in gebleichter oder in ungebleichter Form verwendet werden können sowie aus Altpapier gewonnene Fasern. Beispiele hierfür sind Sulfat-, Sulfit- und Natronzellstoffe. Vorzugsweise verwendet man ungebleichte Zellstoffe, die auch als ungebleichter Kraftzellstoff bezeichnet werden. Die genannten Faserstoffe können allein oder in Mischung verwendet werden. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Kraftzellstoff sowie von TMP und CTMP. Der pH-Wert der Cellulosefaseraufschlämmung beträgt beispielsweise 4 bis 8, vorzugsweise 6 bis 8. Die Stoffkonzentration beträgt höchstens 2 Gew.-% und liegt meistens in dem Bereich von 0,5 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff.

Der Papierstoff kann gegebenenfalls Füllstoffe enthalten. Als Füllstoffe kommen sämtliche unlöslichen Produkte in Betracht, die üblicherweise bei der Papierherstellung eingesetzt werden z.B. Calciumcarbonat, Kreide, präzipitiertes Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Titandioxid, Dolomit, Clay und/oder Talkum. Der Füllstoffgehalt kann beispielsweise 0 bis 35, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, betragen. Die Füllstoffe werden meistens zum Dickstoff dosiert oder an einer Stelle zwischen den Sieben und dem Stoffauflauf in den Dünnstoff.

Erfindungsgemäß dosiert man zunächst mindestens ein Reaktivleimungsmittel zum Papierstoff und danach mindestens ein Retentionsmittel. Das Retentionsmittel kann an einer einzigen Stelle oder vorzugsweise an zwei nacheinander angeordneten Stellen zum Papierstoff zugegeben werden. In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, wenn man das Retentionsmittel an drei oder vier nacheinander angeordneten Stellen zum Papierstoff dosiert. Wenn man mindestens zwei Dosierstellen für Retentionsmittel zur Verfügung hat, kann die Dosierstelle für Reaktivleimungsmittel und die erste Dosierstelle für Retentionsmittel praktisch den gleichen Abstand zum Stoffauflaufkasten bzw. zum Beginn der Entwässerung auf dem Sieb haben, so dass Leimungsmittel und das zuerst zugesetzte Retentionsmittel praktisch die gleiche Kontaktzeit im Papierstoff haben. Vorzugsweise beträgt die Kontaktzeit von Leimungsmittel und Retentionsmittel im Papierstoff 0,1 bis 30 Sekunden und wird so gewählt, dass das Wirkungsoptimum von Leimungsmittel und Retentionsmittel erreicht wird.

Ein wichtiges Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sehen, dass Leimungsmittel und Retentionsmittel jeweils in einer turbulenten Strömung zum Papierstoff dosiert werden. Eine geeignete Vorrichtung hierfür ist aus der oben genannten US-B-6,659,636 bekannt. Sowohl Leimungsmittel als auch Retentionsmittel werden jeweils in einer Mischvorrichtung, in der eine turbulente Strömung herrscht, in den laminar fließenden Papierstoffstrom dosiert. Die Fließgeschwindigkeit des Papierstoffstroms beträgt bei den gebräuchlichen Papiermaschinen beispielsweise mindestens 2 m/sec und liegt meistens in dem Bereich von 3 bis 7 m/sec. Die Mischvorrichtung be-

steht beispielweise aus einer Zwei- bzw. Mehrstoffdüse, durch die von der Papiermaschine zurückgeführtes Wasser und Leimungsmittel bzw. Retentionsmittel in turbulenter Strömung in den laminar fließenden Papierstoffstrom geleitet werden.

