



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 20 014 T2** 2005.09.15

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 086 276 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 20 014.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FR99/01277**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 923 646.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/066130**

(86) PCT-Anmeldetag: **01.06.1999**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **23.12.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.03.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **08.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.09.2005**

(51) Int Cl.⁷: **D21H 23/76**

D21H 23/14, D21H 21/10

(30) Unionspriorität:

9807545

12.06.1998

FR

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, DE, FI, FR, GB, IT, SE

(73) Patentinhaber:

S.N.F. S.A., Saint-Etienne, FR

(72) Erfinder:

HUND, Rene, F-42390 Villars, FR; JEHN-RENDU, Christian, 42028 Saint Etienne Cedex 01, FR

(74) Vertreter:

Maiwald Patentanwalts GmbH, 80335 München

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PAPIER UND PAPPE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft den technischen Bereich der Papierherstellung und die in diesem Zusammenhang verwendeten Polymere.

[0002] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier oder Karton mit verbesserter Retention.

[0003] Bei der Herstellung von Papier, Karton oder Ähnlichem werden bekanntlich dem Brei Retentionsmittel zugefügt, deren Funktion darin besteht, ein Höchstmaß an Feinanteilen und Füllstoffen im Bogen zurückzubehalten. Die vorteilhaften Auswirkungen, die sich aus der Verwendung eines Retentionsmittels ergeben, sind im Wesentlichen:

- die Steigerung der Produktion und die Verminderung der Fabrikationskosten: Energieeinsparungen, regelmäßigerer Betrieb der Maschine, höherer Ertrag an Fasern, Feinanteilen, Füllstoffen und anionischen Veredelungsprodukten, geringerer Säuregehalt im Kreislauf verbunden mit einer verringerten Verwendung von Aluminiumsulfat und daher Verringerung der Korrosionsprobleme;
- die Qualitätsverbesserung: bessere Bildung und bessere Festigkeit; Verbesserung des Feuchtigkeitsgehalts des Bogens, der Lichtundurchsichtigkeit, der Glätte, der Absorptionskraft und Verminderung der Porosität des Papiers.

[0004] Schon seit langer Zeit wird bereitgestellt, dem Brei Bentonit zuzufügen, welcher eventuell anderen mineralischen Produkten hinzugefügt werden kann, wie z. B. Aluminiumsulfaten, sogar synthetischen Polymeren, insbesondere Polyethylenimin (siehe z. B. die Dokumente DE-A-2 262 906 und US-A-2 368 635).

[0005] Im Dokument US-A-3 052 595 wurde vorgeschlagen, Bentonit mit einem Polyacrylamid mit essentiellen linearen Eigenschaften zu verbinden. Dieses Verfahren konkurriert mit Systemen, die einfacher aufzuwenden und ebenso leistungsfähig sind. Außerdem bleibt die Retentionskraft selbst mit heutigen linearen Polyacrylamiden noch unzureichend.

[0006] Im Dokument EP-A-0 017 353 wurde vorgeschlagen, für die Retention von wenig befüllten Breien (höchstens 5 % an Füllstoffen) dem Bentonit ein lineares, nicht-ionisches oder schwach anionisches Copolyacrylamid zuzufügen. Dieses Verfahren hat sich kaum weiter entwickelt, da diese Polymere relativ schwach leistungsfähig bezüglich der Retention sind, insbesondere von befüllten Breien, zweifellos aufgrund eines unzureichenden synergistischen Effekts zwischen diesen Copolymeren und dem Bentonit, welches eine geringe Veranlagung zum Wiederkoagulieren hat.

[0007] Im Stand der Technik sind ebenfalls Systeme von Retentionsmitteln für die Herstellung eines Bogens Papier, Karton oder Ähnlichem bekannt, die aus einer Kombination von zwei Retentionsmitteln, üblicherweise einem Haupt- und einem sekundären Retentionsmittel, bestehen. Es handelt sich also um ein sog. „duales“ System.

[0008] Im Patent US-A-4,753,710 wird folglich die Verwendung eines linearen Acrylpolymeres mit hohem Molekulargewicht als Hauptretentionsmittel empfohlen, welches zur Fasermasse hinzugefügt wird, danach ein Abscheren insbesondere in der Mischpumpe oder „fan pump“, danach die Zugabe von Bentonit (welches einen Quellton darstellt) als sekundäres Retentionsmittel. Dieses Dokument schlägt weder vor, noch beschreibt es das Abscheren des Polymers selbst vor der Einleitung in die auszuflockende Suspension.

[0009] Im Stand der Technik sind weiterhin vernetzte Retentionsmittel bekannt, wie z. B. im Patent EP 0 202 780 hauptsächlich für die Aufbereitung von Wasser und zweitrangig für das Papier beschrieben. Es soll angemerkt werden, dass es ein vernetztes Produkt verwendet, welches der auszuflockenden Suspension zugefügt wird, wobei die Flockfasern anschließend während des Herstellungsprozesses des Papiers abgesichert werden, d. h. in den Papierbrei abgesichert, und zur gleichen Zeit wie dieser. Die Flockfasern werden dann in kleinere und gegenüber der Abscherung resistente, d. h. robustere Flockfasern umgewandelt. Dieses Dokument schlägt weder vor, noch beschreibt es eine Abscherung des Polymers selbst vor seiner Einleitung in die auszuflockende Suspension.

[0010] Gemäß früherer Techniken bezüglich der Papieranwendungen werden folglich zwischen dem Flockungsmittel und der Fasermasse des Breis Flockfasern einer ausreichend großen Abmessung gebildet, die anschließend abgesichert werden, um solche Flockfasern zu bilden, die in den zitierten Dokumenten als kleiner und robuster beschrieben werden.

[0011] In Dokument EP-A-0 235 893 wird vorgeschlagen, essentiell lineare, kationische Polyacrylamide mit einem Molekulargewicht über 1 Million, von 30 Millionen und mehr, zu verwenden. Man erhält dadurch eine sicherlich befriedigende Retentionswirkung, die jedoch in der Papieranwendung als unzulänglich beurteilt werden muss, da die Verwendung von Bentonit Schwierigkeiten bei der Wasseraufbereitung mit sich bringt, weshalb die Anwender dieses System nur im Fall von signifikanten Vorteilen wählen.

[0012] Das bereits oben zitierte Patent US-A-4,753,710 (kommerzielles Produkt „HYDROCOL“ (TM)^(TM)) beschreibt ebenfalls die Zugabe eines kationischen Polymers als Hauptretentionsmittel, anschließend einen Schritt starker Abscherung, anschließend eine Zugabe von Bentonit als sekundäres Retentionsmittel. Seine Nachteile bestehen in der Notwendigkeit, den Zeitpunkt der Zugabe zu optimieren, was angesichts der Gesamtheit der früheren Forschungen auf diesem Gebiet keine besondere Schwierigkeit darstellt, jedoch eine Einschränkung für den Anwender der Papierindustrie darstellt, sowie ein Risiko der Überdosierung des Polymers, was notwendig zum Beheben der unkontrollierten oder zu starken Degradation der Flockfasern durch das vorgeschriebene Abscheren ist.

[0013] In den Aufzeichnungen, die im Rahmen des Kollegs in Seattle vom 11.–13. Oktober 1989 präsentiert und unter dem Titel „Superkoagulation in the control of wet end chemistry by synthetic polymer and activated bentonite“ publiziert wurden, beschrieb R. Kajasvirta den Mechanismus der Superkoagulation von aktiviertem Bentonit in Gegenwart eines kationischen Copolyacrylamids, ohne dessen genaue Natur zu präzisieren. Dieses Verfahren weist dieselben Nachteile auf wie die zuvor beschriebenen.

[0014] Das europäische Patent EP 0 201 237 beschreibt ein Flockungsverfahren, bei dem ein polymeres Material zur Bildung einer wässrigen Zusammensetzung in Wasser gegeben und zur Ausflockung von Feststoffen in einer wässrigen Suspension verwendet wird, wobei besagtes Polymer aus einem Polymer mit hohem Molekulargewicht besteht, welches einem Abscheren unterzogen wird, wobei dieses Abscheren vor oder während der Ausflockung durchgeführt wird und das Polymer verschiedene strukturelle Eigenschaften aufweisen muss, die in diesem Patent angegeben sind.

[0015] Gemäß diesem Dokument ist das Polymer ein Polymer mit hohem Molekulargewicht, welches aus wasserlöslichen Monomeren oder aus einer Mischung solcher Monomere gebildet wird, und das Polymer wird dem Abscheren unterzogen. Das in diesem Patent beschriebene Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass das Abscheren vor oder während der Ausflockung durchgeführt werden kann. Das Patent EP 0 201 237 besagt außerdem, dass das verwendete Polymer ein vernetztes und in Wasser quellendes Polymer beinhaltet, welches bis zu einer Strukturviskosität von mindestens 4 dl/g abgesichert werden kann. Es wird außerdem darauf hingewiesen, dass die wässrige Zusammensetzung, welche das Polymermaterial enthält, eine stabile und homogene Zusammensetzung sein kann, wodurch das Abscheren eine Erhöhung der Strukturviskosität von mindestens 1 dl/g verursacht.

[0016] Mit „stabil und homogen“ bezeichnet dieses Dokument eine Polymerzusammensetzung, welche stabil ist, wenn sich das Polymer in vollständigem Gleichgewicht mit dem Wasser befindet, d. h. dass es seinen höchsten Grad an Auflösung oder Quellen erreicht hat. Die Zusammensetzung ist außerdem in diesem Sinne homogen, dass das Polymer in der gesamten Zusammensetzung gleichmäßig verteilt bleibt, ohne im Laufe einiger Tage zur Präzipitation zu neigen.

