



(11) **EP 1 529 133 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
22.02.2012 Patentblatt 2012/08

(21) Anmeldenummer: **03784048.5**

(22) Anmeldetag: **23.07.2003**

(51) Int Cl.:
D21H 23/18 (2006.01) D21H 21/10 (2006.01)

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2003/008037

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2004/015200 (19.02.2004 Gazette 2004/08)

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

METHOD FOR THE PRODUCTION OF PAPER, PAPERBOARD, AND CARDBOARD

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

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **07.08.2002 DE 10236252**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.05.2005 Patentblatt 2005/19

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

(72) Erfinder:
• **BLUM, Rainer**
68307 Mannheim (DE)
• **HEMEL, Ralf**
67547 Worms (DE)

• **MAHR, Norbert**
67117 Limburgerhof (DE)
• **LORZ, Rudolf**
67245 Lamsheim (DE)

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

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 017 353 US-A- 3 052 595
US-A- 5 015 334 US-A- 5 266 164
US-A- 6 103 065 US-B1- 6 238 521

EP 1 529 133 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 Scheren des 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.

[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 Mikrofloken 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 Papierherstellungsverfahren, bei der die Pulpe nacheinander mit 2 verschiedenen wasserlöslichen, kationischen Polymeren versetzt, anschließend mindestens einer Scherstufe unterworfen und danach durch Zugabe von Bentonit geflockt wird.

[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, zugege-

ben.

[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 Dosage 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] 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.

[0013] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Papier unter Verwendung eines Mikropartikelsystems zur Verfügung zu stellen, wobei man im Vergleich zu den bekannten Verfahren geringere Einsatzmengen an Polymeren und Bentonit benötigt, gleichzeitig eine verbesserte Retention und Entwässerung erzielt und Papiere erhält, die weniger zum Vergilben neigen.

[0014] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit

einem Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Scheren des 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, wenn 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, wobei das als Retentionsmittel eingesetzte Mikropartikelsystem frei von Polymeren mit einer Ladungsdichte von mehr als 4 meq./g ist.

[0015] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können sämtliche Papierqualitäten hergestellt werden, z.B. Karton, ein-/mehrlagiger Faltschachtelkarton, ein-/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. Vorzugsweise werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren holzfreie Qualitäten hergestellt, die hochweiße Papierprodukte ergeben.

[0016] 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.

[0017] Das Mikropartikelsystem besteht erfindungsgemäß aus einem kationischen Polymeren und einer feinteiligen anionischen Komponente. Als kationische Polymere kommen kationische Polyacrylamide, Vinylamineinheiten enthaltende Polymere, Polydiallyldimethylammoniumchloride oder deren Mischungen mit einer mittleren Molmasse M_w von jeweils mindestens 500 000 Dalton und einer Ladungsdichte von jeweils höchstens 4,0 meq./g in Betracht. 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, wobei der Hydrolysegrad der Vinylformamideinheiten 20 bis 100 mol-% und die mittlere Molmasse der Polyvinylamine mindestens 2 Millionen Dalton beträgt. Die Polyvinylamine werden bevorzugt durch Hydrolyse von Homopolymeren des Vinylformamids hergestellt, wobei der Hydrolysegrad beispielsweise 70 bis 95% beträgt.

[0018] Kationische Polyacrylamide sind beispielsweise Copolymerisate, die durch Copolymerisieren von Acrylamid und mindestens einem Di- C_1 -bis- C_2 -alkylami-

no- 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. 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.

[0019] Weitere geeignete kationische Polymere sind Polydiallyldimethylammoniumchloride (PolyDADMAC) mit einer mittleren Molmasse von mindestens 500 000 Dalton, vorzugsweise mindestens 1 Million Dalton. Polymere dieser Art sind Handelsprodukte.

[0020] Die kationischen Polymeren des Mikropartikelsystems werden dem Papierstoff in einer Menge von 0,005 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 0,2 Gew.-% zugesetzt.

[0021] 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 oder Pottasche behandelt. Vorzugsweise verwendet man als anorganische Komponente des Mikropartikelsystems Bentonit in der mit Natronlauge behandelten Form. Der Plättchendurchmesser des in Wasser dispergierten Bentonits beträgt in der mit Natronlauge behandelten Form beispielsweise 1 bis 2 μ m,

die Dicke der Plättchen liegt bei etwa 1nm. Je nach Typ und Aktivierung hat der Bentonit eine spezifische Oberfläche von 60 bis 800 m²/g. Typische Bentonite werden z.B. in der EP-B-0235893 beschrieben. Im Papierherstellungsprozess wird Bentonit zu der Cellulosesuspension typischerweise in Form einer wässrigen Bentonitlurry zugesetzt. Diese Bentonitlurry kann bis zu 10 Gew.-% Bentonit enthalten. Normalerweise enthalten die Slurries ca. 3 - 5 Gew.-% Bentonit.