- 5 Für die erfindungsgemäße Dosierung von Reaktivleimungsmittel und Retentionsmittel kann man sich auch der Mischkammern bedienen, die aus der zum Stand der Technik angegebenen EP-A-1 422 337 bekannt sind. Auch bei dieser Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Zugabe von Reaktivleimungsmittel und Retentionsmittel zum Papierstoff in einer turbulenten Strömung.
- 10 Als Reaktivleimungsmittel kommen insbesondere C_{12} - bis C_{22} -Alkylketendimere, C_5 - bis C_{22} -Alkyl- und/oder C_5 - bis C_{22} -Alkenylbernsteinsäureanhydride, C_{12} - bis C_{36} -Alkylisocyanate oder Mischungen der genannten Verbindungen in Betracht. Reaktivleimungsmittel werden beispielsweise in den zum Stand der Technik zitierten Literatur-
- 15 stellen näher beschrieben. Die wässrigen Reaktivleimungsmittel-Dispersionen werden beispielsweise mit Hilfe von kationischer Stärke stabilisiert, vgl. EP-B-0 353 212, EP-B-0 369 328 und EP-B-0 437 764. Als Leimungsmittel werden insbesondere anionisch eingestellte wässrige Dispersionen mindestens eines C_{12} - bis C_{22} -Alkyldiketens eingesetzt. Solche Dispersionen sind beispielsweise aus der WO-A-00/23651, Seiten 2 bis
- 20 12, bekannt. Zur Herstellung von Leimungsmittel-Dispersionen werden die Reaktivleimungsmittel üblicherweise auf eine Temperatur erhitzt, die oberhalb ihres Schmelzpunkts liegt und anschließend in Wasser unter Einwirkung von Scherkräften emulgiert. Flüssige Alkenylbernsteinsäureanhydride können bereits bei Raumtemperatur emulgiert werden. Zum Emulgieren benutzt man z.B. die gebräuchlichen Homogenisatoren.
- 25 Um die dispergierten Leimungsmittel in der wässrigen Phase zu stabilisieren, verwendet man Dispergiermittel. So setzt man beispielsweise für die Herstellung anionischer Leimungsmittel-Dispersionen mindestens ein anionisches Dispergiermittel ein, beispielsweise ein Dispergiermittel aus der Gruppe der Kondensationsprodukte aus
- 30 (a) Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd,
(b) Phenol, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd,
(c) Naphthalinsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff sowie
(d) Phenol, Phenolsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff.
- 35 Die anionischen Dispergiermittel können sowohl in Form der freien Säuren, der Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder der Ammoniumsalze vorliegen. Die Ammoniumsalze können sich sowohl von Ammoniak als auch von primären, sekundären und tertiären Aminen ableiten, z.B. eignen sich die Ammoniumsalze von Dimethylamin, Trimethylamin, Hexylamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethanolamin, Diethanolamin und
- 40 Triethanolamin. Die oben beschriebenen Kondensationsprodukte sind bekannt und im Handel erhältlich. Sie werden durch Kondensieren der genannten Bestandteile hergestellt, wobei man anstelle der freien Säuren auch die entsprechenden Alkalimetall-,

Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze einsetzen kann. Als Katalysator bei der Kondensation eignen sich beispielsweise Säuren wie Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure und Phosphorsäure. Naphthalinsulfonsäure oder deren Alkalimetallsalze werden mit Formaldehyd vorzugsweise im Molverhältnis 1 : 0,1 bis 1 : 2 und meistens im Mol-
5 verhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 1 kondensiert. Das Molverhältnis für die Herstellung von Kondensaten aus Phenol, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd liegt ebenfalls in dem oben angegebenen Bereich, wobei man beliebige Mischungen von Phenol und Phenolsulfonsäure anstelle von Naphthalinsulfonsäure bei der Kondensation mit Formaldehyd einsetzt. Anstelle von Phenolsulfonsäure kann man auch die Alkalimetall- und Ammo-
10 niumsalze der Phenolsulfonsäure verwenden. Die Kondensation der oben angegebenen Ausgangsstoffe kann gegebenenfalls zusätzlich in Gegenwart von Harnstoff durchgeführt werden. Beispielsweise verwendet man, bezogen auf Naphthalinsulfonsäure oder auf die Mischung von Phenol und Phenolsulfonsäure 0,1 bis 5 Mol Harnstoff pro Mol Naphthalinsulfonsäure beziehungsweise pro Mol der Mischung aus Phenol und Phenolsulfonsäure.
15

Die Kondensationsprodukte haben beispielsweise Molmassen in dem Bereich von 800 bis 100 000, vorzugsweise 1 000 bis 30 000 und insbesondere von 4 000 bis 25 000. Vorzugsweise setzt man als anionische Dispergiermittel Salze ein, die man beispielsweise durch Neutralisieren der Kondensationsprodukte mit Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Ammoniak erhält. Der pH-Wert der Salze liegt beispielsweise in dem Bereich von 7 bis 10.
20

Als anionische Dispergiermittel eignen sich außerdem amphiphile Copolymerisate aus
25

- (i) hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren und
- (ii) hydrophilen Monomeren mit einer anionischen Gruppe wie monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Phosphonsäuren oder deren Mischungen.
30

