

(19)



(11)

EP 1 831 459 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
23.03.2016 Patentblatt 2016/12

(51) Int Cl.:
D21H 21/10 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05817729.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2005/013631

(22) Anmeldetag: **17.12.2005**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2006/069660 (06.07.2006 Gazette 2006/27)

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

METHOD FOR THE PRODUCTION OF PAPER, CARDBOARD AND CARD

PROCEDE DE FABRICATION DE PAPIER, DE CARTON-PATE ET DE 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

• **KANNENGIESSER, Detlef**
64673 Zwingenberg (DE)

(30) Priorität: **22.12.2004 DE 102004063005**

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.09.2007 Patentblatt 2007/37

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

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 1 039 026 EP-A- 1 475 476
WO-A-92/20862 WO-A-93/14263
US-A- 4 753 710 US-A- 4 798 653
US-A- 5 126 014 US-A1- 2002 166 648
US-B1- 6 719 881

(72) Erfinder:
 • **KOCH, Oliver**
69214 Eppelheim (DE)
 • **PRECHTL, Frank**
60318 Frankfurt (DE)
 • **BLUM, Rainer**
68307 Mannheim (DE)

EP 1 831 459 B1

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).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Zugabe eines Mikro-partikelsystems aus einem polymeren Retentionsmittel mit einer Molmasse M_w von mindestens 2 Millionen und einer feinteiligen anorganischen Komponente zu einem Papierstoff mit einer Stoffdichte von höchstens 20 g/l und Entwässern des Papierstoffs, wobei der Papierstoff vor oder nach der Zugabe des kationischen Retentionsmittels mindestens einer Scherstufe unterworfen wird.

[0002] Die Verwendung von Kombinationen aus nichtionischen oder anionischen Polymeren und Bentonit als Retentionsmittel bei der Herstellung von Papier ist beispielsweise aus der US-A-3,052,595 und der EP-A-0 017 353 bekannt.

[0003] Aus der EP-A-0 223 223 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier und Karton durch Entwässerung eines Papierstoffs bekannt, wobei man zu einem Papierstoff mit einer Stoffkonzentration von 2,5 bis 5 Gew.-% zuerst Bentonit zusetzt, danach den Papierstoff verdünnt, ein hochkationisches Polymer mit einer Ladungsdichte von mind. 4 meq/g zusetzt und schließlich ein hochmolekulares Polymer auf Basis Acrylamid zusetzt und die so erhaltene Pulpe nach der Durchmischung entwässert.

[0004] Nach dem aus der EP-A-0 235 893 bekannten Verfahren zur Herstellung von Papier dosiert man zu einer wässrigen Faserstoffsuspension zunächst ein im wesentlichen lineares synthetisches kationisches Polymer mit einer Molmasse von mehr als 500 000 in einer Menge von mehr als 0,03 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, unterwirft die Mischung dann der Einwirkung eines Scherfeldes, wobei die zunächst entstandenen Flocken in Mikrofloccen zerteilt werden, die eine kationische Ladung tragen, dosiert dann Bentonit und entwässert die so erhaltene Pulpe ohne weitere Einwirkung von Scherkräften.

[0005] EP-A-0 335 575 beschreibt ein Papierherstellverfahren, wobei man zu einer Pulpe zunächst ein polymeres kationisches Fixiermittel und anschließend ein wasserlösliches kationisches Polymer dosiert, die so erhaltene Pulpe dann mindestens einer Scherstufe unterwirft und danach durch Zugabe von Bentonit flockt.

[0006] In der EP-A-0 885 328 wird ein Verfahren zur Herstellung von Papier beschrieben, wobei man zu einer wässrigen Faserstoffsuspension zunächst ein kationisches Polymer dosiert, die Mischung dann der Einwirkung eines Scherfeldes unterwirft, anschließend eine aktivierte Bentonitdispersion zugibt und die so erhaltene Pulpe entwässert.

[0007] Aus der EP-A 0 711 371 ist ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Papier bekannt. Bei diesem Verfahren wird ein synthetisches, kationisches, hochmolekulares Polymer zu einer Dickstoff-Cellulose-Suspension gegeben. Nach dem Verdünnen des flockulierten Dickstoffs wird vor dem Entwässern ein Koagulationsmittel, das aus einem anorganischen Koagulationsmittel und/oder einem zweiten, niedermolekularen und hochkationischen wasserlöslichen Polymer besteht, zugegeben.

[0008] In der EP-A-0 910 701 wird ein Verfahren zur Herstellung von Papier und Karton beschrieben, wobei man zur Papierpulpe nacheinander ein niedermolekulares oder mittelmolekulares kationisches Polymer auf Basis Polyethylenimin oder Polyvinylamin und anschließend mit ein hochmolekulares kationisches Polymer wie Polyacrylamid, Polyvinylamin oder kationische Stärke zusetzt. Nachdem diese Pulpe mindestens einer Scherstufe unterworfen wurde, wird sie durch Zugabe von Bentonit geflockt und der Papierstoff entwässert.

[0009] Aus der EP-A-0 608 986 ist bekannt, dass man bei der Papierherstellung ein kationisches Retentionsmittel zum Dickstoff dosiert. Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Papier und Karton ist aus der US-A-5,393,381, der WO-A-99/66130 und der WO-A-99/63159 bekannt, wobei man ebenfalls ein Mikropartikelsystem aus einem kationischen Polymer und Bentonit verwendet. Als kationisches Polymer wird ein wasserlösliches, verzweigtes Polyacrylamid eingesetzt.