[0017] Dieses Dokument beschreibt insbesondere zahlreiche Anwendungen für die Wasseraufbereitung, welche offensichtlich die wichtigste bezweckte Hauptanwendung darstellt, sowie für die Verarbeitung von Kohlen-erz.

[0018] Dieses Patent erwähnt ebenfalls in kurzen Worten und ohne das Anführen eines Ausführungsbeispiels oder präziser Angaben zur Umsetzung eine Anwendung in der Herstellung von Papier oder von Karton; es wird lediglich darauf hingewiesen, dass das Polymer in einer Vorstufe der Umlaufstrecke des Breis (Fasermasse) mit einem Abscheren entlang der Fließlinie der Suspension beim Drainageschritt oder einem anderen Schritt der Wasserentfernung zugegeben werden kann. Das Patent besagt, dass das Abscheren durch das Pumpen erfolgt, also durch die „fan pump“ oder die wirksam in einer Reihe auf den Papiermaschinen gelegene Mischpumpe.

[0019] Für die anderen Anwendungen, und insbesondere die Wasseraufbereitung besagt das Dokument außerdem, dass das Abscheren auf der Produktionslinie durchgeführt werden kann, wenn sich die auszuflockende Suspension einer Zentrifuge, einem Pressfilter, oder einer Bandenpresse oder einer anderen Faser der Entfernung von Wasser nähert. Es wird außerdem angemerkt, dass das Abscheren während einer Phase der Ent-

fernung von Wasser angewandt werden kann, welche unter einem gewissen Abscheren durchgeführt wird, vorzugsweise in einer Zentrifuge oder auch in einem Pressfilter oder in einer Bandenpresse.

[0020] Dieses Dokument lehrt also nur ein Abscheren der Flockfasern in der Mischpumpe oder „fan pump“ für die Papieranwendung. Es lehrt des weiteren, dass sich sehr schwache Abscherungsraten für andere Anwendungen eignen können, da die Pressfilter und die Bandenpressen eine sehr schwache Abscherung induzieren sowie man das Abscheren der inversen Polymer-Emulsion („invertierte“ Lösung in Wasser) oder der Lösung durchführt, welche vor dem Einspritzen in den Brei durch Wiederauflösen in Wasser desjenigen Pulvers erhalten wird, welches durch Trocknen der inversen Synthese-Emulsion in einer Konzentration der Größenordnung zwischen 3–5 und 10–15 g an Füllmasse (d. h. das Polymer)/Liter Polymer-Emulsion erhalten wird, vorzugsweise von 5 bis 10 g/l bei 10.000 Umdrehungen/Minute entweder in einem Mixer oder Haushaltsmischer im Wesentlichen mit derselben Größenordnung an Drehgeschwindigkeit während einer Dauer zwischen 15–30 Sekunden und 2–5 Minuten, und man erzielt durch das Abscheren der inversen, in Wasser „invertierten“ Emulsion oder der Lösung des Trockenpulvers der Synthese-Emulsion vor dem Einspritzen in den Brei einen Ionenwiedergewinn IR von 40 bis 50 % oder bis zu mindestens 60 oder 70 % und sogar darüber, bis zu Werten über oder deutlich über 100 %, wobei

$$\text{Ionenwiedergewinn IR} = (X - Y)/Y \times 100$$

mit

X Ionizität nach dem Abscheren in meq/g

Y Ionizität vor dem Abscheren in meq/g.

[0021] Die Erfindung behebt die oben vorgebrachten Nachteile.

[0022] Sie bezweckt ein perfektioniertes Verfahren besagter Art, welches Maßnahmen beinhaltet, die darin bestehen, der auszuflockenden Suspension oder Fasermasse oder dem Papierbrei

- a) ein (Co)polyacrylamid als Hauptretentionsmittel zuzugeben, welches vernetzt ist und in Form einer inversen oder Wasser-in-Öl-Emulsion hergestellt wird, wobei diese inverse (und in Wasser „invertierte“) Emulsion, oder auch das aus dieser inversen und in Wasser wiedergelösten Emulsion erhaltene Trockenpulver, selbst vor der Einleitung oder dem Einspritzen in die Fasermasse abgeschert wird, sowie
- b) ein sekundäres Retentionsmittel („dual“ genanntes System der „mikropartikulären“ Art),
- c) ohne einen Schritt starken Abscherens des Breis zwischen den Zugaben a) und b) oder mit einem „fakultativen“ Abscheren (wie unten definiert) des Breis zwischen den Zugaben a) und b).

[0023] Das sekundäre Retentionsmittel ist Bentonit, und es wird sich diesbezüglich auf das oben genannte Patent US-A-4,753,710 bezogen, welches man vorteilhaft durch ein Kaolin wird ersetzen können, vorzugsweise mit einem Polyelektrolyten vorbehandelt, gemäß der Lehre des Patents FR 95 13 051, welches im Namen des Anmelders eingereicht wurde; und der Fachmann wird sich nützlicherweise hierauf für die Details der Umsetzung, der üblichen Zusätze etc. beziehen.

[0024] Die Zugabe des Polymers und die des Bentonits sind erfindungsgemäß durch keinen obligatorischen starken Abscherungsschritt des Breis voneinander getrennt, wie z. B. auf der Stufe der „fan pump“ genannten Mischpumpe, im Gegensatz zur Lehre des Patents US-A-4,753,710 und im Gegensatz zu einem sehr umfangreichen Stand der Technik, der den Zeitpunkt der Zugabe des Retentionsmittels im Verhältnis zu den Abscherungsschritten auf der Maschine behandelt, insbesondere US-A-3,052,595, Unbehend, TAPPI Vol. 59, N° 10, Oktober 1976, Luner, 1984 papermakers Conference oder Tappi, april 1984, pp 95–99, Sharpe, Merck and Co. Inc, Rahway, NJ, USA, um 1980, Chapter 5 „polyelectrolyte retention aids“, Britt, Tappi Vol. 56, Oktober 1973, p 46 ff. und Waech, Tappi, März 1983, pp 137, und das US-A-4,388,150 (Eka Nobel). Erfindungsgemäß wird es sogar bevorzugt, dass keine zwischengefügte Abscherung des Breis zwischen den beiden Zugaben besteht.

[0025] Dieses erfindungsgemäße Verfahren erlaubt, eine deutlich verbesserte Retention von Feinanteilen und Füllstoffen und ohne inversen Effekt zu erhalten. Man verbessert ebenso die Abtropfeigenschaften, was ein zusätzliches Merkmal dieser Perfektionierung darstellt, und was angesichts der Verbesserung der Retention unerwartet ist, und man erhält eine hervorragende Bildung aufrecht, was ebenfalls überraschend ist.

[0026] Das vernetzte Polyacrylamid (oder allgemeiner das vernetzte (Co)polymer) wird in die Suspension oder den auszuflockenden Brei gegeben, und zwar in Form der aus der Synthese hervorgegangenen inversen

Wasser-in-Öl-Emulsion, und selbst in Wasser „invertiert“, oder in Form einer Lösung in Wasser, mit ungefähr 5 g des Polymers/Liter, des durch das Trocknen der inversen Wasser-in-Öl-Emulsion der Synthese erhaltenen Pulvers, wobei besagte Emulsion oder auch besagte Lösung vor der Einleitung in den Brei oder die auszuflockende Suspension abgesichert wird, wobei die Dosierung für die Einleitung auf 0,03 bis ein Gewichts-Promille (0,03 bis 1 ‰, d. h. 30 bis 1.000 g/t) der Füllmasse (Polymer) im Verhältnis zum Trockengewicht der Fasersuspension festgelegt wird, vorzugsweise von 0,15 bis 0,5 Promille, d. h. 150 bis 500 g/t.

[0027] Wenn die aus der Polymersynthese hervorgegangene Emulsion direkt verwendet wird, wie dem Fachmann bekannt ist, wird diese Wasser-in-Öl-Emulsion des Polymers in Wasser verdünnt, um einen Polymergehalt der Größenordnung von 5 bis 10 g/l zu erhalten, vorzugsweise im Bereich von 5 g/l, und wird anschließend durch diese Verdünnung „invertiert“, um eine Lösung zu bilden, welche erfindungsgemäß vor ihrer Einleitung in den Brei abgesichert wird.

[0028] Erfindungsgemäß wird die Verwendung der „invertierten“ abgesicherten Emulsion bevorzugt, aber das unten genannte Beispiel 3 zeigt, dass die Ergebnisse der abgesicherten Lösung des durch Trocknen der Emulsion erhaltenen Pulvers gleichwertig sind.

[0029] Gemäß der früheren Techniken bezüglich der Papieranwendungen werden zwischen dem Flockungs- oder Retentionsmittel und der Fasermasse des Breis Flockfasern einer ausreichend großen Abmessung gebildet, welche anschließend abgesichert werden, um Flockfasern zu bilden, die in den zitierten Dokumenten als kleiner und robuster bezeichnet werden.

[0030] Außerdem erfordern Systeme vom Stand der Technik von der Art des dualen Systems die Anwendung eines starken Abscherens zwischen der Zugabe des kationischen Polymers und der Zugabe des sekundären Retentionsmittels, dem Bentonit oder einem Kaolin. Solche Systeme können als „mikropartikulär“ bezeichnet werden.

[0031] Die „dualen“ Systeme vom Stand der Technik bestanden im Wesentlichen aus linearen Polymeren mit einem Bentonitzusatz oder aus einem verzweigten oder einem Stärkepolyacrylamid mit dem Zusatz kolloidaler Kieselerde, wobei letzterer Bestandteil äußerst kostspielig ist.