Geeignete hydrophobe monoethylenisch ungesättigte Monomere

- (a) sind beispielsweise Olefine mit 2 bis 150 C-Atomen, Styrol, α-Methylstyrol, Ethylstyrol, 4-Methylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Ester aus monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäuren und einwertigen Alkoholen, Amide der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit C₁- bis C₂₄-Alkylaminen, Vinylester von gesättigten Monocarbonsäuren mit 2 bis 24 C-Atomen, Diester der Maleinsäure oder Fumarsäure mit einwertigen C₁- bis C₂₄-Alkoholen, Vinylether von Alkoholen mit 3 bis 24 C-Atomen oder Mischungen der genannten Verbindungen.
35

40

Die amphiphilen Copolymerisate enthalten als hydrophile Monomere (b) z.B. C₃- bis C₁₀- monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren oder deren Anhydride, 2-Acrylamido-

2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Salze der genannten Monomeren oder deren Mischungen als hydrophile Monomere mit einer anionischen Gruppe einpolymerisiert.

5 Besonders bevorzugt sind wäßrige Leimungsmittel-Dispersionen, die als anionisches Dispergiermittel amphiphile Copolymerisate aus

- (a) α -Olefinen mit 4 bis 12 C-Atomen, Styrol oder deren Mischungen als hydrophobe Monomere und
- 10 (b) Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Halbester aus Maleinsäure und Alkoholen mit 1 bis 25 C-Atomen oder Alkoxylierungsprodukten solcher Alkohole, Halbamide der Maleinsäure, Salze der genannten Monomeren oder Mischungen dieser Verbindungen als hydrophile Monomere mit einer anionischen Gruppe einpolymerisiert enthalten und eine Molmasse M_w von 1 500 bis 100 000 haben.

15

Als anionische Dispergiermittel werden vorzugsweise Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid mit C_4 - bis C_{12} -Olefinen, besonders bevorzugt C_8 -Olefine wie Octen-1 und Diisobuten. Ganz besonders bevorzugt ist Diisobuten. Das molare Verhältnis zwischen Maleinsäureanhydrid und Olefin liegt z.B. im Bereich 0,9 : 1 bis 3 : 1, bevorzugt von
20 0,95 : 1 bis 1,5 : 1. Diese Copolymerisate werden bevorzugt in hydrolysierten Form als wäßrige Lösung oder Dispersionen eingesetzt, wobei die Anhydridgruppe geöffnet vorliegt und die Carboxylgruppen vorzugsweise zum Teil oder ganz neutralisiert sind. Zur Neutralisation werden folgende Basen eingesetzt: Alkalimetallbasen, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Erdalkalisalze wie Calciumhydroxid, Calciumcarbonat, Magnesiumhydroxid, Ammoniak, primäre, sekundäre oder tertiäre Amine wie Triethylamin, Triethanolamin, Diethanolamin, Ethanolamin, Morpholin etc..

25

Sofern die amphiphilen Copolymerisate in Form der freien Säure nicht ausreichend
30 wasserlöslich sind, werden sie in Form von wasserlöslichen Salzen eingesetzt, z.B. verwendet man die entsprechenden Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalze. Die Molmasse M_w der amphiphilen Copolymerisate beträgt beispielsweise 800 bis 250 000, meistens 1 000 bis 100 000 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 3000 bis 20000, insbesondere von 1 500 bis 10 000. Die Säurezahlen der amphiphilen Copolymerisate betragen beispielsweise 50 bis 500, vorzugsweise 150 bis 300 mg KOH/g
35 Polymer.

35

Die amphiphilen Copolymeren werden z.B. in Mengen von 0,05 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Reaktivleimungsmittel, als anionisches Dispergiermittel zur
40

Herstellung der Leimungsmittel-Dispersionen eingesetzt. Vorzugsweise verwendet man die amphiphilen Copolymerisate in Mengen von 0,1 bis 2, insbesondere 0,6 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das zu dispergierende Leimungsmittel. Bei alleiniger Verwendung von amphiphilen Copolymerisaten als Dispergiermittel erhält man wäßrige Leimungsmittel-Dispersionen, die formaldehydfrei und lagerstabil sind.

