(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 574 335 B1

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
17.04.1996 Bulletin 1996/16

(51) Int Cl.[6]: **D21H 23/76**
// (D21H17/37, 17:45, 17:68, 21:10)

(21) Numéro de dépôt: **93420231.8**

(22) Date de dépôt: **08.06.1993**

(54) **Procédé de fabrication d'un papier ou d'un carton à rétention améliorée**

Verfahren zur Herstellung von Papier oder Pappe mit verbesserter Retention

Process for making paper or paperboard having an increased retention

(84) Etats contractants désignés:
DE GB IT SE

(30) Priorité: **11.06.1992 FR 9207308**

(43) Date de publication de la demande:
15.12.1993 Bulletin 1993/50

(73) Titulaire: **SNF**
F-42000 Saint-Etienne (FR)

(72) Inventeurs:
- **Hund, René**
  F-42390 Villars (FR)
- **Philibert, Eric**
  F-42100 Saint Etienne (FR)

(74) Mandataire: **Laurent, Michel et al**
Cabinet LAURENT et CHARRAS,
20, rue Louis Chirpaz
B.P. 32
F-69131 Ecully Cédex (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 017 353 **EP-A- 0 235 893**

- **ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER SCIENCE AND TECHNOLOGY vol. 62, no. 10, Avril 1992, ATLANTA US page 1165 KAJASVIRTA, R. 'Supercoagulation in the control of wet-end chemistry by synthetic polymer and activated bentonite'**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1)Convention sur le brevet européen).

EP 0 574 335 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

L'invention concerne un procédé pour la fabrication d'un papier ou d'un carton à rétention améliorée.

Lors de la fabrication du papier, du carton ou analogue, il est bien connu d'introduire dans la pâte des agents de rétention dont la fonction est de retenir un maximum de fines et de charges dans la feuille. Les effets bénéfiques qui découlent de l'utilisation d'un agent de rétention sont essentiellement :

- l'augmentation de la production et la diminution des coûts de fabrication : économie énergétique, marche plus régulière de la machine, rendement plus élevé en fibres, fines, charges et de produits d'ennoblissement anioniques, plus faible acidité dans le circuit liée à une diminution de l'utilisation de sulfate d'alumine et donc amoindrissement des problèmes de corrosion ;
- l'amélioration de la qualité : meilleure formation et épair ; amélioration du taux d'humidité de la feuille, de l'opacité, du lissé, du pouvoir absorbant et diminution de la porosité du papier.

Depuis longtemps, on a proposé d'ajouter à la pâte de la bentonite, celle-ci pouvant être éventuellement additionnée à d'autres produits minéraux, tels que des sulfates d'aluminium, voire des polymères synthétiques, notamment du polyéthylène-imine (voir par exemple documents DE-A-2 262 906 et US-A-2 368 635).

Dans le document US-A-3 052 595, on a proposé d'associer de la bentonite à un polyacrylamide linéaire. Ce procédé ne s'est guère développé, car il s'est trouvé en concurrence avec des systèmes plus faciles à mettre en oeuvre tout en étant aussi performants. En outre, même avec les polyacrylamides linéaires actuels, le pouvoir de rétention reste encore insuffisant.

Dans le document EP-A-0 017 353, on a proposé, pour la rétention des pâtes peu chargées (au plus 5 % de charges) d'associer à la bentonite un copolyacrylamide linéaire non ionique faiblement anionique. Ce procédé ne s'est guère développé, car ces polymères sont relativement peu performants en matière de rétention, notamment de pâtes chargées, sans doute par suite d'une synergie insuffisante entre ces copolymères et la bentonite qui a peu tendance à recoaguler.

Dans le document EP-A-0 235 893, on a proposé de faire appel à des polyacrylamides cationiques de poids moléculaire supérieur à un million, de préférence trente millions et plus, essentiellement linéaires, voire partiellement réticulés. On obtient de la sorte un effet de rétention certes satisfaisant, mais encore jugé insuffisant dans l'application papetière, car l'utilisation de bentonite entraînant des difficultés de traitement d'eau, les utilisateurs ne sélectionnent ce système qu'en cas d'avantages significatifs.

Dans les notes présentées à l'occasion du cours à Seattle, 11-13 octobre 1989, de TAPPI, publiées sous le titre "Supercoagulation in the control of wet end chemistry by synthetic polymer and activated bentonite", R. Kajasvirta a décrit le mécanisme de la supercoagulation de la bentonite activée en présence d'un copolyacrylamide cationique, sans en préciser la nature exacte. Ce procédé présente les mêmes inconvénients que précédemment.