[0032] Man kennt eine Verbesserung dieser Verfahren, im Patent FR 95 13 051 im Namen des Anmelders beschrieben, welche ein duales System auf der Grundlage eines Polymers von der Art linearer oder verzweigter Polyacrylamide und von Kaolin betrifft, wobei das Kaolin ein nicht quellender Ton ist, welcher nicht die Nachteile des Bentonits aufweist, und wobei Kaolin in bevorzugter Weise der Durchführung vorbehandelt wird.

[0033] Im Gegensatz dazu wird gemäß der vorliegenden Erfindung ein Hauptretentionsmittel verwendet, welches vernetzt ist und vor seiner Einleitung in den Brei abgesichert wird, vorzugsweise in inverser Wasser-in-Öl-Emulsion, und welches unmittelbar zu Mikrofloccen führt, ohne das Abscheren größerer Flockfasern zu erfordern, und die Fasermasse betreffend.

[0034] Gemäß der Erfindung, und ohne auf eine beliebige Lehre beschränkt sein zu wollen, geht der Anmelder allerdings davon aus, dass sich infolge des starken Abscherens, welches sich auf das Polymer selbst vor seinem Einspritzen in die Fasermasse des Breis vollzieht, unmittelbar eine Mikroausflockung vollzieht, was daher ein anderer (und unerwarteter) Vorgang der Größenreduktion großer Flockfasern (und die Fasermasse betreffend) in kleinere und robustere Flockfasern darstellt, und welcher zu nicht vorhergesehenen Verbesserungen der Eigenschaften des Papier- oder Kartonbogens führt.

[0035] Diese Wahl der vernetzten Form, in inverser, vor der Einleitung in die Fasermasse abgesicherter Emulsion (oder in Lösung des Trockenpulvers der Emulsion), in Verbindung mit dem nachträglichen Zusatz eines sekundären Retentionsmittels, aber ohne das zwischengefügte Abscheren des Breis, erlaubt in der Papieranwendung für die Retention von Füllstoffen und Feinanteilen das Erreichen eines bis jetzt unerreichten Leistungsniveaus.

[0036] Die für die Herstellung des (Co)polymers verwendeten Monomere können nicht-ionisch sein, aber im Allgemeinen ist mindestens ein Teil der für die Bildung der Polymere verwendeten Monomere ionisch. Die Monomere sind üblicherweise ungesättigte Monoethylenmonomere, manchmal Allylmonomere, aber im Allgemeinen Vinylmonomere. Es handelt sich in der Regel um Acryl- oder Methacrylmonomere.

[0037] Geeignete nicht-ionische Monomere sind Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylmethylacetamid oder

Formamid, Vinylacetat, Vinylpyrrolidin, Methylmethacrylat oder andere Acrylester, oder andere ungesättigte Ethylester, oder auch andere wasserunlösliche Vinylmonomere wie Styrol oder Acrylnitril.

[0038] Geeignete anionische Monomere sind z. B. Natriumacrylat, Natriummethacrylat, Natriumitaconat, 2-Acrylamido-2-Methylpropansulfonat (AMPS), Sulfopropylacrylate oder Sulfopropylmethacrylate oder andere wasserlösliche Formen dieser polymerisierbaren Schwefel- oder Kohlensäuren. Es kann ein Natriumvinylsulfonat oder ein Allylsulfonat oder ein Schwefel-methyliertes Acrylamid verwendet werden.

[0039] Geeignete kationische Monomere sind Dialkylaminoalkylacrylate und -methacrylate, insbesondere Dialkylaminoethylacrylat, sowie ihren sauren Salze oder ihre Quaternärprodukte, und außerdem Dialkylaminoalkylalkylacrylamide oder -methacrylamide, sowie ihre sauren Salze und ihre Quaternisationsprodukte, z. B. Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid und Mannich-Produkte wie die quaternisierten Dialkylaminomethylacrylamide. Die in Frage kommenden Alkylgruppen sind im Allgemeinen C₁-C₄-Alkylgruppen.

[0040] Die Monomere können hydrophobe Gruppen enthalten, wie z. B. im Patent EP 0 172 723 beschrieben, und in einigen Fällen werden Allylethermonomere bevorzugt.

[0041] Der Einfachheit halber wird hier der Ausdruck „(Co)polyacrylamid“ verwendet, um die Gesamtheit der Kombinationen dieser Monomere zu bezeichnen, die dem Fachmann wohl bekannt sind.

[0042] Vorteilhafterweise ist das vernetzte (Co)polyacrylamid in der Praxis ein kationisches Copolymer aus Acrylamid und aus einem kationischen, nicht gesättigten Ethylenmonomer, welches aus der Gruppe ausgewählt ist, die Dimethylaminoethylacrylat (ADAME), Dimethylaminoethylmethacrylat (MADAME), die durch verschiedene Säuren und Quaternisierungsmittel quaternisiert oder salzbildend gemacht sind, Benzylchlorid, Methylchlorid, Alkyl- oder Arylchlorid, Dimethylsulfat, Dimethyldiallylammoniumchlorid (DADMAC), Acrylamidpropyltrimethylammoniumchlorid (APTAC) und Methacrylamidpropyltrimethylammoniumchlorid (MAPTAC) enthält.

[0043] Der Fachmann kennt genauestens die Syntheseverfahren eines (Co)polymers in inverser Emulsion. Diesbezüglich wird sich auf oben genannte Patente bezogen.

[0044] Ebenso bekannt ist, dass dieses (Co)polymer durch ein Retikulationsmittel vernetzt wird, welches aus einer Mischung aus mindestens zwei reaktiven Zusammenschlüssen besteht, welche aus der Gruppe der Doppelbindungen, der Aldehydbindungen oder der Epoxybindungen gewählt werden. Diese Mischungen sind allgemein bekannt und sind z. B. im Dokument EP-A-0 374 458 beschrieben (siehe auch das Dokument FR-A-2 589 145 des Anmelders).

[0045] Wie bereits bekannt, ist ein vernetztes Polymer ein Polymer, welches an seiner Kette Zweige, Gruppierungen oder Verästelungen aufweist, welche global dreidimensional angeordnet sind, um zu praktisch unlöslichen Produkten mit unendlichem Molekulargewicht zu führen; solche vernetzten Polymere mit hohem Molekulargewicht sind als Flockungsmittel wohlbekannt, wie z. B. im Patent EP 0 202 780 oder in EP 0 201 237 mit gleicher Lehre beschrieben.

[0046] Die Vernetzung kann während oder nach der Polymerisation durchgeführt werden, z. B. durch die Reaktion zweier löslicher Polymere, welche Gegenionen darstellen, oder durch die Reaktion auf Formaldehyd oder einer polyvalenten Metallverbindung. Häufig wird die Vernetzung während der Polymerisation durch die Zugabe eines Vernetzungsmittels durchgeführt, und diese Lösung wird erfindungsgemäß deutlich bevorzugt. Diese Polymerisationsverfahren mit Vernetzung sind bekannt.

[0047] Die Vernetzungsmittel, die beigemischt werden können, umfassen ionische Vernetzungsmittel wie polyvalente Metallsalze, Formaldehyd, Glyoxal, oder auch vorzugsweise kovalente Vernetzungsmittel, die mit den Monomeren copolymerisieren, vorzugsweise ungesättigte Diethylenmonomere (wie die Familie der Diacrylatester wie die Polyethylenglykol PEG Diacrylate) oder Polyethylenmonomere von der Art, wie sie klassischerweise für die Vernetzung von wasserlöslichen Polymeren verwendet werden, und insbesondere Methylenbisacrylamid (MBA) oder auch ein beliebiges anderes bekanntes Acrylvernetzungsmittel.

[0048] Praktisch ist das Vernetzungsmittel Methylenbisacrylamid (MBA), welches in fünf bis zweihundert (5–200) Mol pro Millionen Mol des Monomers zugefügt wird, vorzugsweise 5 bis 100, vorzugsweise 5 bis 50, vorzugsweise 10 oder 20.

[0049] Vorteilhafterweise beträgt die Menge des eingeführten vernetzten Polyacrylamids zwischen 0,03 Promille und ein Promille (0,03 ‰ und 1 ‰), d. h. zwischen dreißig und tausend Gramm aktiven Polymers/Tonne Trockensubstanz (30 und 1000 g/t), vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,5 Promille (‰) der Menge der Trockensubstanz, d. h. von 150 bis 500 g/t; es wurde beobachtet, dass man keine signifikante Retention erhält, wenn die Menge weniger als 0,03 ‰ beträgt; ebenso wird keine proportionale Verbesserung beobachtet, wenn diese Menge 1 ‰ übersteigt; jedoch wird im Gegensatz zu linearen kationischen Polyacrylamiden, wie in den Dokumenten EP-A-0 017 353 und EP 0 235 893 beschrieben und in der Eingangsformel angestrebt, kein inverser Zerstreuungseffekt beobachtet, der durch Rezirkulation in den geschlossenen Kreisläufen vom Überschuss des nicht auf dem Bogen zurückgehaltenen Polymers entsteht.

[0050] Wie bereits erwähnt, ist es wichtig, dass das vernetzte Polymer („cross-linked“) in Form einer inversen Emulsion bereitet wird, um die Verbesserung der Erfindung zu verwirklichen.

[0051] Dieses Vorgehen wurde im oben genannten Patent 574 335 verurteilt, wo darauf hingewiesen wurde, dass bei der Verwendung eines verzweigten Polymers in Emulsion das unentbehrliche Vorhandensein oberflächenaktiver Mittel in diesen Emulsionen bei der Papierherstellung die Schaumbildung begünstigt, sowie das Auftreten von Disparitäten der physikalischen Eigenschaften des fertigen Papiers (Änderung der Absorption an Stellen, wo ein Teil der Ölphase der Emulsion auf dem Bogen zurückgeblieben ist).