[0022] 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 - 1000 m²/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-0041056, EP-A-0185068 und US-A-5176891 beschrieben.

[0023] 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 bei mindestens 50 % kleiner 2 µm.

[0024] Als Carbonate, bevorzugt Calciumcarbonat, kann natürliche Calciumcarbonat (ground calcium carbonate, GCC) oder gefälltes Calciumcarbonat (precipitated calcium carbonate, PCC) eingesetzt werden. GCC wird durch Mahl- und Sichtprozesse unter Einsatz von Mahlhilfsmittel hergestellt. Es besitzt eine Teilchengröße von 40 - 95 % kleiner 2 µm, die spezifische Oberfläche liegt im Bereich von 6 - 13 m²/g. PCC wird durch Einleiten von Kohlendioxid in Calciumhydroxidlösung hergestellt. Die durchschnittliche Teilchengröße liegt im Bereich von 0,03 - 0,6 µm, die spezifische Oberfläche kann stark durch den Wahl der Fällungsbedingungen beeinflusst werden. Sie liegt im Bereich von 6 - 13 m²/g.

[0025] Die anorganische Komponente des Mikropartikelsystems wird dem Papierstoff in einer Menge von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 0,5 Gew.-% zugesetzt.

[0026] Die Stoffdichte der Pulpe beträgt beispielsweise 1 bis 100 g/l, vorzugsweise 4 bis 30 g/l. Die wäßrige Faseraufschlammung wird mindestens einer Scherstufe unterworfen. Sie durchläuft dabei mindestens eine Reinigungs-, Misch- und/oder Pumpstufe. Das Scheren der Pulpe kann beispielsweise in einem Pulper, Sichter oder in einem Refiner erfolgen. Nach der letzten Scherstufe und vor dem Stoffauflauf auf das Sieb dosiert man erfindungsgemäß das Mikropartikelsystem. Besonders bevorzugt ist dabei eine Arbeitsweise, bei der man zuerst das kationische Polymer und anschließend die anorganische Komponente des Mikropartikelsystems zum Papierstoff dosiert, der zuvor geschert wurde. Man kann jedoch auch zunächst die anorganische Komponente des Mikropartikelsystems und danach das kationische Polymere dosieren oder dem Papierstoff beide Komponenten gleichzeitig zugeben. Danach erfolgt die Entwäs-

serung des Papierstoffs ohne weitere Einwirkung von Scherkräften auf einem Sieb unter Blattbildung. Die Papierblätter werden anschließend getrocknet.

[0027] 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.

[0028] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird gegenüber den bekannten Verfahren eine Erhöhung der Retention von Fein- und Füllstoffen sowie von Prozeßchemikalien wie Stärke, Farbstoffen und Naßfestmitteln, und eine Verbesserung der Entwässerungsgeschwindigkeit erzielt, ohne die Formations- und Papiereigenschaften zu verschlechtern. Außerdem erreicht man eine deutliche Verbesserung der Faserrückgewinnung und damit eine Entlastung der Kläranlage.

[0029] Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten nichts anderes hervorgeht.

[0030] Die First Pass Retention (FP-Retention) wurde durch Bestimmung des Verhältnisses des Feststoffgehaltes im Siebwasser zum Feststoffgehalt im Stoffauflauf ermittelt. Die Angabe erfolgt in Prozent.

[0031] Die FPA-Retention (First-Pass-Asche-Retention) wurde analog zur FP-Retention bestimmt, jedoch wurde nur der Ascheanteil berücksichtigt.

30 Beispiel 1

[0032] Ein Papierstoff aus einem holzfreien, gebleichten Zellstoff mit einer Stoffdichte von 7 g/l und einem Füllstoffanteil von 30% Calciumcarbonat wurde auf einer Fourdriniermaschine mit Hybridformer zu einem Papier mit Schreib- und Druckqualität verarbeitet. Folgende Anordnung von Misch- und Schereinrichtungen wurde verwendet: Mischbütte, Verdünnung auf 7 g/l, Mischpumpe, Cleaner, Stoffauflaufpumpe, Screen und Stoffauflauf. Pro Stunde wurden 32 t Papier hergestellt.

[0033] Nach dem Screen (letzte Scherstufe vor dem Stoffauflauf) dosierte man zunächst 270 g/t eines handelsüblichen hochmolekularen, kationischen Polyacrylamids (Polymin PR 8140, mittlere Molmasse Mw 7 Millionen) und danach 2500 g/t Bentonit. Die FP-Retention betrug 81,5%, die FPA-Retention) 60,2%.