[0010] In der WO-A-01/34910 wird ein Verfahren zur Herstellung von Papier beschrieben, bei dem zu der Papierstoffsuspension ein Polysaccharid oder ein synthetisches, hochmolekulares Polymer dosiert wird. Anschließend muß eine mechanische Scherung des Papierstoffs erfolgen. Die Reflockulation erfolgt durch Zugabe einer anorganischen Komponente wie Kieselsäure, Bentonit oder Clay und eines wasserlöslichen Polymers.

[0011] Aus der US-A-6,103,065 ist ein Verfahren zur Verbesserung der Retention und der Entwässerung von Papierstoffen bekannt, wobei man zu einem Papierstoff nach dem letzten Scheren ein kationisches Polymer mit einer Molmasse von 100 000 bis 2 Millionen und einer Ladungsdichte von mehr als 4,0 meq./g zusetzt, gleichzeitig oder danach ein Polymer mit einer Molmasse von mindestens 2 Millionen und einer Ladungsdichte von weniger als 4,0 meq./g zugibt und danach Bentonit dosiert. Es ist bei diesem Verfahren nicht erforderlich, den Papierstoff nach der Zugabe der Polymeren einer Scherung zu unterwerfen. Nach Zugabe der Polymeren und des Bentonits kann die Pulpe ohne weitere Einwirkung von Scherkräften unter Blattbildung entwässert werden.

[0012] Aus der DE-A-102 36 252 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Scheren eines Papierstoffs, Zugabe eines Mikropartikelsystems aus einem kationischen Polymeren und einer feinteiligen anorganischen Komponente zum Papierstoff nach der letzten Scherstufe vor dem Stoffauflauf, Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung und Trocknen der Blätter bekannt, wobei man als kationische Polymere des Mikropartikelsystems kationische Polyacrylamide, Vinylamineinheiten enthaltende Polymere und/oder Polydiallyldimethylammoniumchlorid mit einer mittleren Molmasse M_w von jeweils mindestens 500 000 Dalton und einer Ladungsdichte von jeweils höchstens 4,0

meq./g einsetzt.

[0013] US 6719881 beschreibt ein Mikropartikelsystem zur Verwendung als Retentions- und Entwässerungshilfsmittel bei der Herstellung von alkalischen und sauren Papierprodukten, die ein hochmolekulares Flockulierungsmittel-Polymer, ein Säure-Kolloid und ein Koagulans oder Flockulierungsmittel mit einem mittleren Molekulargewicht enthalten. Das Säurekolloid umfasst eine wässrige Lösung des wasserlöslichen Polymers oder Copolymers aus Melamin-Aldehyd, vorzugsweise Melamin-Formaldehyd, und ist in einer Menge im Bereich von 0,0005 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Feststoffe im Stoffeintrag, vorhanden.

[0014] EP 1039026 offenbart die Herstellung von Papier durch die Bildung einer Dickstoff-Zellulose-Suspension, Ausflockung des Dickstoffes durch Zugabe eines Polymers mit einem relativ hohen Molekulargewicht und einer relativ niedrigen kationischen Ladungsdichte, Verdünnung des ausgeflockten Dickstoffes, um Dünnstoff zu bilden, und dann Entwässern des Dünnstoffes, um ein Papierblatt zu bilden. Gewöhnlich wird das Koagulationsmittel vor dem Entwässern zu dem Dünnstoff zugegeben und die besten Ergebnisse werden durch Hinzufügen des Koagulationsmittels gefolgt von anionischem kolloidalen Material, wie Bentonit, erreicht.

[0015] Bei den bekannten Papierherstellungsverfahren, bei denen man ein Mikropartikelsystem als Retentionsmittel verwendet, benötigt man größere Mengen an Polymer und Bentonit. Diejenigen Verfahren, die zwingend die Mitverwendung von kationischen Polymeren mit einer Ladungsdichte von mehr als 4,0 erfordern, ergeben Papiere, die zur Vergilbung neigen. Die bisher bekannten Mikropartikelverfahren zur Papierherstellung haben außerdem den Nachteil, dass sie den heutzutage geforderten Ansprüchen an Formation und Füllstoff- bzw. Feinstoffretention nicht gerecht werden.

[0016] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton unter Verwendung eines Mikropartikelsystems zur Verfügung zu stellen, wobei man im Vergleich zu den bekannten Verfahren eine bessere Retention und Papiere erhält, die eine verbesserte Formation aufweisen.

[0017] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Zugabe eines Mikropartikelsystems bestehend aus mindestens einem kationischen polymeren Retentionsmittel mit einer Molmasse M_w von mindestens 2 Millionen und einer feinteiligen anorganischen Komponente zu einem Papierstoff mit einer Stoffdichte von höchstens 20 g/l und Entwässern des Papierstoffs, wobei der Papierstoff vor oder nach der Zugabe des Retentionsmittels mindestens einer Scherstufe unterworfen wird, wenn man das Retentionsmittel an mindestens zwei Stellen in den Papierstoff und die feinteilige anorganische Komponente vor oder nach der Zugabe der Retentionsmittel oder zwischen zwei Dosierstellen für Retentionsmittel dosiert, wobei man als feinteilige anorganische Komponente des Mikropartikelsystems mindestens einen Bentonit, kolloidale Kieselsäure, Silikate, Calciumcarbonat oder deren Mischungen einsetzt.

[0018] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können sämtliche Papierqualitäten hergestellt werden, z.B. Karton, ein- oder mehrlagiger Faltschachtelkarton, ein- oder mehrlagiger Liner, Wellenstoff, Papiere für den Zeitungsdruck, sogenannte mittelfeine Schreib- und Druckpapiere, Naturtiefdruckpapiere und leichtgewichtige Streichrohpapiere. Um solche Papiere herzustellen, kann man beispielsweise von Holzschliff, thermomechanischem Stoff (TMP), chemo-thermomechanischem Stoff (CTMP), Druckschliff (PGW), Holzstoff sowie Sulfit- und Sulfatzellstoff ausgehen. Die Zellstoffe können sowohl kurzfasrig als auch langfasrig sein. Es ist jedoch auch möglich, aus Altpapier zurückgewonnene Fasern allein oder in Mischung mit anderen Fasern für die Herstellung von Papier, Pappe und Karton einzusetzen. Vorzugsweise werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren holzfreie Qualitäten hergestellt, die hochweiße Papierprodukte ergeben.