Um wäßrige, anionische Leimungsmittel-Dispersionen herzustellen, kann man beispielsweise eine wäßrige Lösung mindestens eines Kondensationsprodukts oder mindestens eines amphiphilen Copolymerisats vorlegen und darin bei Temperaturen von beispielsweise 20 bis 100, vorzugsweise 40 bis 90°C das Leimungsmittel dispergieren. Das Leimungsmittel wird dabei vorzugsweise in Form einer Schmelze zugegeben und unter starkem Rühren bzw. Scheren dispergiert. Die entstehende Dispersion wird jeweils gekühlt. Auf diese Weise kann man beispielsweise wäßrige, anionisch eingestellte Leimungsmittel-Dispersionen herstellen, die 6 bis 65 Gew.-% eines Alkyldiketens oder 0,1 bis 65 Gew.-% eines Alkenylbernsteinsäureanhydrids als Leimungsmittel dispergiert enthalten. Bevorzugt sind hochkonzentrierte Leimungsmittel-Dispersionen, die beispielsweise 25 bis 60 Gew.-% eines Alkyldiketens als Leimungsmittel in Gegenwart von 0,1 bis 5,0 Gew.-% eines Kondensationsprodukts aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd oder mindestens eines Kondensationsprodukts aus (b), (c) und/oder (d) dispergiert enthalten.

Weitere bevorzugt in Betracht kommende Leimungsmittel-Dispersionen enthalten 25 bis 60 Gew.-% eines Alkyldiketens als Leimungsmittel und 0,1 bis 5,0 Gew.-% eines amphiphilen Copolymerisats aus

- (i) 95 bis 50 Gew.-% Isobuten, Diisobuten, Styrol oder deren Mischungen und
(ii) 5 bis 50 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Halbester von Maleinsäure oder deren Mischungen oder eines wasserlöslichen Salzes eines solchen Copolymerisats.

Solche hochkonzentrierten Leimungsmittel-Dispersionen haben eine relativ geringe Viskosität, z.B. in dem Bereich von 20 bis 100 mPas (gemessen mit einem Brookfield Viskosimeter und einer Temperatur von 20°C). Bei der Herstellung der wäßrigen Dispersionen beträgt der pH-Wert beispielsweise 2 bis 8 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 3 bis 4. Man erhält wäßrige, anionisch eingestellte Leimungsmittel-Dispersionen mit einer mittleren Teilchengröße der Leimungsmittel in dem Bereich von 0,1 bis 3, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 µm.

Die anionisch dispergierten Reaktivleimungsmittel können gegebenenfalls zusätzlich noch mindestens ein kationisches Dispergiermittel enthalten, wobei die Menge des kationischen Dispergiermittels jedoch so zu wählen ist, dass die Dispersion insgesamt

eine anionische Ladung trägt. Bevorzugt in Betracht kommendes kationisches Dispergiermittel ist kationische Stärke.

Die wässrigen Dispersionen eines Reaktivleimungsmittels können gegebenenfalls zusammen mit einem als Fixiermittel und Promoter wirkenden kationischen, synthetischen Polymer verwendet werden, wobei Fixiermittel und Promoter in Mischung mit mindestens einem Reaktivleimungsmittel oder separat davon dosiert werden. Für eine optimale Dosierung werden auch diese Zusatzstoffe in einer turbulenten Strömung mit dem Papierstoff gemischt. Hierfür können die gleichen Vorrichtungen verwendet werden wie für die Zugabe von Reaktivleimungsmitteln und Retentionsmitteln. Die als Fixiermittel und Promoter eingesetzten kationischen Polymeren können beispielsweise vor oder nach der letzten Scherstufe zum Papierstoff dosiert werden. Beispiele für kationische Polymere dieser Art sind Vinylamineinheiten enthaltende Polymere, Vinylguanidineinheiten enthaltende Polymere, Polyethylenimine, mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine und/oder Polydiallyldimethylammoniumchloride. Die Menge an kationischen Polymeren beträgt beispielsweise 0,001 bis 2,0, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff.

Die kationischen Polymeren, die als Fixiermittel und als Promoter eingesetzt werden, sind bekannt, vgl. WO-A-2004/022848, Seite 6, Zeile 39 bis Seite 12, Zeile 24. Sie haben vorzugsweise K-Werte nach Fikentscher von 50 bis 135 (bestimmt in 5-%iger wässriger Kochsalzlösung bei 25°C, einem pH-Wert von 7 und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%). Bevorzugt als Fixiermittel und Promoter eingesetzte kationische Polymere sind hydrolysierte Polyvinylformamide mit einem Hydrolysegrad von beispielsweise 5 bis 100 % und Polyethylenimine.