[0052] Es war daher nicht naheliegend, für eine Papieranwendung die inversen Wasser-in-Öl-Emulsionen in Betracht zu ziehen, deren Ölgehalt selbstverständlich erhöht ist.

[0053] In einer zum Zeitpunkt der Einreichung der vorliegenden Anmeldung nicht publizierten französischen Patentanmeldung wird außerdem präzisiert, dass es wichtig ist, im Bereich der verzweigten Polymere zu bleiben und nicht in den Bereich der vernetzten Polymere zu wechseln, und es wird außerdem darauf hingewiesen, dass die vernetzten Emulsionen nicht dafür bekannt sind, dem Papier einen besonderen Vorteil zu verschaffen.

[0054] In einer anderen zum Zeitpunkt der Einreichung der vorliegenden Anmeldung nicht publizierten französischen Patentanmeldung verwendet man im Gegensatz dazu ein vernetztes Polymer in inverser Emulsion oder in Lösung, welches vor der Einleitung abgesichert wird, jedoch als einziges Retentionsmittel.

[0055] Bentonit, auch „smektischer Quellton“ genannt, aus der Familie der Montmorillonite, wird hier aufgrund seiner allgemeinen Bekanntheit nicht im Detail beschrieben; diese Verbindungen, bestehend aus Mikrokristalliten, beinhalten auf ihrer Oberfläche Orte mit starker Kationenaustauschkapazität, die geeignet sind, Wasser zu binden (siehe z. B. Dokument US-A-4 305 781, welches dem oben genannten Dokument EP-A-0 017 353 entspricht, sowie FR-A-2 283 102). Für die unten genannten Beispiele wurde ein kommerzielles Bentonit CPB1 einer Dichte von 900 kg/m³, einer Quellkapazität von 40 ml/g, einer Kationenaustauschkapazität von 85 meq/100 g im trockenen Zustand und einer mittleren Größe von < 75 Mikron verwendet. Die Verwendung dieses Bentonits ist nicht einschränkend. Wie oben erläutert, kann ebenfalls ein Kaolin als sekundäres Retentionsmittel verwendet werden.

[0056] Vorzugsweise wird ein Bentonit mit halbem Natriumgehalt verwendet, welcher direkt aufwärts des Stoffaufaufkastens zu 0,1 bis 0,5 Prozent (0,1 bis 0,5 %) des Trockengewichts der Fasersuspension eingeführt wird.

[0057] Als Füllstoffe („filler“) können Kaoline, GCC oder zermahlenes CaCO₃, präzipitiertes CaCO₃ oder PCC oder ähnliches verwendet werden.

[0058] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird also ein vernetztes Retentionsmittel verwendet, welches in Form einer inversen Emulsion zubereitet wird, und welches entweder direkt in der Form der Syntheseemulsion (wie oben beschrieben „invertiert“) verwendet wird, oder aus der Lösung des durch Trocknen besagter Emulsion gewonnenen Pulvers, wobei die Emulsion oder die Lösung vor ihrem Einleiten oder dem Zufügen in den auszuflockenden Brei abgesichert wird, was unmittelbar zu Mikroflocken führt, ohne das Abscheren größerer Flockfasern einzubeziehen, und was die Fasermasse betrifft.

[0059] Ohne auf eine beliebige Lehre beschränkt sein zu wollen, geht der Anmelder allerdings davon aus, dass während der starken Abscherung, die auf das Polymer selbst vor seinem Einspritzen in die Fasermasse des Breis ausgeübt wird, unmittelbar eine Mikroausflockung stattfindet, was daher ein anderer Vorgang als die Verminderung der Größe großer Flockfasern (und die Fasermasse betreffend) in kleinere und robustere Flock-

fasern ist, und was zu nicht vorhergesehenen Verbesserungen der Eigenschaften des Bogens Papier oder Karton führt.

[0060] Man wird feststellen, dass im Gegensatz zur Lehre des Patents US-A-4,753,710 („HYDROCOL“ (TM)) eine Abscherung in den in diesem Dokument beschriebenen Leitungsbedingungen (d.h. eine Abscherung des Breis) in keinsten Weise zu den Ergebnissen der Erfindung führt.

[0061] Zum Beispiel führt ein Abscheren des Breis in einer Pumpe der Art „fan pump“ oder einer Zentrifugpumpe nicht zum erhofften Ergebnis.

[0062] Diesbezüglich wird sich auf die unten angegebenen Beispiele bezogen.

[0063] Im Gegensatz dazu wurde gemäß der Erfindung entdeckt, dass es für die Anwendung bezüglich der Herstellung eines Bogens Papier, Karton oder Ähnlichem unerlässlich war, ein starkes Abscheren vor dem Einspritzen des vernetzten Polymers in den auszuflockenden Papierbrei oder die Fasermasse durchzuführen, und kein zwischengefügtes Abscheren des Breis zwischen dem Einspritzen des Polymers (Hauptretentionsmittel) und dem Einspritzen des Bentonits oder des Kaolins (sekundäres Retentionsmittel des dualen Systems).

[0064] Der Fachmann wird bei der Prüfung der beiden unten angegebenen Beispielreihen A und B verstehen, dass das erfindungsgemäße Verfahren dem Papierhersteller erlaubt, sich vollständig von der Notwendigkeit des „interkalaren“ Abscherens des Breis zu befreien (d.h. des Abscherens des Breis zwischen der Zugabe des Haupt- und des sekundären Retentionsmittels). Ein solches zwischengefügtes Abscheren ist z. B. im System „HYDROCOL“ (TM) obligatorisch, wenn ein Kompromiss zwischen den verschiedenen Eigenschaften des Papiers erzielt werden soll, insbesondere Retention, Abtropfung und Bildung, von denen bekannt ist, dass einige im Stand der Technik antagonistisch wirkten. Eben diese Beispiele zeigen jedoch, dass die Eigenschaften des Papiers nicht bedeutend verschlechtert werden, wenn ein zwischengefügtes Abscheren in die Versuche eingeschaltet wird, welche an einem vor seiner Einleitung in den Brei abgesicherten Produkt vorgenommen werden. Die Erfindung betrifft daher hauptsächlich ein Verfahren ohne zwischengefügtes Abscheren des Breis, aber auch ein Verfahren, welches dieses zwischengefügte Abscheren beinhaltet, sei es festgelegt oder durch die Notwendigkeiten der bestehenden Ausstattungen erzwungen. Die erhaltenen Eigenschaften sind ohne das zwischengefügte Abscheren besser, wenn der Zeitpunkt des Einspritzens des abgesicherten Polymers jedoch vom Papierhersteller aufgrund der bestehenden Ausstattung nicht frei gewählt werden kann, kann der Papierhersteller von der hervorragenden Gesamtheit der durch die Erfindung hervorgerufenen Eigenschaften profitieren, ohne seine Maschine verändern zu müssen. Im Folgenden werden vergleichende Beispiele A/B aufgeführt, welche zeigen, dass man noch vollständig akzeptable Ergebnisse erzielt, wenn man das Abscheren der Fasermasse (d.h. nach der Zugabe des abgesicherten Polymers) in einer Papieranwendung durchführt. Diese Gesamtheit der Möglichkeiten und Feststellungen wird in diesem Dokument als „fakultatives“ Abscheren bezeichnet.

[0065] Gemäß einer Variante der Erfindung, und wie oben beschrieben, kann eine inverse Polymeremulsion (in Wasser „invertierte“) verwendet werden, oder auch das aus der Emulsion durch ein bekanntes Trocknungsverfahren erhaltene Pulver, wie z. B. die Trocknung durch Pulverisierung oder „spray-drying“, Präzipitation im Lösungsmittel oder Agglomeration (PEG) und Zermahlen (siehe diesbezüglich Stand der Technik wie US-A-5,696,228, WO 97/48 755 (USSN 08/668,288), WO 97/48 750, WO 97/48 732, WO 97/34 945, WO 96/10 589, USP 5,346,986, 5,684,107, EP 0 412 388, EP 0 238 050, USP 4,873,299, EP 0 742 231, WO 90/08789 oder EP 0 224 923), welches in Wasser wiedergelöst, abgesichert und anschließend als Emulsion eingesetzt wird.

[0066] Diese Variante der Lösung ist sehr interessant, da sich das getrocknete Produkt gemäß der Erfindung deutlich wie die Emulsion verhält, und diese Variante bietet daher eine Lösung zur Verwendung trockener Produkte mit den Vorteilen einer Emulsion, welche nicht immer durch direkte Polymerisation in wässriger Phase in Gel oder in Lösung hergestellt werden kann. Erfindungsgemäß wird jedoch vorzugsweise die inverse Emulsion (in Wasser zu einer Lösung von 5 bis 10 g/l invertiert) des vernetzten Polymers verwendet, selbstverständlich mit einem dem Einspritzen in den Brei vorangehenden Abscheren.

[0067] Ohne auf eine beliebige Lehre beschränkt sein zu wollen, geht der Anmelder davon aus, dass dies auf der Tatsache beruht, dass die kationische Ladung nicht freigesetzt wird.

[0068] Gemäß der Erfindung können im Labor Abscherungsversuche durchgeführt werden, mit einer Konzentration der Größenordnung von 3–5 bis 10–15 g der Füllmasse (des Polymers)/Liter Polymeremulsion, vor-

zugsweise zwischen 5 und 10 g/l, in einem „Ultra Turrax“ (TM) genannten Material, z. B. bei 10.000 Umdrehungen/Minute oder in einem Haushaltsmischer vom Typ „Moulinex“ (TM), deutlich in der gleichen Größenordnung der Umdrehungsgeschwindigkeit, während einer Dauer umfassend zwischen 15–30 Sekunden und 2–5 Minuten.