[0019] Die Papiere können gegebenenfalls bis zu 40 Gew.-%, meistens 5 bis 35 Gew.-% Füllstoffe enthalten. Geeignete Füllstoffe sind z.B. Titandioxid, natürliche und präzipitierte Kreide, Talkum, Kaolin, Satinweiß, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Clay oder Aluminiumoxid.

[0020] Die Herstellung der Papierprodukte erfolgt kontinuierlich. Üblicherweise geht man von einem Dickstoff aus, der beispielsweise eine Stoffdichte in dem Bereich von 3 bis 6 Gew.-% hat. Der Dickstoff wird auf eine Stoffdichte von höchstens 20 g/l verdünnt und erfindungsgemäß zu dem jeweils gewünschten Papierprodukt verarbeitet. Die Stoffdichte beträgt beispielsweise 3 bis 15 g/l, vorzugsweise 5 bis 12 g/l und liegt meistens in dem Bereich von 6 bis 10 g/l.

[0021] Das Mikropartikelsystem besteht erfindungsgemäß aus mindestens einem polymeren Retentionsmittel mit einer Molmasse M_w von mindestens 2 Millionen und einer feinteiligen anionischen Komponente. Das Retentionsmittel 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 jeweils mindestens 2 Millionen Dalton, vorzugsweise 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.

[0022] 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 Vinyl-

formamideinheiten enthaltenden Polymeren erhältlich sind und die eine mittlere Molmasse von mindestens 2 Millionen Dalton haben. Die Polyvinylamine werden bevorzugt durch Hydrolyse von Homopolymeren 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.

[0023] 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.

[0024] Weitere Beispiele für kationische Polyacrylamide und Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate können den zum Stand der Technik genannten 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.

[0025] Weitere geeignete polymere Retentionsmittel des Mikropartikelsystems sind Poly(N-vinylformamide). Sie werden beispielsweise durch Polymerisieren von N-Vinylformamid zu Homopolymerisaten oder durch Copolymerisieren von N-Vinylformamid zusammen mit mindestens einem anderen ethylenisch ungesättigtem Monomeren hergestellt. Die Vinylformamideinheiten dieser Polymeren werden - im Gegensatz zur Herstellung von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten - nicht hydrolysiert. Die Copolymerisate können kationisch, anionisch oder amphoter sein. Kationische Polymere erhält man beispielsweise durch Copolymerisieren von N-Vinylformamid mit mindestens einem der bei der Copolymerisation von Acrylamid genannten basischen Monomeren. Anionische Polymere von N-Vinylformamid sind durch Copolymerisieren von N-Vinylformamid in Gegenwart mindestens eines sauren monoethylenisch ungesättigten Monomeren erhältlich. Solche Comonomere sind beispielsweise monoethylenisch ungesättigte C_3 -bis- C_5 -Carbonsäuren, Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Styrolsulfonsäure oder Sulfopropylacrylat. Die sauren Monomeren können auch in vollständig mit Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder Ammoniumbasen neutralisierter Form bei der Copolymerisation mit N-Vinylformamid eingesetzt werden. Die genannten Copolymerisate enthalten Einheiten von anionischen oder kationischen Monomeren beispielsweise in Mengen von 0,5 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Mol-% einpolymerisiert. Copolymerisate von N-Vinylformamid können außerdem amphoter sein, wenn sie Einheiten von anionischen und kationischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten.

[0026] Weitere geeignete Retentionsmittel sind nichtionische Polyacrylamide und nichtionische Polymethacrylamide, die durch Polymerisieren von Acrylamid und/oder Methacrylamid erhältlich sind, sowie anionische Polyacrylamide und anionische Polymethacrylamide. Die anionischen Poly(meth)acrylamide sind beispielsweise durch Polymerisieren von Acrylamid oder Methacrylamid mit mindestens einem anionischen Monomeren erhältlich. Als anionische Monomeren kommen beispielsweise monoethylenisch ungesättigte C_3 - bis C_5 -Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Vinyllessigsäure oder Ethacrylsäure, sowie Vinylphosphonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Sulfopropylacrylat oder Sulfopropylmethacrylat sowie die Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalze der Säuregruppen aufweisenden Monomeren in Betracht. Die anionischen Copolymerisate enthalten beispielsweise 1 bis 50 Mol-%, vorzugsweise 5 bis 40 Mol-% mindestens eines anionischen Monomeren in einpolymerisierter Form. Außerdem können amphotere Copolymere von Acrylamid und Methacrylamid als polymeres Retentionsmittel des Mikropartikelsystems eingesetzt werden. Solche Copolymerisate sind erhältlich durch Copolymerisieren von Acrylamid oder Methacrylamid in Gegenwart mindestens eines anionischen und mindestens eines kationischen ethylenisch ungesättigten Monomeren.

[0027] Weitere geeignete kationische polymere Retentionsmittel des Mikropartikelsystems sind Polydiallyldimethylammoniumchloride (PolyDADMAC) mit einer mittleren Molmasse von mindestens 2 Millionen Dalton. Polymere dieser Art sind Handelsprodukte.

[0028] Die polymeren Retentionsmittel des Mikropartikelsystems werden dem Papierstoff 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.