Die Entwässerung des Papierstoffs erfolgt erfindungsgemäß in Gegenwart mindestens eines Reaktivleimungsmittels und mindestens eines Retentionsmittels. Neben anionischen Retentionsmitteln oder nichtionischen Retentionsmitteln wie Polyacrylamiden werden bevorzugt kationische Polymere als Retentions- und als Entwässerungsmittel eingesetzt. Dadurch wird eine signifikante Verbesserung der Runnability der Papiermaschine erreicht. Zum Unterschied von den Fixiermitteln haben die Retentionsmittel eine höhere Molmasse. Sie haben beispielsweise K-Werte nach Fikentscher von mindestens 140, meistens von 170 bis 300 (bestimmt in 5 %-iger wässriger Kochsalzlösung bei 25°C, einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-% und einem pH-Wert von 7). Sie werden vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 0,03 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, eingesetzt.

Als Retentionsmittel kommen sämtliche Polymere in Betracht, die dafür im Handel angeboten werden, insbesondere kationische Polyacrylamide, Polydiallyldimethylammoniumchloride, hochmolekulare Polyvinylamine, Polyethylenimine, Polyamine mit einer Molmasse von mehr als 50 000, modifizierte Polyamine, die mit Ethylenimin gepfropft

und gegebenenfalls vernetzt sind, Polyetheramide, Polyvinylimidazole, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylimidazoline, Polyvinyltetrahydropyridine, Poly(dialkylaminoalkylvinylether), Poly(dialkylaminoalkyl(meth)acrylate) in protonierter oder in quaternierter Form sowie um Polyamidoamine aus einer Dicarbonsäure wie Adipinsäure und Polyalkylenpolyaminen wie Diethylentriamin, die mit Ethylenimin gepfropft und mit Polyethylenglykoldichlorhydrinethern gemäß der Lehre der DE-B-24 34 816 vernetzt sind oder um Polyamidoamine, die mit Epichlorhydrin zu wasserlöslichen Kondensationsprodukten umgesetzt sind sowie um Copolymerisate von Acrylamid oder Methacrylamid und Dialkylaminoethylacrylaten oder -methacrylaten, beispielsweise Copolymerisate aus Acrylamid und Dimethylaminoethylacrylat in Form des Salzes mit Salzsäure oder in mit Methylchlorid quaternierter Form.

Weitere geeignete Retentionsmittel sind sogenannte Mikropartikelsysteme aus einem polymeren Retentionsmittel mit einer Molmasse M_w von mindestens 1 Million, vorzugsweise mindestens 2 Millionen und einer feinteiligen anorganischen oder organischen Komponente. Solche Systeme sind bekannt, vgl. US-A-3,052,595, EP-A-0 017 353, EP-A-0 223,223, EP-A-0 335 575, EP-A-0 711 371, WO-A-01/34910, US-A-6,103,065 und DE-A-102 36 252. Als organische Komponente des Mikropartikelsystems eignen sich beispielsweise Retentionsmittel aus der Gruppe der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren, der Vinylguanidineinheiten enthaltenden Polymeren, der nichtionischen, kationischen und anionischen Polyacrylamide, Polyethylenimine, mit Ethylenimin gepfropften, vernetzten Polyamidoamine, kationischen Stärken und Polydiallyldimethylammoniumchloride.

Das Retentionsmittel des Mikropartikelsystems kann kationisch, anionisch, amphoter oder nichtionisch geladen sein. Als polymeres, synthetisches Retentionsmittel kommt z.B. mindestens ein Polymer aus der Gruppe der nichtionischen Polyacrylamide, der nichtionischen Polymethacrylamide, der kationischen Polyacrylamide, der kationischen Polymethacrylamide, der anionischen Polyacrylamide, der anionischen Polymethacrylamide, der Poly(N-vinylformamide), der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren und der Polydiallyldimethylammoniumchloride in Betracht. Die mittlere Molmasse M_w der polymeren Retentionsmittel beträgt vorzugsweise jeweils mindestens 2 Millionen Dalton, insbesondere mindestens 3 Millionen und liegt meistens in dem Bereich von beispielsweise 3,5 Millionen bis 15 Millionen. Die Ladungsdichte der in Betracht kommenden Polymeren beträgt beispielsweise höchstens 4,0 meq./g.