[0069] In der Industrie existieren Ausstattungen, welche sich für die Umsetzung der Erfindung eignen, z. B. Hochdruckwälpumpen oder Turbinen, die nicht vom theoretischen Beispiel des Dokuments EP 0 201 237 betroffen sind.

[0070] Der Fachmann weiß selbstverständlich alle möglichen Ausstattungen in Betracht zu ziehen, welche das Ausführen eines starken Abscherens der Polymeremulsion erlauben, welche wie im Folgenden beschrieben auf einen geeigneten Wert verdünnt wird, ohne auf die oben angegebenen Beispiele beschränkt zu sein.

[0071] Für die allgemeinen Ausführungen zur Herstellung eines Papier-, Karton- oder ähnlichen Breis sowie für das Verzeichnis an wohl bekannten Zusätzen, Füllstoffen, etc. kann der Fachmann nützlicherweise auf USP 4,753,710 zurückgreifen.

[0072] Erfindungsgemäß erhält man durch eine dem Fachmann verständliche Optimierung einen Ionenwiedergewinn (IR, wie im Patent EP 0 201 237 definiert) von 40 bis 50 oder bis zu mindestens 60 oder 70 % und sogar darüber, bis zu Werten über oder deutlich über 100. Des weiteren kann das Abscheren dahingehend eingestellt werden, dass zum ersten Mal in dieser Industrie eine Eigenschaft des Papiers im Verhältnis zu einer anderen begünstigt wird, z. B. lässt sich die Retention etwas stärker begünstigen als die Bildung und die Abtropfung, oder umgekehrt, oder verschiedene mögliche Kombinationen hieraus, wie beim Lesen der folgenden Beispiele sichtbar wird.

[0073] Eine normale Dosierung des Mittels ist erfindungsgemäß eine solche, die zu etwa 100 bis 500 g der Füllmasse (Polymer) pro Tonne der zu behandelnden Fasermasse führt. Erfindungsgemäß kann ein Polymer mit einer Strukturviskosität I.V. von nur 1 bis 3 verwendet werden, welche nach der Anwendung des Abscherens vor dem Einspritzen zu einer Strukturviskosität von 3 bis 7 oder sogar 8 ansteigt.

[0074] Außerdem ist das erfindungsgemäß eingesetzte System nicht kostspielig, und es verbindet infolge dessen die Gesamtheit der Vorteile der Systeme linearer oder verzweigter Produkte mit dem Abscheren von Flockfasern und der „dualen“ Systeme aus zwei Retentionsmitteln und ebenso mit dem Abscheren von Flockfasern.

[0075] Das Einspritzen oder das Einleiten des verzweigten Polymers in abgescherter inverser Emulsion (oder in Lösung des wieder aufgelösten Pulvers) gemäß der Erfindung erfolgt in den Papierbrei (oder die auszuflockende Fasermasse), welcher entsprechend der praktischen Erfahrung des Fachmanns mehr oder weniger verdünnt ist, und im Allgemeinen in den verdünnten Papierbrei oder „thin stock“, d.h. ein verdünnter Brei mit ungefähr 1,5 % an Feststoffen wie Zellulosefasern, etwaigen Füllstoffen, verschiedenen in der Papierherstellung üblichen Zusätzen.

[0076] Das zweite Retentionsmittel, oder sekundäres Retentionsmittel, wie Bentonit oder ein vorzugsweise vorbehandeltes Kaolin, wird anschließend und ohne zwischengefügtes Abscheren in besagten Brei gegeben, oder auch mit einem „fakultativen“ zwischengefügten Abscheren, in der Praxis z. B. zwischen 5 und 30 Sekunden, vorzugsweise zwischen etwa 10–20 s, evtl. jedoch bis zu 5 Minuten, nach dem Einleiten in den Polymerbrei in zuvor abgescherter inverser Emulsion (oder in die Lösung des wiedergelösten Pulvers).

[0077] Die folgenden Beispiele illustrieren die Erfindung, ohne jedoch deren Reichweite zu beschränken. Die [Abb. 1](#) und [Abb. 2](#) stellen Histogramme entsprechend den Tabellen (I) und (II) dar.

[0078] Die Abkürzungen haben folgende Bedeutung.

Spalte Versuch	Art des verwendeten Polymerprodukts
%	Dosierung des Retentionsmittels der Spalte Versuch in % des Mittels/Trockenbrei
% Asche	Gew.-% der Asche (Retention der Füllstoffe)
CSF	Abtropfung gemäß der CSF-Norm (Canadian Standard Freeness)
X	bezeichnet eine Messung des „ersten Durchlaufs“

Maßstab der Bildung:

1	Hervorragend	(homogen)
2	Gut	(geschmolzen)
3	Mittelmäßig	(wolkig)
4	Schlecht	(schäumend)
5	Sehr schlecht	(marmoriert)

BEISPIEL 1

Herstellung eines vernetzten Polymers in Form einer inversen Emulsion (PF 455 B)

[0079] In einem Reaktionsgefäß A werden bei Raumtemperatur die Bestandteile der organischen Phase der zu synthetisierenden Emulsion gemischt.

a) – Organische Phase

– 252 g Exxsol D100

– 18 g Span 80

– 4 g Hypermer 2296

b) – In einem Becherglas B wird die wässrige Phase der herzustellenden Emulsion vorbereitet durch das Mischen von:

– 385 g 50 %-igem Acrylamid

– 73 g Ethyltrimethylammoniumacrylchlorid (80 %)

– 268 g Wasser

– 0,5 g 0,25 %-igem Methylenbisacrylamid

– 0,75 ml Natriumbromat à 50 g l⁻¹

– 0,29 ml Versenex à 200 g l⁻¹

[0080] Der Inhalt von B wird ohne Schütteln in A gemischt. Nach dem Mischen der Phasen wird die Emulsion im Mixer während einer Minute abgeschert, um die inverse Emulsion herzustellen. Anschließend wird die Emulsion durch einen Stickstoffhohlraum („bullage d'azote“) entgast, und nach 20 Minuten führt die schrittweise Zugabe des Metabisulfits zur Initiation und dann zur Polymerisation.

[0081] Sobald die Reaktion beendet ist, wird ein „burn out“ durchgeführt (Behandlung mit einem Bisulfit oder Metabisulfit zur Entfernung des restlichen Monomers), um den Gehalt an freiem Monomer zu verringern.

[0082] Anschließend wird die Emulsion mit ihrem inversen Grenzflächen-aktiven Stoff beigement, um danach das Polymer in wässriger Phase freizusetzen. Es ist erforderlich, 2 bis 2,4 % ethoxylierten Alkohols hinzuzufügen. Die Brookfield-Standardviskosität des besagten Polymers liegt bei 1,8 cps (Viskosität bei 0,1 % in einer 1 M Lösung NaCl bei 25°C und sechzig Umdrehungen pro Minute).

[0083] Die Ergebnisse der UL-Viskosität sind folgende:

Tabelle des Beispiels 1:

Versuch	MBA ppm	NaH ₂ PO ₂ ppm (*)	UL Viskosität	RI (1) (%)	RIV (2) (%)	Zustand
EM 140 CT	0	10	4,56	0	0	linear
PF 455 B	10	0	1,80	80	100	vernetzt
“HYDROCOL” (TM) CD3 (TM)	---	---	4,10	0	0	linear

(*) : Natriumhypophosphit, Transfermittel.

(1) : Ionenwiedergewinn RI in %.

(2) : Wiedergewinn der Strukturviskosität RIV in %.

EM140CT: Standardemulsion mit sehr hohem Molekulargewicht und ohne Vernetzungsmittel.

[0084] Es ist festzustellen, dass die linearen Produkte beim Abscheren keinen Ionenwiedergewinn RI mit sich bringen und sich ihre Strukturviskosität IV vermindert (zwei der RIV-Werte sind gleich Null).

[0085] Das vernetzte Produkt führt zu einem starken Ionenwiedergewinn und zu einem sehr starken IV-Wiedergewinn.

Definitionen der Ionenwiedergewinne und der Wiedergewinne der Strukturviskosität:

Ionenwiedergewinn RI = $(X - Y)/X \times 100$

mit

X Ionizität nach dem Abscheren in meq/g.

Y Ionizität vor dem Abscheren in meq/g.

Wiedergewinn der Strukturviskosität RIV = $(V1 - V2)/V2 \times 100$

mit

V1 Strukturviskosität nach dem Abscheren in dl/g

V2 Strukturviskosität vor dem Abscheren in dl/g

[0086] Ein Teil der oben genannten Emulsionen wird Gegenstand einer Studie zur Wirksamkeit der Retention des Abtropfens auf einem automatischen Prüfträger („formette“) des „Centre Technique du Papier“.

Verfahren zum Test der Emulsionen

Verwendeter Brei:

Mischung aus 70 % gebleichtem Kraftpapier	KF
10 % harzigem gebleichtem Kraftpapier	KR
20 % maschinelltem Brei	PM
20 % natürlichem Kalziumcarbonat	

[0087] Verleimung in neutralem Medium mit 2 % einer dimeren Alkylcetenemulsion.

[0088] Der verwendete Brei wird zu einer Konsistenz von 1,5 % verdünnt. Es werden 2,24 g Trockenbrei entnommen, d. h. 149 g des 150 %-igen Breis, und anschließend mit Klarwasser auf 0,4 % verdünnt.