[0029] 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, 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 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 Form oder solche Bentonite, die bereits in der Natriumform gewonnen werden, sogenannte Wyoming Bentonite. Der Plättchendurchmesser des in Wasser dispergierten Bentonits beträgt in der mit Natronlauge behandelten Form beispielsweise maximal 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 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.

[0030] Als kolloidale Kieselsäure können Produkte aus der Gruppe von Siliciumbasierenden Partikel, Silica-Microgele, Silica-Sole, Aluminiumsilicate, Borosilikate, Polyborosilikate oder Zeolite eingesetzt werden. Diese haben eine spezifische Oberfläche von 50 bis 1500 m^2/g und eine durchschnittliche Teilchengrößenverteilung von 1-250 nm, normalerweise im Bereich 5-100 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.

[0031] 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 .

[0032] 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 .

[0033] 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.

[0034] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die wässrige Faseraufschlammung, die gegebenenfalls einen Füllstoff enthält, mindestens einer Scherstufe unterworfen. Sie durchläuft dabei mindestens eine Reinigungs-, Misch- und/oder Pumpstufe. Das Scheren der Pulpe (Dünnstoff) kann beispielsweise in einem Pulper, Sieb oder in einem Refiner erfolgen. Das Retentionsmittel wird gemäß Erfindung an mindestens zwei Stellen in den Dünnstoff und die feinteilige anorganische Komponente vor oder nach der Zugabe der Retentionsmittel oder zwischen zwei Dosierstellen für Retentionsmittel dosiert. Das Verfahren kann beispielsweise so durchgeführt werden, dass man das Retentionsmittel nach der letzten Scherstufe an mindestens zwei hintereinander liegenden Stellen zugibt und danach die feinteilige anorganische Komponente dosiert. In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens gibt man das Retentionsmittel nach der letzten Scherstufe an mindestens zwei Stellen zu, die die gleiche Entfernung von der Scherstufe haben, und dosiert danach die feinteilige anorganische Komponente. Man kann das Verfahren jedoch auch so ausführen, dass man das Retentionsmittel vor der letzten Scherstufe an mindestens zwei Stellen zugibt, die in einer Ebene senkrecht zum Papierstoffstrom oder hintereinander angeordnet sind, und dass man die feinteilige anorganische Komponente nach der letzten Scherstufe dosiert. Außerdem kann man vor der letzten Scherstufe zunächst die feinteilige anorganische Komponente und danach mindestens ein Retentionsmittel oder eine Teilmenge des insgesamt einzusetzenden Retentionsmittels dosieren und nach der letzten Scherstufe das gleiche oder ein anderes Retentionsmittel oder das restliche Retentionsmittel zugeben. Man kann jedoch auch zunächst mindestens ein Retentionsmittel zum Dünnstoff dosieren, das System einer Scherung unterwerfen, dann mindestens ein Retentionsmittel (es kann mit dem zuerst dosierten Retentionsmittel identisch oder vorzugsweise verschieden sein) zufügen und danach mindestens eine fein-

teilige anorganische Komponente zugeben.

[0035] Beispielsweise kann man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren so vorgehen, dass man zunächst 25 bis 75 Gew.-% des gesamten Retentionsmittels vor der letzten Scherstufe, und den verbleibenden Anteil des Retentionsmittels danach dosiert und anschließend die feinteilige anorganische Komponente zugibt oder man dosiert zunächst vor der letzten Scherstufe die feinteilige anorganische Komponente und 25 bis 75 Gew.-% des Retentionsmittels und nach der letzten Scherstufe den verbleibenden Anteil des Retentionsmittels.

[0036] Bei einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens dosiert man jeweils vor der letzten Scherstufe zunächst die feinteilige anorganische Komponente und danach das Retentionsmittel an mindestens zwei in einer Ebene senkrecht zum Papierstoffstrom oder an hintereinander angeordneten Stellen. Die Fließgeschwindigkeit des Papierstoffstroms beträgt bei den meisten Papiermaschinen beispielsweise mindestens 2 m/sec und liegt meistens in dem Bereich von 3 bis 7 m/sec. Die Dosierung der Retentionsmittel kann beispielsweise mit Hilfe von Ein- oder Mehrstoffdüsen in den Papierstrom vorgenommen werden. Man erreicht damit eine rasche Verteilung der Retentionsmittel im Papierstoff.

[0037] Der Abstand zwischen dem Mittelpunkt der Dosierstellen der Retentionsmittel beträgt bei nacheinander erfolgender Zugabe von Retentionsmittel beispielsweise mindestens 20 cm. Der Abstand zwischen dem Mittelpunkt einer Dosierstelle für Retentionsmittel und dem Mittelpunkt einer Dosierstelle für die feinteilige anorganische Komponente beträgt beispielsweise ebenfalls mindestens 20 cm. Die Zugabestellen für Retentionsmittel können jedoch auch in einer Ebene senkrecht zum Papierstoffstrom angeordnet sein. Vorzugsweise beträgt der Abstand zwischen dem Mittelpunkt der Dosierstellen der Retentionsmittel mindestens 50 cm und der Abstand zwischen dem Mittelpunkt einer Dosierstelle für Retentionsmittel und dem Mittelpunkt einer Dosierstelle für die feinteilige anorganische Komponente mindestens 50 cm. Der Abstand zwischen dem Mittelpunkt der Dosierstellen der Retentionsmittel liegt in den meisten Fällen beispielsweise in dem Bereich von 50 cm bis 15 m, wobei der Abstand zwischen dem Mittelpunkt einer Dosierstelle für Retentionsmittel und dem Mittelpunkt einer Dosierstelle für die feinteilige anorganische Komponente z.B. mindestens 50 cm beträgt. Die Anordnung der Zugabestellen ist vorzugsweise derart, dass der Abstand zwischen dem Mittelpunkt der Dosierstellen der Retentionsmittel 50 cm bis 10 m und der Abstand zwischen dem Mittelpunkt einer Dosierstelle für Retentionsmittel und dem Mittelpunkt einer Dosierstelle für die feinteilige anorganische Komponente 50 cm bis 5 m beträgt.