Besonders bevorzugt werden kationische Polyacrylamide mit einer mittleren Molmasse M_w von mindestens 5 Millionen Dalton und einer Ladungsdichte von 0,1 bis 3,5 meq./g und Polyvinylamine, die durch Hydrolyse von Vinylformamideinheiten enthaltenden Polymeren erhältlich sind und die eine mittlere Molmasse von mindestens 2 Millionen Dalton haben. Die Polyvinylamine werden bevorzugt durch Hydrolyse von Homopoly-

meren des N-Vinylformamids hergestellt, wobei der Hydrolysegrad beispielsweise bis zu 100%, meistens 70 bis 95% beträgt. Auch hochmolekulare Copolymerisate von N-Vinylformamid mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester, Acrylamid, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril, können zu Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren hydrolysiert und erfindungsgemäß eingesetzt werden. Man kann beispielsweise sämtliche Polyvinylamine mit einer Molmasse M_w von mindestens 2 Millionen erfindungsgemäß verwenden, die durch Hydrolyse von Vinylformamideinheiten enthaltenden Polymeren erhältlich sind, wobei der Hydrolysegrad der Vinylformamideinheiten 0,5 bis 100 mol-% beträgt. Die Herstellung von Homo- und Copolymerisaten von N-Vinylformamid ist bekannt. Sie wird beispielsweise in der US 6,132,558, Spalte 2 Zeile 36 bis Spalte 5, Zeile 25 ausführlich beschrieben. Die dort gemachten Ausführungen werden hiermit durch Bezugnahme zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Anmeldung gemacht.

Kationische Polyacrylamide sind beispielsweise Copolymerisate, die durch Copolymerisieren von Acrylamid und mindestens einem Di- C_1 -bis- C_2 -alkylamino- C_2 -bis- C_4 -alkyl(meth)acrylat oder einem basischen Acrylamid in Form der freien Basen, der Salze mit organischen oder anorganischen Säuren oder der mit Alkylhalogeniden quaternierten Verbindungen erhältlich sind. Beispiele für solche Verbindungen sind Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat und/oder Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und/oder Diallyldimethylammoniumchlorid. Die genannten Comonomeren können auch mit Methacrylamid zu kationischen Polymethacrylamiden copolymerisiert werden, die beispielsweise 5 bis 40 Mol-% mindestens eines kationischen Monomeren wie Dimethylaminoethylacrylat oder Diallyldimethylammoniumchlorid in einpolymerisierter Form enthalten. Kationische Polymethacrylamide können ebenfalls als polymeres Retentionsmittel des Mikropartikelsystems eingesetzt werden.

Weitere Beispiele für kationische Polyacrylamide und Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate können beispielsweise den Literaturstellen wie EP-A-0 910 701 und US-A-6,103,065 entnommen werden. Man kann sowohl lineare als auch verzweigte Polyacrylamide verwenden. Solche Polymere sind handelsübliche Produkte. Verzweigte Polymere, die z.B. durch Copolymerisation von Acrylamid oder Methacrylamid mit mindestens einem kationischen Monomer in Gegenwart geringer Mengen an Vernetzern herstellbar sind, werden beispielsweise in den zum Stand der Technik angegebenen Literaturstellen US-A-5,393,381, WO-A-99/66130 und WO-A-99/63159 beschrieben.

40

Weitere geeignete kationische polymere Retentionsmittel des Mikropartikelsystems sind Polydiallyldimethylammoniumchloride (PolyDADMAC) mit einer mittleren Molmas-

se von mindestens 2 Millionen Dalton. Polymere dieser Art sind Handelsprodukte. Bevorzugt eingesetzte Polymere des Mikropartikelsystems sind kationische Polyacrylamide, Vinylamineinheiten enthaltende Polymere und deren Gemische einsetzt, wobei die Molmassen M_w der Polymeren mindestens 2 Millionen betragen.

5

Die polymeren Retentionsmittel des Mikropartikelsystems werden dem Papierstoff beispielsweise in einer Menge von 0,005 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 0,25 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, zugesetzt.