[0089] Das Volumen von 560 ml wird in den Plexiglaszylinder des automatisierten (normalisierten) Prüfträgers („formette“) gegeben, und die Serie wird gemäß zwei Verfahren A und B in Gang gesetzt:

Verfahren A:

(starkes Abscheren des Breis bei 1.500 upm während 50 Sekunden)

- t = 0s Start der Bewegung bei 1.500 upm (starkes Abscheren)
- t = 10s Zugabe des Polymers (erfindungsgemäß im abgescherten Zustand, falls es sich um das vernetzte Produkt handelt)
- t = 60s automatische Reduzierung auf 1.000 upm und, falls nötig, Zugabe des Bentonits.
- t = 75s Ende der Bewegung, Bildung des Bogens mit dem Hohlraum unter dem Tuch, dann Wiedergewinnung des Weißwassers.

Verfahren B:

(einfache Verwirbelung des Breis während 10 Sekunden)

- t = 0s Start der Bewegung festgelegt auf 800 upm (kein starkes Abscheren)
- t = 10s Zugabe des Polymers (erfindungsgemäß im abgescherten Zustand, falls es sich um das vernetzte Produkt handelt).
- t = 20s Zugabe, falls nötig, des Bentonits, weiterhin bei 800 upm.
- t = 30s Ende der Bewegung, Bildung des Blatts mit dem Hohlraum unter dem Tuch, dann Wiedergewinnung des Weißwassers.

[0090] Anschließend werden folgende Maßnahmen durchgeführt:

- Messung des Trübungsgrads des Wassers unter dem Tuch („eaux sous toile“)
- Verdünnung eines Becherglases des dicken Breis mit dem unter dem Tuch gesammelten Wasser für einen neuen Bogen.
- Trocknen des Bogens, genannt erster Durchlauf.
- Beginn einer neuen Serie zum Erzielen des Bogens, genannt zweiter Durchlauf.

[0091] Nach 3 Durchläufen werden die zu testenden Produkte ausgetauscht.

[0092] Anschließend werden die folgenden Analysen durchgeführt:

- Messung der im Wasser unter dem Tuch gelösten Stoffe (Norm TAPPI T 656 cm/83).
- Messung der Blattasche, (Norm TAPPI: T211 om – 93)
- Messung des Trübungsgrads 30' nachdem die Fasern abgelagert sind, um den Zustand der Neutralisation der kolloidalen Stoffe zu bestimmen.
- Messung des Abtropfungsgrades des Breis mit einem Canadian Standard Freeness (CSF; Norm TAPPI T 227 om – 94).

Kommentare zu den Ergebnissen siehe vergleichende Tabelle (I) nachfolgend bezogen auf Beispiel 1

[0093] In Tabelle (I) wurde die Prüfung verschiedener Produkte gemäß der beiden Verfahren A und B durchgeführt;

[0094] Das Beispiel 3 entspricht einem linearen Polymer, der Technik „HYDROCOL“ (TM) des oben genannten USP '710 (lineares Polymer) nahestehend. Die Ergebnisse sind daher nahe dem Versuch 7, welcher der Technik des USP '710 entspricht. Die Versuche 2 und 6 sind ebenfalls vergleichbar (lineares Polymer, aber Abwesenheit von Bentonit).

[0095] Die Prüfung der Versuche 3, 7 und 2, 6 bestätigt, dass das Bentonit interessante Leistungen hervorruft.

[0096] Der Versuch 5 entspricht einer Emulsion aus vernetztem Polymer, welche vor dem Einspritzen in den Brei abgeschert wurde, und welche daher erfindungsgemäß zu einer äußerst vorteilhaften Abtropfleistung führt (CSF Canadian Standard Freeness), bei gleichzeitigem Aufweisen einer hervorragenden Bildung (Wert 1 ge-

gen 2 ist für die anderen Versuche vergleichbar).

[0097] Dies ist vollkommen überraschend, da der Fachmann weiß, dass das Erzielen einer erhöhten Abtropfung mit einer negativ beeinflussten Bildung einhergeht. Im Gegensatz dazu ist gemäß der Erfindung die Bildung nicht beeinflusst.

[0098] Des weiteren ist die Reinheit des Wassers unter dem Tuch deutlich verbessert, siehe sehr schwacher Trübungsgrad von 122 gegen 134–159 („HYDROCOL" (TM)).

[0099] Folglich führt auf überraschende Weise die Verwendung eines vernetzten (anstatt eines linearen) und abgescherten Polymers vor seinem Einspritzen zu einer deutlichen Verbesserung im Vergleich zum System „HYDROCOL" (TM), wodurch der Papierhersteller von der Notwendigkeit befreit wird, den Brei zwischen den beiden Zugaben des Polymers und des Bentonits abzuscheren.

[0100] In den Versuchen 8 bis 13 wurde die Wirkung überprüft, die man bei dem Versuch erhält, auf das Abscheren des Breis zwischen den beiden Zugaben zu verzichten, im Gegensatz zu USP '710. Man sieht, dass es im Zusammenhang mit „HYDROCOL" (TM) wichtig ist, den Brei abzuscheren. Allerdings kann eine sehr starke Ausflockung erzielt werden, wenn man den Brei nicht abschert, aber die Bildung bricht zusammen (Werte 4 oder 5), was unverwertbar ist.

[0101] Vergleicht man der Versuch 5(A) (Abscheren des Breis) mit dem Versuch 11(B) (gleicher Versuch ohne Abscheren des Breis), so wird deutlich, dass die Erfindung (11) die Abtropfeigenschaften verbessert, einen guten Trübungsgrad hervorruft, während die Bildung ausgezeichnet bleibt (Wert 2 statt 1).

[0102] Vergleicht man schließlich den Versuch 11 (Erfindung, stark vernetzt) mit dem Versuch 7 (kommerzielles Produkt „HYDROCOL" (TM), linear), so sieht man, dass das erfindungsgemäße Verfahren bei gleicher Bildung (Wert 2) das Abtropfen deutlich verbessert (512 vs. 458), d. h. + 34 %, was sehr überraschend ist, da man mit einem starken Abfallen dieser Bildung gerechnet hätte, den Trübungsgrad verbessert (104 vs. 175) und die Retention der Füllstoffe verbessert (% Asche X = % Asche beim ersten Durchlauf) (100 vs. 90,4).

BEISPIEL 2

Herstellung eines vernetzten Polymers auf der Basis von Ethyltrimethylammoniumchloridacrylat in Form einer Emulsion vom Typ EM 240 BD:

[0103] In einem Reaktionsgefäß A werden bei Raumtemperatur die Bestandteile der organischen Phase der zu synthetisierenden Emulsion gemischt.

a) – Organische Phase:

– 266 g „Exxsol D100" (TM)

– 18 g "Span 80" (TM)

– 6 g "Hypermer 2296" (TM).

b) – In einem Becherglas B wird die Phase der herzustellenden Emulsion vorbereitet durch Mischen von:

– 438 g 50 %-igem Acrylamid

– 186,5 g Ethyltrimethylammoniumchloridacrylat (80 %)

– 85 g Wasser

– 0,31 ml Methylenbisacrylamid à 6 g/l

– 1,50 ml Natriumbromat à 50 g/l

– 0,24 ml Versenex à 200 g/l

– pH:4.

[0104] Unter Schütteln wird der Inhalt von B in A gemischt. Nach dem Mischen der Phasen wird die Emulsion im Mixer während einer Minute abgeschert, um die inverse Emulsion herzustellen.

[0105] Die Emulsion wird dann in einem Stickstoffhohlraum („bullage d'azote") entgast, und die schrittweise Zugabe des Metabisulfits nach 20 Minuten führt zur Initiation und dann zur Polymerisation.

[0106] Nach Beendigung der Reaktion wird ein „burn out" durchgeführt, um den Gehalt an freiem Monomer zu reduzieren.

[0107] Anschließend wird die Emulsion mit ihrem invertierenden Grenzflächen-aktiven Stoff beigemischt, um

sodann das Polymer in wässriger Phase freizusetzen.

Tabelle des Beispiels 2:

Versuch	MBA ppm	NaH ₂ PO ₂ ppm (*)	UL Viskosität	RI (1) (%)	RIV (2) (%)	Zustand
EM 240 CT	0	10	4,20	0	0	linear
EM 240 BD	10	0	1,6	58	55	vernetzt

Verfahren zum Test der Emulsionen

(Verfahren identisch zu dem des Beispiels 1)

Kommentare zu den Ergebnissen siehe vergleichende Tabelle (II) nachfolgend bezogen auf Beispiel 2

[0108] Das Beispiel 2 führt zur gleichen Art von Schlussfolgerungen wie das Beispiel 1.

[0109] Gemäß der Erfindung wird die Bildung auf dem hervorragenden Niveau 2 gehalten. Bemerkenswerterweise wird das Abtropfen, die Retention der Füllstoffe und die Retention des ersten Durchlaufs erhöht.

[0110] Vergleicht man die Versuche der Serie A und Serie B bei einem linearen Produkt vom Typ „HYDROCOL“ (TM) mit Bentonit (15), so wird deutlich, dass ohne das Abscheren des Breis die Bildung vom Wert 2 auf den katastrophalen Wert 5 abfällt; wohingegen mit dem Abscheren des Breis die Bildung auf dem Wert 2 bleibt. Infolgedessen ist das Abscheren des Breis für ein lineares Produkt wie vergleichsweise vom Typ „HYDROCOL“ (TM) essentiell.

[0111] Im Gegensatz dazu sieht man bei einem vernetzten Produkt gemäß der Erfindung, wenn man die Versuche 17 und 21 vergleicht, dass ohne das Abscheren des Breis das Abtropfen verbessert wird, sowie die Retention der Füllstoffe auf der Wand (% Asche) und die Retention des ersten Durchlaufs (% Ret. X) besser erhalten bleibt. Mit dem Abscheren des Breis wird sicherlich das Abtropfen leicht verschlechtert (CSF), ebenso wie die Retention und auch der Trübungsgrad, aber die Bildung bleibt auf einem sehr guten Niveau (Wert 2). Erfindungsgemäß wird daher der Brei zwischen der Zugabe des abgescherten vernetzten Polymers und der Zugabe des Bentonits vorzugsweise nicht abgeschert, ein zwischengefügtes Abscheren führt jedoch weiterhin zu einer guten Kombination von Eigenschaften.