[0038] Wenn man beispielsweise zwei Dosierstellen für Retentionsmittel zur Verfügung hat, so kann man an beiden Dosierstellen das gleiche Retentionsmittel beispielsweise ein kationisches Polyacrylamid oder ein Polyvinylamin dosieren oder zwei unterschiedliche Retentionsmittel einsetzen z.B. ein kationisches Polyacrylamid und Diallyldimethylammoniumchlorid oder ein Polyvinylamin und ein Poly(N-vinylformamid) oder ein Polyvinylamin und ein kationisches Polyacrylamid. Die Retentionsmittel können auch an 3 bis 5 hintereinander angeordneten Stellen in den Papierstoffstrom dosiert werden. Ebenso ist es möglich, die feinteilige anorganische Komponente des Retentionsmittelsystems an mindestens zwei nacheinander angeordneten Stellen in den Papierstoffstrom zu dosieren.

[0039] Außer dem Mikropartikelsystem kann man dem Papierstoff die üblicherweise bei der Papierherstellung verwendeten Prozeßchemikalien in den üblichen Mengen zusetzen, z.B. Fixiermittel, Trocken- und Naßfestmittel, Masseleimungsmittel, 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.

[0040] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man Papiere mit einer überraschend guten Formation und beobachtet gegenüber bekannten Mikropartikel-Verfahren eine verbesserte Füllstoff- und Feinstoffretention.

[0041] Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent, sofern aus dem Zusammenhang nichts anderes hervorgeht.

[0042] Die First Pass Retention (FPR) wurde durch Bestimmung des Verhältnisses des Feststoffgehaltes im Siebwasser zum Feststoffgehalt im Stoffauflauf ermittelt. Die Angabe erfolgt in Prozent.

[0043] Die First Pass Ash Retention (FPAR) wurde analog zur FPR bestimmt, jedoch wurde nur der Ascheanteil berücksichtigt.

[0044] Die Formation wurde mit einem TECHPAP 2D Lab Formation Sensor von Firma Tecpap) gemessen. Der dimensionslose FX Wert ist in der Tabelle angegeben. Je niedriger dieser Wert ist, desto besser ist die Formation des getesteten Papiers.

[0045] Für das Mikropartikelsystem wurden folgende Retentionsmittel verwendet:

Polymin® 215: lineares, kationisches Acrylamidcopolymerisat einer mittleren Mol-masse M_w von 8 Millionen, einer Ladungsdichte von 1,7 meq/g und einem Feststoffgehalt von 46 %

Polymin® PR 8186: verzweigtes, kationisches Acrylamidcopolymerisat mit einer mittleren Molmasse M_w von 7 Millionen, einer Ladungsdichte von 1,7 meq/g und einem Polymergehalt von 46%.

EP 1 831 459 B1

[0046] Als anorganische Komponente des Mikropartikelsystems wurde Mikroflocc® XFB eingesetzt. Mikroflocc® XFB ist ein Bentonitpulver, das durch Behandlung mit wässriger Natronlauge aktiviert wurde. Es wird üblicherweise vor Ort in eine 3 - 5%ige Suspension überführt.

5 Beispiele

[0047] Die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele wurden auf einer Versuchspapiermaschine mit GAP Former durchgeführt. Aus einem holzfreien, gebleichten Zellstoff wurde zunächst eine Pulpe mit einer Stoffdichte von 8 g/l und 20 % Calciumcarbonat als Füllstoff hergestellt, die in den Beispielen und in den Vergleichsbeispielen jeweils zu einem holzfreien Schreib- und Druckpapier mit einem Flächengewicht von 80 g/m² verarbeitet wurde. Die Papiermaschine enthielt folgende Anordnung von Misch- und Scheraggregaten: Mischbütte, Verdünnung, Entlüfter, Screen (Sieb) und Stoffauflauf. Pro Stunde wurde jeweils eine Tonne Papier hergestellt. Die Zugabe (Menge und Dosierstelle) von Retentionsmittel und feinteiliger anorganischer Komponente wurde, wie in den Beispielen und Vergleichsbeispielen angegeben, variiert. Die dabei jeweils erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

15

Beispiel 1

[0048] 650 g/t Polymin 215 (die Angabe "650 g/t" bedeutet, dass pro Tonne hergestelltes Papier 650 g Polymin® 215 eingesetzt worden sind) wurden in 2 Dosiermengen zu 350 g/t und 300 g/t bei einem Abstand der Dosierstellen von 300 cm jeweils vor Screen und danach 2500 g/t Microflocc® XFB nach Screen dem oben beschriebenen Papierstoff zugeführt.

20

Vergleichsbeispiel 1

[0049] Beispiel 1 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, dass man das Retentionsmittel (650 g/t Polymin 215) an einer einzigen Stelle zudosierte, die 400 cm vor Screen lag.

25

Beispiel 2

[0050] 450 g/t Polymin 215 wurden in 2 Dosiermengen zu 250 g/t und 200 g/t bei einem Abstand der Dosierstellen von 200 cm jeweils nach Screen und danach 2500 g/t Microflocc XFB ebenfalls nach Screen dem Papierstoff kontinuierlich zugegeben.

30

Vergleichsbeispiel 2

[0051] Beispiel 2 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, dass man das Retentionsmittel (450 g/t Polymin 215) an einer einzigen Stelle zudosierte.