- 10 Als anorganische Komponente des Mikropartikelsystems kommen beispielsweise Bentonit, kolloidale Kieselsäure, Silikate und/oder Calciumcarbonat in Betracht. Unter kolloidaler Kieselsäure sollen Produkte verstanden werden, die auf Silikaten basieren, z.B. Silica-Microgel, Silical-Sol, Polysilikate, Aluminiumsilikate, Borsilikate, Polyborsilikate, Clay oder Zeolithe. Calciumcarbonat kann beispielsweise in Form von Kreide,
- 15 gemahlenem Calciumcarbonat oder präzipitiertem Calciumcarbonat als anorganische Komponente des Mikropartikelsystems verwendet werden. Unter Bentonit werden allgemein Schichtsilikate verstanden, die in Wasser quellbar sind. Es handelt sich hierbei vor allem um das Tonmineral Montmorillonit sowie ähnliche Tonminerale wie Nontronit, Hectorit, Saponit, Sauconit, Beidellit, Allevardit, Illit, Halloysit, Attapulgit und
- 20 Sepiolit. Diese Schichtsilikate werden vorzugsweise vor ihrer Anwendung aktiviert, d.h. in eine in Wasser quellbare Form überführt, in dem man die Schichtsilikate mit einer wässrigen Base wie wässrigen Lösungen von Natronlauge, Kalilauge, Soda, Pottasche, Ammoniak oder Aminen, behandelt. Vorzugsweise verwendet man als anorganische Komponente des Mikropartikelsystems Bentonit in der mit Natronlauge behandelten
- 25 Form. Der Plättchendurchmesser des in Wasser dispergierten Bentonits beträgt in der mit Natronlauge behandelten Form beispielsweise 1 bis 2 μm , die Dicke der Plättchen liegt bei etwa 1 nm. Je nach Typ und Aktivierung hat der Bentonit eine spezifische Oberfläche von 60 bis 800 m^2/g . Typische Bentonite werden z.B. in der EP-B-0235893 beschrieben. Im Papierherstellungsprozess wird Bentonit zu der Cellulosesuspension
- 30 typischerweise in Form einer wässrigen Bentonitslurry zugesetzt. Diese Bentonitslurry kann bis zu 10 Gew.-% Bentonit enthalten. Normalerweise enthalten die Slurries ca. 3 bis 5 Gew.-% Bentonit.

- Als kolloidale Kieselsäure können Produkte aus der Gruppe von Siliciumbasierenden
- 35 Partikel, Silica-Microgele, Silica-Sole, Aluminiumsilicate, Borosilikate, Polyborosilikate oder Zeolite eingesetzt werden. Diese haben eine spezifische Oberfläche von 50 bis 1000 m^2/g und eine durchschnittliche Teilchengrößenverteilung von 1 – 250 nm, normalerweise im Bereich 40 – 100 nm. Die Herstellung solcher Komponenten wird z.B. in EP-A-0 041 056, EP-A-0 185 068 und US-A-5,176,891 beschrieben.

40

Clay oder auch Kaolin ist ein wasserhaltiges Aluminiumsilikat mit plättchenförmiger Struktur. Die Kristalle haben eine Schichtstruktur und ein aspect ratio (Verhältnis

Durchmesser zu Dicke) von bis zu 30 :1. Die Teilchengröße liegt z.B. bei mindestens 50 % kleiner 2 μm .

- Als Carbonate werden bevorzugt natürliches Calciumcarbonat (ground calcium carbonate, GCC) oder gefälltes Calciumcarbonat (precipitated calcium carbonate, PCC) eingesetzt. GCC wird beispielsweise durch Mahl- und Sichtprozesse unter Einsatz von Mahlhilfsmitteln hergestellt. Es besitzt eine Teilchengröße von 40 – 95 % kleiner 2 μm , die spezifische Oberfläche liegt im Bereich von 6 – 13 m^2/g . PCC wird beispielsweise durch Einleiten von Kohlendioxid in eine wässrige Calciumhydroxidlösung hergestellt.
- Die durchschnittliche Teilchengröße liegt im Bereich von 0,03 – 0,6 μm . Die spezifische Oberfläche kann stark durch die Wahl der Fällungsbedingungen beeinflusst werden. Sie liegt im Bereich von 6 bis 13 m^2/g .

- Die anorganische Komponente des Mikropartikelsystems wird dem Papierstoff in einer Menge von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, zugesetzt.