Vergleichsbeispiel 1

[0034] Das Beispiel wurde mit den Ausnahmen wiederholt, daß man 410 g/t des kationischen Polyacrylamids vor Screen und Pumpe und 3000 g/t Bentonit nach Screen vor dem Stoffauflauf dosierte. Diese Mengen waren erforderlich, um eine gleich gute Formation wie im Beispiel zu erzielen. Die FP-Retention betrug hierbei 79,9%, die FPA-Retention 59,1%.

[0035] Wie ein Vergleich der Ergebnisse des Beispiels mit den Ergebnissen des Vergleichsbeispiels zeigt, be-

trug die Einsparung an Polymer 30% und die Einsparung an Bentonit 17%. Bei gleich guter Formation konnte bei dem Beispiel gemäß Erfindung eine Verbesserung der Retention erzielt werden. Die Verbesserung bei der Siebentwässerung betrug ca. 10%.

Beispiel 2

[0036] Ein holzhaltiger Papierstoff aus Holzschliff und Zellstoff mit einer Stoffdichte von 7 g/l und einem Füllstoffanteil von 30% einer Mischung aus Clay und Calciumcarbonat (1:1) wurde auf Papiermaschine mit einem Gap-Former zu einem Papier mit LWC-Qualität verarbeitet. Folgende Anordnung von Misch- und Schereinrichtungen wurde verwendet: Mischbütte, Verdünnung, Deculator, Pumpe, Screen, Stoffauflauf. Pro Stunde wurden 30 t Papier hergestellt.

[0037] Nach dem Screen (letzte Scherstufe vor dem Stoffauflauf) dosierte man zunächst 200 g/t eines handelsüblichen hochmolekularen kationischen Polyacrylamids (Polymin KP 2520, mittlere Molmasse Mw 5 Millionen) und danach 1400 g/l Bentonit. Die FP-Retention betrug 69%, die FPA-Retention 40%.

Vergleichsbeispiel 2

[0038] Das Beispiel 2 wurde mit den Ausnahmen wiederholt, dass man 280 g/t des kationischen Polyacrylamids vor der Pumpe und dem Screen und 1400 g/t Bentonit nach dem Screen vor dem Stoffauflauf dosierte. Diese Menge war erforderlich, um eine gleich gute Retention zu erzielen. Die FP-Retention betrug hierbei 69%, die FPA-Retention 40%.

[0039] Wie ein Vergleich der Ergebnisse des Beispiels 2 mit den Ergebnissen des Vergleichsbeispiels 2 zeigt, betrug die Einsparung an Polymer ca. 30%. Obwohl im Beispiel 2 eine geringere Menge an Retentionsmittel als im Vergleichsbeispiel 2 eingesetzt wurde, konnte im Beispiel 2 eine gleich gute Formation und Papiereigenschaften erzielt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Scheren des 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, **dadurch gekennzeichnet, daß** man als kationische Polymere des Mikropartikelsystems kationische Polyacrylamide, Vinylamineinheiten enthaltende Polymere und/oder Polydiallyldimethylammoniumchlorid mit einer mittleren Molmasse Mw von jeweils mindestens 500 000 Dalton und einer Ladungsdichte von jeweils höchstens 4,0 meq./g ein-

setzt, wobei das als Retentionsmittel eingesetzte Mikropartikelsystem frei von Polymeren mit einer Ladungsdichte von mehr als 4 meq./g ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man als kationische Polymere des Mikropartikelsystems kationische Polyacrylamide mit einer mittleren Molmasse Mw von mindestens 5 Millionen Dalton und einer Ladungsdichte von 0,1 bis 3,5 meq./g einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man als kationische Polymere des Mikropartikelsystems Polyvinylamine einsetzt, die durch Hydrolyse von Vinylformamideinheiten enthaltenden Polymeren erhältlich sind, wobei der Hydrolysegrad der Vinylformamideinheiten 20 bis 100 mol-% und die mittlere Molmasse der Polyvinylamine mindestens 2 Millionen Dalton beträgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** das kationische Polymer des Mikropartikelsystems dem Papierstoff in einer Menge von 0,005 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, zugesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das kationische Polymer des Mikropartikelsystems dem Papierstoff in einer Menge von 0,01 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff zugesetzt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** man als anorganische Komponente des Mikropartikelsystems mindestens einen Bentonit, kolloidale Kieselsäure, Silikate und/oder Calciumcarbonat einsetzt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die anorganische Komponente des Mikropartikelsystems dem Papierstoff in einer Menge von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, zugesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die anorganische Komponente des Mikropartikelsystems dem Papierstoff in einer Menge von 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff zugesetzt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** man zuerst das kationische Polymer und danach die anorganische Komponente des Mikropartikelsystems zum Papierstoff dosiert.