[0112] Die Erfindung ist daher mit allen bestehenden Ausstattungen zur Papierherstellung kompatibel, einschließlich solcher, bei denen die Wahl des Zeitpunkts des Einspritzens des Polymers nicht frei vorgenommen werden kann.

[0113] Des weiteren liefert die Erfindung einen zusätzlichen wichtigen Vorteil bezüglich einer sehr guten Bildung des Bogens. Die Bildung bestimmt bekanntermaßen Qualitäten des Bogens wie die Homogenität und ähnliches.

[0114] Dieser Vorteil ist auf die Mikroausflockung zurückführbar, welche erfindungsgemäß durch abgescherte Mittel hervorgerufen wird.

BEISPIEL 3

Herstellung eines Polymers in Form eines wiederaufgelösten Pulvers (SD 455 B)

[0115] Erneut wird Beispiel 1 eingesetzt, um das Produkt PF 455 B in inverser Emulsion herzustellen.

[0116] Diese inverse Emulsion wird durch eine bekannte Technik der Trocknung durch Pulverisierung getrocknet; man erhält ein weißes Pulver, welches in Wasser zu 5 g des Polymers pro Liter wiedergelöst wird.

[0117] Anschließend wird diese Lösung wie im folgenden beschrieben mit „Ultra Turax“ (TM) abgeschert, mit denselben Bedingungen wie für das Abscheren der inversen Emulsion PF 455 B des Beispiels 1 (selbstver-

ständig vor dem Abscheren in Wasser invertiert).

Tabelle des Beispiels 3

Versuch	MBA ppm	NaH ₂ PO ₂ ppm (*)	UL Viskosität	RI (1) (%)	RIV (2) (%)	Zustand
EM 140 CT	0	10	4,56	0	0	linear
PF 455 B	10	0	1,80	80	100	vernetzt
SD 455 B	10	0	1,85	85	100	vernetzt

SD 455 B Lösung des durch Trocknen der inversen Emulsion PF 455 B erhaltenen Pulvers.
 EM140 CT Standardemulsion mit sehr hohem Molekulargewicht und ohne Vernetzungsmittel.

Kommentare zu den Ergebnissen, siehe vergleichende Tabelle (III) bezogen auf Beispiel 3.

[0118] Die Prüfung der Tabelle (III) zeigt, dass die vor dem Einspritzen abgescherte Lösung SD 455 B, welche durch Auflösen in Wasser des durch Trocknen der Emulsion PF 455 B durch Pulverisierung erhaltenen Pulvers zu 5 g des Polymers/Liter, sich deutlich wie die abgescherte Emulsion selbst verhält.

Vergleichende Tabelle der Ergebnisse von Beispiel 1**Tabelle (I)**

Versuchs-Nr.	Versuch	%	Bentonit	%	Trübungsgrad X	% Ret. X	% Asche X	Trübungsgrad 30'X	CSF (ml)	Bildung	Serie
1	blanc	0	0	0	>4000	83,3	10,7	2660	388	1	A
2	EM140CT	0,05	0	0	780	93,5	75,4	33	392	2	A
3	EM140CT	0,05	CPB1	0,2	134	96,8	92,0	11	450	2	A
4	PF455B	0,05	0	0	1666	92,4	65,2	42	390	1	A
5	PF455B	0,05	CPB1	0,2	122	96,9	95,2	15	498	1	A
6	Hydrocol CD3	0,05	0	0	800	93,9	73,2	30	398	2	A
7	Hydrocol CD3	0,05	CPB1	0,05	159	96,5	90,4	16	458	2	A
8	EM140CT	0,05	0	0	175	96,8	92,2	36	445	4	B
9	EM140CT	0,05	CPB1	0,2	104	97,9	100	26	500	5	B
10	PF455B	0,05	0	0	257	96,1	88,7	35	412	2	B
11	PF455B	0,05	CPB1	0,2	104	97,6	100	21	512	2	B
12	Hydrocol CD3	0,05	0	0	195	96,3	86,1	26	438	4	B
13	Hydrocol CD3	0,05	CPB1	0,2	148	96,9	91,9	33	501	5	B

Tabelle (II)

Vergleichende Tabelle der Ergebnisse von Beispiel 2

Versuchs-Nr.	Versuch	%	Bentonit	%	Trübungsgrad X	% Ret. X	% Asche X	Trübungsgrad 30'X	CSF (ml)	Bildung	Serie
1	blanc	0	0	0	4000	83,3	10,7	2660	388	1	A
14	EM240CT	0,05	0	0	600	94	80	40	395	2	A
15	EM240CT	0,05	CPB1	0,2	140	97	93	15	440	2	A
16	EM240BD	0,05	0	0	1200	93	70	45	395	1	A
17	EM240BD	0,05	CPB1	0,2	110	97,5	95	14	500	1	A
18	EM240CT	0,05	0	0	180	97	93	30	450	4	B
19	EM240CT	0,05	CPB1	0,2	100	98	100	20	510	5	B
20	EM240BD	0,05	0	0	250	96	90	40	420	2	B
21	EM240BD	0,05	CPB1	0,2	95	98,5	100	10	520	2	B

Tabelle (III)

Vergleichende Tabelle der Ergebnisse von Beispiel 3

Versuchs-Nr.	Versuch	%	Bentonit	%	Trübungsgrad X	% Ret. X	% Asche X	Trübungsgrad 30'X	CSF (ml)	Bildung	Serie
1	blanc	0	0	0	4000	83,3	10,7	2660	388	1	B
22	PF455B	0,05	0	0	257	96,1	88,6	35	412	2	B
23	PF455B	0,05	CPB1	0,2	104	97,6	100	21	512	2	B
24	SD455B	0,05	0	0	260	96	88,9	32	420	2	B
25	SD455B	0,05	CPB1	0,2	102	97,5	100	19	510	2	B

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Bogens Papier oder Pappe oder dergleichen, der verbesserte Retentions- und Abtropfeigenschaften aufweist, von der Art, nach der ein duales Polymersystem der Acryl- und Bentonitart oder ein Kaolin verwendet wird, die gegebenenfalls als Primär- und Sekundär- bzw. Retentionsmittel behandelt werden, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verfahren Arbeitsschritte umfasst, die daraus bestehen, der auszuflockenden Suspension oder Fasermasse oder dem Papierbrei,

a) ein (Co)polyacrylamid als Hauptretentionsmittel zuzugeben, das vernetzt ist und sich in Form einer inversen oder Wasser-in-Öl-Emulsion (in Wasser „invertierten“ Emulsion) oder einer Lösung des Pulvers darstellt, das durch Trocknen der inversen Emulsion erhalten wird, wobei die Emulsion oder Lösung vor der Zugabe zu der oder das Einspritzen in die Fasermasse so abgesichert wird,

dass das Abscheren der inversen Polymeremulsion (der in Wasser „invertierten“ Lösung) oder der Lösung, die vor dem Einspritzen in den Brei durch Wiederauflösen in Wasser des Pulvers erhalten wird, das durch Trocknen der inversen Syntheseemulsion in einer Konzentration in der Größenordnung von 3–5 bis 10–15 g an Füllmasse (d.h. Polymer)/Liter Polymeremulsion erhalten wird, vorzugsweise von 5 bis 10 g/l bei 10.000 Umdrehungen/Minute entweder in einem Mixer oder Haushaltsmischer im Wesentlichen mit derselben Größenordnung an Drehgeschwindigkeit eine Dauer von 15–30 Sekunden und 2 bis 5 Minuten lang durchgeführt wird, und

durch das Abscheren der inversen, in Wasser „invertierten“ Emulsion oder der Lösung des Trockenpulvers der Syntheseemulsion vor dem Einspritzen in den Brei ein Ionenwiedergewinn IR von 40 bis 50% oder bis zu mindestens 60 oder 70% oder sogar darüber erzielt wird, bis zu Werten über oder deutlich über 100%, wobei

$$\text{Ionenwiedergewinn IR} = (X - Y)/Y \times 100$$

wobei

X Ionizität nach dem Abscheren in meq/g,

Y Ionizität vor dem Abscheren in meq/g,

b) dann ein zweites Retentionsmittel zugegeben wird („dual“ genanntes System der „mikropartikulären“ Art)

c) ohne einen Schritt starken Abscherens des Breis zwischen den Zugaben a) und b), oder mit einem Abscherschritt des Breis zwischen den Zugaben a) und b).