- Als Mikropartikelsystem eignen sich außerdem auch Kombinationen aus einem organischen Polymer mit einer Molmasse M_w von mindestens 2 Millionen und einer Mischung aus einer feinteiligen anorganischen Komponente und einer feinteiligen organischen Komponente einsetzt, wobei man beide Komponenten unabhängig voneinander entweder gleichzeitig oder nacheinander dosiert. Eine geeignete feinteilige organische Komponente mit einer anionischen Ladung wird beispielsweise in der WO-A-98/29604 beschrieben. Vorzugsweise verwendet man als feinteilige, organische Komponente des Mikropartikelsystems mindestens ein feinteiliges vernetztes Copolymer aus Acrylamid und mindestens einem monoethylenisch ungesättigten anionischen Monomer einsetzt.

- Beispiele für Mikropartikelsysteme sind Kombinationen aus kationischen Polymeren wie kationischer Stärke und feinteiliger Kieselsäure oder aus kationischen Polymeren wie kationischem Polyacrylamid und Bentonit.

- Man kann dem Papierstoff die üblicherweise bei der Papierherstellung verwendeten Prozeßchemikalien in den üblichen Mengen zusetzen, z.B. die bereits erwähnten Fixiermittel, außerdem Trocken- und Naßfestmittel, Biozide und/oder Farbstoffe. Der Papierstoff wird jeweils auf einem Sieb unter Blattbildung entwässert. Die so hergestellten Blätter werden getrocknet. Entwässern des Papierstoffs und Trocknen der Blätter gehören zum Papierherstellungsprozeß und werden in der Technik kontinuierlich durchgeführt.

- Verglichen mit dem Stand der Technik liegt der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, dass man Reaktivleimungsmittel, Retentionsmittel und gegebenenfalls Fi-

xiermittel und andere Prozeßhilfsmittel in der für die jeweiligen Stoffe optimalen Verweilzeit im Papierstoff einsetzt und somit die maximal mit diesen Stoffen mögliche Wirkung wie Leimungsgüte des Papiers und Retention von Füllstoffen, erzielen kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Masseleimung von Papier, Pappe und Karton durch nacheinander
erfolgende kontinuierliche Zugabe einer wäßrigen Dispersion mindestens eines
5 Reaktivleimungsmittels und mindestens eines Retentionsmittels zu einem lami-
nar fließenden Papierstoffstrom mit einer Stoffkonzentration von höchstens 2
Gew.-%, bezogen auf trockene Fasern, und Entwässern des Papierstoffs unter
Blattbildung, dadurch gekennzeichnet, dass man das Reaktivleimungsmittel und
das Retentionsmittel unter turbulenter Strömung an einer Stelle in den Papier-
10 stoffstrom dosiert, die nach der letzten Scherstufe und vor dem Beginn des Ent-
wässerungsprozesses liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kontaktzeit von
Reaktivleimungsmittel und Retentionsmittel im Papierstoff von der Dosierstelle
15 bis zum Beginn des Entwässerungsprozesses höchstens 30 Sekunden beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Kontaktzeit von
Reaktivleimungsmittel und Retentionsmittel im Papierstoff von der Dosierstelle
bis zum Beginn des Entwässerungsprozesses höchstens 10 Sekunden beträgt.
20
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das
Reaktivleimungsmittel im Papierstoff eine um 0,5 bis 20 Sekunden höhere Kon-
taktzeit hat als das Retentionsmittel.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass
eine Kontaktzeit von Leimungsmittel und Retentionsmittel im Papierstoff in dem
Bereich von 0,1 bis 30 Sekunden so gewählt wird, dass das Wirkungsoptimum
von Leimungsmittel und Retentionsmittel erreicht wird.
- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass
man als Leimungsmittel C₁₂- bis C₂₂-Alkylketendimere, C₅- bis C₂₂-Alkyl-
und/oder C₅- bis C₂₂-Alkenylbernsteinsäureanhydride, C₁₂- bis C₃₆-
Alkylisocyanate oder Mischungen der genannten Verbindungen einsetzt.
- 35 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass
man als Leimungsmittel anionisch eingestellte wässrige Dispersionen mindes-
tens eines C₁₂- bis C₂₂-Alkyldiketens einsetzt.
- 40 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass
man mindestens ein Retentionsmittel aus der Gruppe der Vinylamineinheiten
enthaltenden Polymeren, Vinylguanidineinheiten enthaltenden Polymeren, der
nichtionischen, kationischen und anionischen Polyacrylamide, Polyethylenimine,

mit Ethylenimin gepfropften, vernetzten Polyamidoamine und Polydiallyldimethylammoniumchloride einsetzt.