35

Beispiel 3

[0052] Pro Tonne des hergestellten trockenen Papiers wurden dem Papierstoffstrom jeweils nach Screen 500 g Polyacrylamid in 2 Dosiermengen bei einem Abstand der Dosierstellen von 2 m kontinuierlich zugefügt, wobei man zuerst 250 g Polymin® 215, dann 250 g, Polymin® PR 8186 und danach 2500 g Microflocc® XFB (ebenfalls nach Screen) dosierte.

40

Beispiel 4

45

[0053] Pro Tonne des hergestellten trockenen Papiers wurden dem Papierstoffstrom jeweils kontinuierlich 500 g Polymin® 215 in 2 Dosiermengen zugefügt, wobei man zuerst 250 g Polymin® 215 vor Screen, dann 250 g Polymin® 215 nach Screen und danach 2500 g Microflocc XFB (ebenfalls nach Screen) dosierte. Der Abstand der 1. Dosierstelle für das Retentionsmittel lag 4m vor Screen, der Abstand der 2. Dosierstelle zum Screen betrug 2 m, der Abstand zwischen der Dosierstelle für Microflocc® XFB und dem Screen betrug 5 m.

50

Tabelle

| | FPR (%) | FPAR (%) | Formation/ Techpap |
|--------|---------|----------|--------------------|
| Bsp. 1 | 79,1 | 54,2 | 97,6 |
| Vgl. 1 | 78,0 | 52,1 | 122,3 |
| Bsp. 2 | 81,5 | 58,3 | 81,7 |

55

(fortgesetzt)

| | FPR (%) | FPAR (%) | Formation/ Techpap |
|--------|---------|----------|--------------------|
| Vgl. 2 | 80,7 | 56,4 | 99,6 |
| Bsp. 3 | 81,0 | 58,1 | 75,3 |
| Bsp. 4 | 82,1 | 59,7 | 98,3 |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Zugabe eines Mikropartikelsystems bestehend aus mindestens einem kationischen polymeren Retentionsmittel mit einer Molmasse M_w von mindestens 2 Millionen und einer feinteiligen anorganischen Komponente zu einem Papierstoff mit einer Stoffdichte von höchstens 20 g/l und Entwässern des Papierstoffs, wobei der Papierstoff vor oder nach der Zugabe des kationischen polymeren Retentionsmittels mindestens einer Scherstufe unterworfen wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das kationische polymere Retentionsmittel an mindestens zwei Stellen in den Papierstoff und die feinteilige anorganische Komponente vor oder nach der Zugabe der Retentionsmittel dosiert, wobei man als feinteilige anorganische Komponente des Mikropartikelsystems mindestens einen Bentonit, kolloidale Kieselsäure, Silikate, Calciumcarbonat oder deren Mischungen einsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das Retentionsmittel nach der letzten Scherstufe an mindestens zwei hintereinander liegenden Stellen zugibt und danach die feinteilige anorganische Komponente dosiert.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das Retentionsmittel nach der letzten Scherstufe an mindestens zwei Stellen zugibt, die die gleiche Entfernung von der Scherstufe haben, und danach die feinteilige anorganische Komponente dosiert.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das Retentionsmittel vor der letzten Scherstufe an mindestens zwei Stellen zugibt, die in einer Ebene senkrecht zum Papierstoffstrom oder hintereinander angeordnet sind, und die feinteilige anorganische Komponente nach der letzten Scherstufe dosiert.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man 25 bis 75 Gew.-% des gesamten Retentionsmittels vor der letzten Scherstufe, und den verbleibenden Anteil des Retentionsmittels danach dosiert und anschließend die feinteilige anorganische Komponente zugibt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man vor der letzten Scherstufe zunächst die feinteilige anorganische Komponente und 25 bis 75 Gew.-% des Retentionsmittels und nach der letzten Scherstufe den verbleibenden Anteil des Retentionsmittels dosiert.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man jeweils vor der letzten Scherstufe zunächst die feinteilige anorganische Komponente und das Retentionsmittel an mindestens zwei in einer Ebene senkrecht zum Papierstoffstrom oder an hintereinander angeordneten Stellen dosiert.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Abstand zwischen dem Mittelpunkt der Dosierstellen der Retentionsmittel mindestens 20 cm und dass der Abstand zwischen dem Mittelpunkt einer Dosierstelle für Retentionsmittel und dem Mittelpunkt einer Dosierstelle für die feinteilige anorganische Komponente mindestens 20 cm beträgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Abstand zwischen dem Mittelpunkt der Dosierstellen der Retentionsmittel mindestens 50 cm und dass der Abstand zwischen dem Mittelpunkt einer Dosierstelle für Retentionsmittel und dem Mittelpunkt einer Dosierstelle für die feinteilige anorganische Komponente mindestens 50 cm beträgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Abstand zwischen dem Mittelpunkt der Dosierstellen der Retentionsmittel 50 cm bis 15 m und dass der Abstand zwischen dem Mittelpunkt einer

EP 1 831 459 B1

Dosierstelle für Retentionsmittel und dem Mittelpunkt einer Dosierstelle für die feinteilige anorganische Komponente mindestens 50 cm beträgt.