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es keinen Schritt starken Abscherens des Breis zwischen den Zugaben a) und b) gibt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, zur Herstellung eines Bogens Papier oder Pappe oder dergleichen, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung des (Co)polymers Monomere verwendet werden, die aus nicht ionischen Monomeren ausgewählt sind.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, zur Herstellung eines Bogens Papier oder Pappe oder dergleichen, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil der Monomere, die zur Ausbildung des Polymers verwendet werden, ionisch ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, zur Herstellung eines Bogens Papier oder Pappe oder dergleichen, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomere einfach ungesättigte Ethylenmonomere oder Allylmonomere oder Vinylmonomere, insbesondere Acryl- oder Methacrylmonomere sind.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzte Acryl(co)polymer in inverser (in Wasser „invertierter“) Emulsion oder in Lösung des Pulvers, das durch Trocknen der inversen Syntheseemulsion gewonnen wird, dem Papierbrei mit einer Konzentration von 0,03 bis ein Gew.-Promille (0,03 bis 1 Gew.-%o) des Trockengewichts der Papierbreifasersuspension, vorzugsweise 0,15 bis 0,5 Gew.-Promille (0,15 bis 0,5 Gew.-%o), sprich 30 bis 1000 g/t, vorzugsweise 150 bis 500 g/t zugegeben wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das in inverser Emulsion hergestellte vernetzte Acryl(co)polymer ein kationisches Copolymer von Acrylamid und eines nichtgesättigten kationischen Ethylenmonomers ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die Dimethylaminoethylacrylat (ADAME), Dimethylaminoethylmethacrylat (MADAME), die durch verschiedene Säuren und Quaternisierungsmittel quaternisiert oder salzbildend gemacht sind, Benzylchlorid, Methylchlorid, Alkyl- oder Arylchlorid, Dimethylsulfat, Dimethyldiallylammoniumchlorid (DADMAC), Acrylamidpropyltrimethylammoniumchlorid (APTAC) und Methacrylamidpropyltrimethylammoniumchlorid (MAPTAC) enthält.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das in inverser Emulsion hergestellte vernetzte Acryl(co)polymer ein Copolymer aus Acrylamid und Ethyltrimethylammoniumchloridacrylat ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das in inverser Emulsion hergestellte vernetzte Acryl(co)polymer durch ein Vernetzungsmittel vernetzt wird, das aus einer polyfunktionalen Verbindung besteht, die mindestens zwei reaktive Gruppierungen aufweist, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die Doppelbindungen, Aldehydbindungen oder Epoxidbindungen aufweisen, wobei die Vernetzungsmittel, die beigemengt werden können, ionische Vernetzungsmittel umfassen, wie polyvalente Metallsalze, Formaldehyd, Glyoxal, oder auch kovalente Vernetzungsmittel, die mit den Monomeren copolymerisieren, vorzugsweise diethylenungesättigte Monomere (wie die Familie der Diacrylatester wie die Diacrylate von Polyethylenglycolen PEG) oder polyethylenungesättigte Monomere und insbesondere Methylenbisacrylamid (MBA).

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das in inverser Emulsion hergestellte vernetzte Acryl(co)polymer durch ein Vernetzungsmittel vernetzt wird, das aus Methylenbisacrylamid (MBA) besteht.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das MBA in einer Konzentration von 5 bis 200, vorzugsweise 5 bis 50, vorzugsweise 10 oder 20 Mol pro Million Mol an Monomeren zugegeben wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das zweite Retentionsmittel Bentonit ist.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Bentonit ein Bentonit mit halbem Natriumgehalt ist, der in einer Menge von 0,1 bis 0,5 Prozent (0,1 bis 0,5%) des Trockengewichts der Fasersuspension verwendet wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der den Füllstoff enthaltende verwendete Brei verdünnt wird, dann das Polymer als Hauptretentionsmittel und dann Bentonit als sekundäres Retentionsmittel beigegeben wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des vernetzten Polyacrylamids (oder allgemeiner, des vernetzten Acryl(co)polymers), die in inverser, in Wasser „invertierter“, Wasser-in-Öl-Emulsion oder in Form des Pulvers beigegeben wird, das durch Trocknen der Emulsion erhalten wird, 0,03 bis 1 %o beträgt, sprich dreißig bis tausend Gramm/Tonne (30 bis 1000 g/t) Trockenmasse.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des vernetzten Polyacrylamids (oder allgemeiner, des vernetzten Acryl(co)polymers), die in inverser, in Wasser „invertierter“, Wasser-in-Öl-Emulsion oder in Form des Pulvers beigegeben wird, das durch Trocknen der Emulsion erhalten wird, 0,15 bis 0,5 %o beträgt (sprich 150 bis 500 g/t).

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Bentonit als sekundäres Retentionsmittel durch Kaolin ersetzt wird, das gegebenenfalls mit einem Polyelektrolyt vorbehandelt wird.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Einspritzen oder die Zugabe des vernetzten Polymers in inverser, in Wasser „invertierter“, abgescherter Emulsion oder in Form der abgesicherten Lösung des Pulvers, das durch Trocknen der Emulsion erhalten wird, in den oder zum verdünnten Papierbrei (oder der verdünnten auszuflockenden Fasermasse) oder „thin stock“ stattfindet, d.h. einem auf ca. 1,5% an Feststoffen wie Zellulosefasern, gegebenenfalls Füllstoffen, verschiedenen Additiven, die für die Papierherstellung gebräuchlich sind, verdünnten Brei, und das zweite Retentionsmittel oder das sekundäre Retentionsmittel wie Bentonit oder vorzugsweise vorbehandeltes Kaolin dann nach der Zugabe des Polymers 5 bis 30 s, vorzugsweise 10 bis 20 s, oder bis zu ca. 5 Minuten lang zugegeben wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, zur Herstellung eines Bogens Papier oder Pappe oder dergleichen, dadurch gekennzeichnet, dass das Abscheren in Hochdruckumwälzpumpen oder Turbinen stattfindet.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, zur Herstellung eines Bogens Papier oder Pappe oder

dergleichen, dadurch gekennzeichnet, dass die Dosierung des erfindungsgemäßen Mittels so eingestellt wird, dass sie ca. 100 bis 500 g Füllmasse (Polymer) pro Tonne zu bearbeitender Fasermasse ergibt.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, zur Herstellung eines Bogens Papier oder Pappe oder dergleichen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polymer verwendet wird, das eine schwache Strukturviskosität I.V. von 1 bis 3 aufweist, die nach der Anwendung des Abscherens zu einer hohen Strukturviskosität von 3–7 oder 8 wird.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Beispiel 1

Variation des CSF = (Polymer)

Abbildung 1

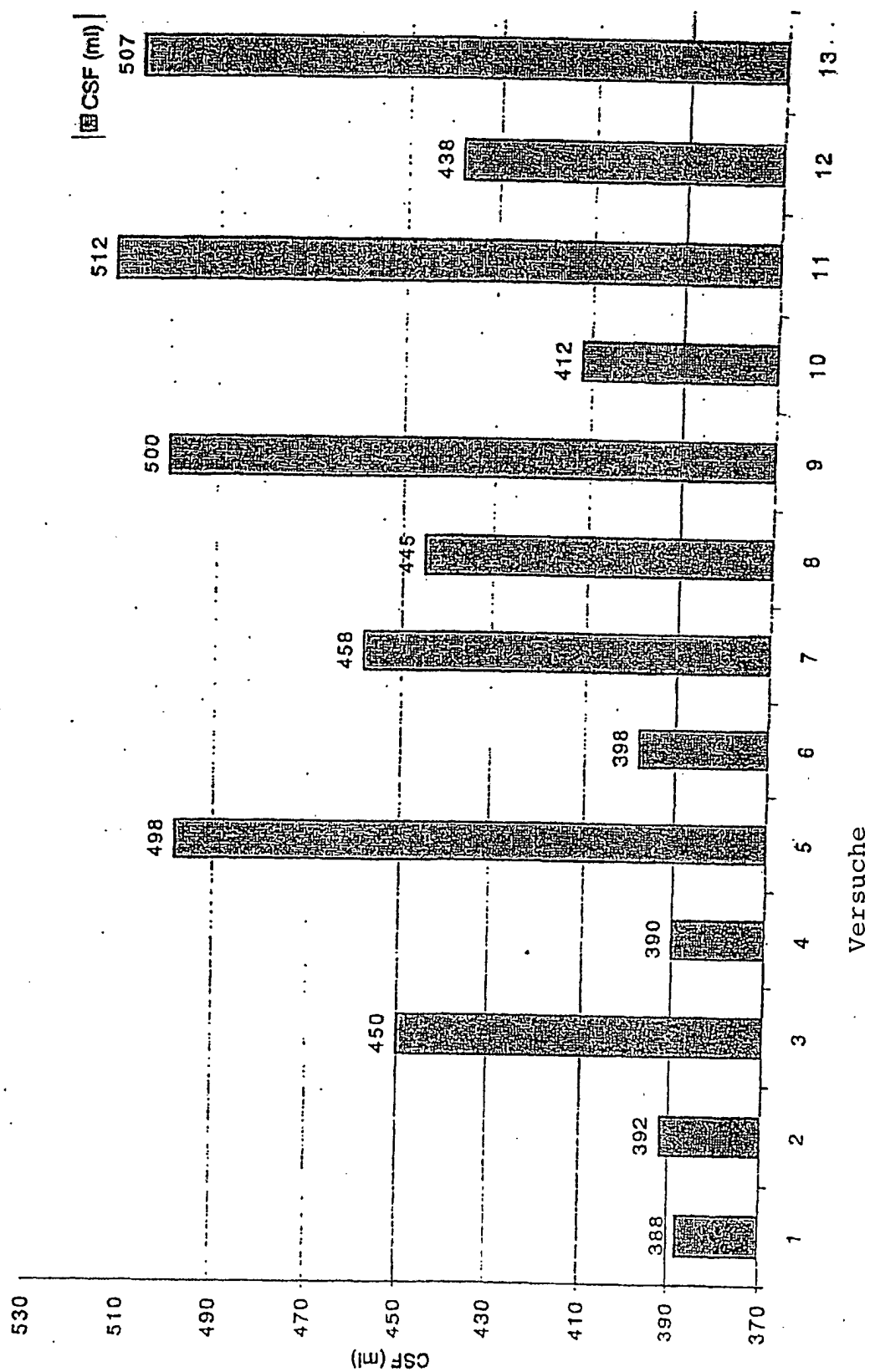


Abbildung 2

Variation des CSF = (Polymer)

Beispiel 2