Claims

1. A process for the production of paper, board and cardboard by shearing the paper stock, adding a microparticle system comprising a cationic polymer and a finely divided inorganic component to the paper stock after the last shearing stage before the head box, draining the paper stock with sheet formation and drying the sheets, wherein cationic polyacrylamides, polymers comprising vinylamine units and/or polydiallyldimethylammonium chloride having an average molar mass M_w of in each case at least 500 000 Dalton and a charge density of in each case not more than 4.0 meq/g are used as cationic polymers of the microparticle system, the microparticle system used as a retention aid being free of polymers having a charge density of more than 4 meq/g.
2. The process according to claim 1, wherein cationic polyacrylamides having an average molar mass M_w of at least 5 million Dalton and a charge density of from 0.1 to 3.5 meq/g are used as cationic polymers of the microparticle system.
3. The process according to claim 1, wherein polyvinylamines which are obtainable by hydrolysis of polymers comprising vinylformamide units, the degree of hydrolysis of the vinylformamide units being from 20 to 100 mol% and the average molar mass of the polyvinylamines being at least 2 million Dalton, are used as cationic polymers of the microparticle system.
4. The process according to any of claims 1 to 3, wherein the cationic polymer of the microparticle system is added to the paper stock in an amount of from 0.005 to 0.5% by weight, based on dry paper stock.
5. The process according to any of claims 1 to 4, wherein the cationic polymer of the microparticle system is added to the paper stock in an amount of from 0.01 to 0.2% by weight, based on dry paper stock.
6. The process according to any of claims 1 to 5, wherein at least one bentonite, colloidal silica, silicate and/or calcium carbonate is used as the inorganic component of the microparticle system.
7. The process according to any of claims 1 to 6, wherein the inorganic component of the microparticle system is added to the paper stock in an amount of from 0.01 to 1.0% by weight, based on dry paper stock.
8. The process according to any of claims 1 to 7, wherein the inorganic component of the microparticle system is added to the paper stock in an amount of from 0.1 to 0.5% by weight, based on dry paper stock.

9. The process according to any of claims 1 to 8, wherein first the cationic polymer and then the inorganic component of the microparticle system are metered into the paper stock.

Revendications

1. Procédé de fabrication de papier, de bristol et de carton par cisaillement de la pâte à papier, ajout d'un système microparticulaire constitué d'un polymère cationique et d'un composant inorganique finement divisé à la pâte à papier après la dernière étape de cisaillement avant la caisse d'arrivée, déshydratation de la pâte à papier avec formation de feuilles et séchage des feuilles, **caractérisé en ce que** des polyacrylamides cationiques, des polymères contenant des unités vinylamine et/ou du polychlorure de diallyldiméthylammonium ayant chacun une masse molaire moyenne M_w d'au moins 500000 Dalton et une densité de charge d'au plus 4,0 meq/g sont utilisés en tant que polymères cationiques du système microparticulaire, le système microparticulaire utilisé en tant qu'agent de rétention étant exempt de polymères ayant une densité de charge supérieure à 4 meq/g.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** des polyacrylamides cationiques ayant une masse molaire moyenne M_w d'au moins 5 millions Dalton et une densité de charge de 0,1 à 3,5 meq/g sont utilisés en tant que polymères cationiques du système microparticulaire.
3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** des polyvinylamines qui peuvent être obtenues par hydrolyse de polymères contenant des unités vinylformamide, le degré d'hydrolyse des unités vinylformamide étant de 20 à 100 % en moles et la masse molaire moyenne des polyvinylamines étant d'au moins 2 millions Dalton, sont utilisées en tant que polymères cationiques du système microparticulaire.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le polymère cationique du système microparticulaire est ajouté à la pâte à papier en une quantité de 0,005 à 0,5 % en poids, par rapport à la pâte à papier sèche.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le polymère cationique du système microparticulaire est ajouté à la pâte à papier en une quantité de 0,01 à 0,2 % en poids, par rapport à la pâte à papier sèche.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'**au moins une bentonite,

une silice colloïdale, des silicates et/ou du carbonate de calcium sont utilisés en tant que composant inorganique du système microparticulaire.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le composant inorganique du système microparticulaire est ajouté à la pâte à papier en une quantité de 0,01 à 1,0 % en poids, par rapport à la pâte à papier sèche. 5
10
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le composant inorganique du système microparticulaire est ajouté à la pâte à papier en une quantité de 0,1 à 0,5 % en poids, par rapport à la pâte à papier sèche. 15
20
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** tout d'abord le polymère cationique, puis le composant inorganique du système microparticulaire sont ajoutés à la pâte à papier. 20
25
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] [0018]
- EP 0608986 A [0009]
- US 5393381 A [0009] [0018]
- WO 9966130 A [0009] [0018]
- WO 9963159 A [0009] [0018]
- WO 0134910 A [0010]
- US 6103065 A [0011] [0018]
- EP 0235893 B [0021]
- EP 0041056 A [0022]
- EP 0185068 A [0022]
- US 5176891 A [0022]