- 5 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Abstand zwischen dem Mittelpunkt der Dosierstellen der Retentionsmittel 50 cm bis 10 m und dass der Abstand zwischen dem Mittelpunkt einer Dosierstelle für Retentionsmittel und dem Mittelpunkt einer Dosierstelle für die feinteilige anorganische Komponente 50 cm bis 5 m beträgt.
- 10 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** man als Retentionsmittel mindestens ein Polymer aus der Gruppe der nichtionischen Polyacrylamide, der kationischen Polyacrylamide, der anionischen Polyacrylamide, der Poly(N-vinylformamide), der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren und der Dialkyldimethylammoniumchloride einsetzt.
- 15 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** man als Retentionsmittel mindestens ein kationisches Polymer mit einer Ladungsdichte von höchstens 4 meq/g einsetzt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** man als Retentionsmittel mindestens ein Polymer mit einer Molmasse M_w von mindestens 3 Millionen einsetzt.
- 20 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** man als Retentionsmittel mindestens ein Polyvinylamin einsetzt, das durch Hydrolyse von Vinylformamideinheiten enthaltenden Polymeren erhältlich ist, wobei der Hydrolysegrad der Vinylformamideinheiten 5 bis 100 mol-% beträgt.
- 25 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Retentionsmittel in einer Menge von 0,005 bis 0,5 Ges.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, eingesetzt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Retentionsmittel in einer Menge von 0,01 bis 0,25 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, eingesetzt wird.
- 30 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die feinteilige anorganische Komponente des Mikropartikelsystems in einer Menge von 0,01 bis 2,0, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, einsetzt und sie an mindestens zwei nacheinander angeordneten Stellen in den Papierstoffstrom dosiert.
- 35 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Retentionsmittel an 3 bis 5 hintereinander angeordneten Stellen in den Papierstoffstrom dosiert.

Claims

- 40 1. A process for producing paper, board or cardboard by adding a microparticle system consisting of at least one cationic polymeric retention aid having a molar mass M_w of at least 2 million and a finely divided inorganic component to a paper stock having a density of not more than 20 g/l and draining the paper stock, the paper stock being subjected, before or after the addition of the cationic polymeric retention aid, to at least one shear stage, which
- 45 comprises metering the cationic polymeric retention aid into the paper stock at at least two places and metering the finely divided inorganic component before or after the addition of the retention aid, wherein said finely divided inorganic component of the microparticle system comprises at least one bentonite, colloidal silica, silicates, calcium carbonate or mixtures thereof.
- 50 2. The process according to claim 1, wherein the retention aid is added after the last shear stage at at least two successive places and thereafter the finely divided inorganic component is metered.
3. The process according to claim 1, wherein the retention aid is added after the last shear stage at at least two places which are at equal distance from the shear stage, and thereafter the finely divided inorganic component is metered.
- 55 4. The process according to claim 1, wherein the retention aid is added before the last shear stage at at least two places which are disposed in a plane perpendicular to the paper stock flow or successively, and the finely divided inorganic component is metered after the last shear stage.

EP 1 831 459 B1

5. The process according to claim 1, wherein 25% to 75% by weight of the total retention aid is metered before the last shear stage and the remaining fraction of the retention aid thereafter, and subsequently the finely divided inorganic component is added.
- 5 6. The process according to claim 1, wherein before the last shear stage first the finely divided inorganic component and 25% to 75% by weight of the retention aid and after the last shear stage the remaining fraction of the retention aid are metered in.
- 10 7. The process according to claim 1, wherein before the last shear stage in each case first the finely divided inorganic component and the retention aid are metered in at at least two places disposed in a plane perpendicular to the paper stock flow or at places disposed successively.
- 15 8. The process according to any one of claims 1 to 7, wherein the distance between the center point of the retention aid metering places is at least 20 cm and wherein the distance between the center point of a metering place for retention aid and the center point of a metering place for the finely divided inorganic component is at least 20 cm.
- 20 9. The process according to any one of claims 1 to 8, wherein the distance between the center point of the retention aid metering places is at least 50 cm and wherein the distance between the center point of a metering place for retention aid and the center point of a metering place for the finely divided inorganic component is at least 50 cm.
- 25 10. The process according to any one of claims 1 to 9, wherein the distance between the center point of the retention aid metering places is 50 cm to 15 m and wherein the distance between the center point of a metering place for retention aid and the center point of a metering place for the finely divided inorganic component is at least 50 cm.
- 30 11. The process according to any one of claims 1 to 10, wherein the distance between the center point of the retention aid metering places is 50 cm to 10 m and wherein the distance between the center point of a metering place for retention aid and the center point of a metering place for the finely divided inorganic component is 50 cm to 5 m.
- 35 12. The process according to any one of claims 1 to 11, wherein said retention aid comprises at least one polymer from the group of nonionic polyacrylamides, cationic polyacrylamides, anionic polyacrylamides, poly(N-vinylformamides), polymers comprising vinylamine units, and diallyldimethylammonium chlorides.
- 40 13. The process according to any one of claims 1 to 12, wherein said retention aid comprises at least one cationic polymer having a charge density of not more than 4 meq/g.
- 45 14. The process according to any one of claims 1 to 13, wherein said retention aid comprises at least one polymer having a molar mass M_w of at least 3 million.
- 50 15. The process according to any one of claims 1 to 14, wherein said retention aid comprises at least one polyvinylamine obtainable by hydrolyzing polymers comprising vinylformamide units, the degree of hydrolysis of the vinylformamide units being 5 to 100 mol%.
- 55 16. The process according to any one of claims 1 to 15, wherein the retention aid is used in an amount of 0.005% to 0.5% by weight, based on dry paper stock.
17. The process according to any one of claims 1 to 16, wherein the retention aid is used in an amount of 0.001% to 0.25% by weight, based on dry paper stock.
18. The process according to any one of claims 1 to 17, wherein the finely divided inorganic component of the microparticle system is used in an amount of 0.01% to 2.0%, preferably 0.1% to 1.0% by weight, based on dry paper stock, and is metered into the paper stock flow at at least two places disposed consecutively.
19. The process according to any one of claims 1 to 18, wherein the retention aid is metered into the pulp flow at 3 to 5 places disposed successively.

Revendications

- 5 1. Procédé de fabrication de papier, de carton mince et de carton, par addition d'un système de microparticules, constitué d'au moins un agent de rétention polymère cationique ayant une masse moléculaire M_w d'au moins 2 millions et d'un composant inorganique finement divisé, pour donner une pâte à papier ayant une masse volumique de la pâte d'au plus 20 g/l, et de déshydratation de la pâte à papier, la pâte à papier étant, avant ou après addition de l'agent de rétention polymère cationique, soumis au moins à une étape de cisaillement, **caractérisé en ce qu'on** dose l'agent de rétention polymère cationique en au moins deux points dans la pâte à papier et le composant organique finement divisé avant ou après addition de l'agent de rétention, ce pour quoi on ajoute en tant que composant inorganique finement divisé du système de microparticules au moins une bentonite, une silice colloïdale, des silicates, du carbonate de calcium ou des mélanges de ceux-ci.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on** ajoute l'agent de rétention, après la dernière étape de cisaillement, en au moins deux points situés l'un derrière l'autre, puis on dose le composant inorganique finement divisé.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on** ajoute l'agent de rétention, après la dernière étape de cisaillement, en au moins deux points, qui sont éloignés de la même distance de l'étape de cisaillement, puis on dose le composant inorganique finement divisé.
- 20 4. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on** ajoute l'agent de rétention, avant la dernière étape de cisaillement, en au moins deux points, qui sont disposés dans un plan perpendiculairement au flux de pâte à papier ou l'un derrière l'autre, et on dose le composant inorganique finement divisé après la dernière étape de cisaillement.
- 25 5. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on** dose 25 à 75 % en poids de la totalité de l'agent de rétention avant la dernière étape de cisaillement, et ensuite la partie restante de l'agent de rétention, puis on ajoute le composant inorganique finement divisé.
- 30 6. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on** dose, avant la dernière étape de cisaillement, d'abord le composant inorganique finement divisé et 25 à 75 % en poids de l'agent de rétention, et, après la dernière étape de cisaillement, la partie restante de l'agent de rétention.
- 35 7. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on** dose, avant la dernière étape de cisaillement, d'abord le composant organique finement divisé et l'agent de rétention en au moins deux points disposés dans un plan perpendiculairement au flux de pâte à papier, ou l'un derrière l'autre.
- 40 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la distance entre les centres des points de dosage des agents de rétention est d'au moins 20 cm, et que la distance entre le centre d'un point de dosage des agents de rétention et le centre d'un point de dosage du composant organique finement divisé est d'au moins 20 cm.
- 45 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la distance entre les centres des points de dosage des agents de rétention est d'au moins 50 cm et que la distance entre le centre d'un point de dosage des agents de rétention et le centre d'un point de dosage du composant inorganique finement divisé est d'au moins 50 cm.
- 50 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** la distance entre les centres des points de dosage des agents de rétention est de 50 cm à 15 m et que la distance entre le centre d'un point de dosage des agents de rétention et le centre d'un point de dosage du composant inorganique finement divisé est d'au moins 50 cm.
- 55 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** la distance entre les centres des points de dosage des agents de rétention est de 50 cm à 10 m et que la distance entre le centre d'un point de dosage des agents de rétention et le centre d'un point de dosage du composant organique finement divisé est de 50 cm à 5 m.
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce qu'on** utilise en tant qu'agent de rétention au moins un polymère du groupe des polyacrylamides non ioniques, des polyacrylamides cationiques, des polyacrylamides anioniques, des poly(N-vinylformamides), des polymères contenant des motifs vinylamine et des chlorures de diallyldiméthylammonium.

EP 1 831 459 B1

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce qu'**on utilise en tant qu'agent de rétention au moins un polymère cationique ayant une densité de charge d'au plus 4 méq/g.

5 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce qu'**on utilise en tant qu'agent de rétention au moins un polymère ayant une masse moléculaire M_w d'au moins 3 millions.

10 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce qu'**on utilise en tant qu'agent de rétention au moins une polyvinylamine qui peut être obtenue par hydrolyse de polymères contenant des motifs vinylformamide, le degré d'hydrolyse des motifs vinylformamide étant de 5 à 100 % en moles.

16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, **caractérisé en ce que** l'agent de rétention est utilisé en une quantité de 0,005 à 0,5 % en poids par rapport à la pâte à papier sèche.

15 17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, **caractérisé en ce qu'**on utilise l'agent de rétention en une quantité de 0,01 à 0,25 % en poids par rapport à la pâte à papier sèche.

20 18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, **caractérisé en ce qu'**on utilise le composant inorganique finement divisé du système de microparticules en une quantité de 0,01 à 2,0, de préférence de 0,1 à 1,0 % en poids par rapport à la pâte à papier sèche, et qu'on le dose dans le flux de pâte à papier en au moins deux points disposés l'un derrière l'autre.

25 19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, **caractérisé en ce qu'**on dose les agents de rétention dans le flux de pâte à papier en 3 à 5 points disposés l'un derrière l'autre.

30

35

40

45

50

55

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

- US 3052595 A [0002]
- EP 0017353 A [0002]
- EP 0223223 A [0003]
- EP 0235893 A [0004]
- EP 0335575 A [0005]
- EP 0885328 A [0006]
- EP 0711371 A [0007]
- EP 0910701 A [0008] [0024]
- EP 0608986 A [0009]
- US 5393381 A [0009] [0024]
- WO 9966130 A [0009] [0024]
- WO 9963159 A [0009] [0024]
- WO 0134910 A [0010]
- US 6103065 A [0011] [0024]
- DE 10236252 A [0012]
- US 6719881 B [0013]
- EP 1039026 A [0014]
- US 6132558 A [0022]
- EP 0235893 B [0029]
- EP 0041056 A [0030]
- EP 0185068 A [0030]
- US 5176891 A [0030]