L'invention pallie ces inconvénients.

Elle vise un procédé perfectionné du type en question, qui consiste à ajouter à la suspension fibreuse, un polyacrylamide et de la bentonite et qui permette d'obtenir une rétention nettement améliorée de fines et de charges et ce sans effet inverse.

Ce perfectionnement se caractérise en ce que le polyacrylamide est ramifié et est facilement soluble dans l'eau, et est introduit dans la suspension sous la forme de poudre mise en solution, à raison de 0,03 à un pour mille (0,03 à 1 ‰) en poids, du poids sec de la suspension fibreuse.

En d'autres termes, l'invention consiste, parmi l'ensemble des polyacrylamides, à utiliser les polyacrylamides ramifiés sous forme de poudre mise en solution. De manière inattendue, cette sélection permet, dans l'application papetière pour la rétention de charges et de fines, d'atteindre un niveau de performances inégalé jusqu'alors. L'utilisation de polymères ramifiés permet de plus de mieux retenir la bentonite sur la feuille, et de ce fait de limiter ses effets négatifs sur le traitement d'eau ultérieur. En outre, le choix de ce polyacrylamide ramifié augmente le pouvoir de fixation de la bentonite sur la feuille, par là entraîne une synergie, donc une récoagulation qui réduit la teneur de la bentonite dans les eaux blanches.

Avantageusement, en pratique le polyacrylamide ramifié, est un copolymère cationique d'acrylamide et d'un monomère éthylénique cationique non saturé, choisi dans le groupe comprenant l'acrylate de diméthylaminoéthyl (ADAME), le méthacrylate de diméthylaminoéthyl (MADAME), quaternisés ou salifiés, le chlorure de diméthyldiallylammonium (DADMAC), le chlorure d'acrylamidopropyltriméthylammonium (APTAC), et le chlorure de méthacrylamidopropyltriméthylammonium (MAPTAC). De manière connue, ce copolymère est ramifié par un agent de ramification constitué par un composé polyfonctionnel présentant au moins deux groupements réactifs choisis dans le groupe comprenant les doubles liaisons, les liaisons aldéhydes ou les liaisons époxy. Ces composés sont bien connus et sont décrits par exemple dans le document EP-A-0 374 458 (voir aussi le document FR-A-2 589 145 du Demandeur).

Comme on le sait, un polymère ramifié, désigné en langue américaine par l'expression "branched", est un polymère qui présente sur toute la chaine des branches, des groupements ou des ramifications disposées globalement dans un

plan et non plus dans les trois directions, comme l'est un polymère réticulé; de tels polymères ramifiés, à haut poids moléculaire, facilement solubles dans l'eau, sont bien connus comme agents floculants. Ces polyacrylamides ramifiés se distinguent des polyacrylamides réticulés (fréquemment désignés sous l'expression américaine "crosslinked"), par le fait que dans ces derniers, les groupements sont disposés tridimensionnellement pour conduire à des produits pratiquement insolubles et de poids moléculaire infini ;

En pratique, l'agent de ramification est le méthylène bis acrylamide (MBA), introduit à raison de cinq à deux cent (5 à 200) moles par million de moles de monomères.

Avantageusement, la quantité de polyacrylamide ramifié introduite, est comprise entre trente et mille grammes/tonne (30 et 1000 g/t) de pâte sèche ; on a observé que si la quantité est inférieure à 0,03 %o, on obtient aucune rétention significative; de même, si cette quantité excède 0,1 %o, on observe aucune amélioration proportionnelle ; toutefois, contrairement aux polyacrylamides cationiques linéaires, tels que décrits dans les documents EP-A-0 017 353 et 235 893 visés dans le préambule, on n'observe pas d'effet inverse de dispersion par recirculation dans les circuits fermés de l'excès de polymère non retenu sur la feuille. De préférence, la quantité de polyacrylamide ramifié introduite, est comprise entre 0,05 et 0,5 pour mille (%o) de la quantité de la pâte sèche.

Comme déjà dit, il importe que le polymère ramifié soit utilisé sous forme de poudre diluée; en effet, si l'on fait appel à un polymère ramifié en émulsion, la présence indispensable dans ces émulsions d'agents tensio-actifs, favorise la formation de mousses lors de la fabricaton du papier et l'apparition de disparités des propriétés physiques du papier fini (modification de l'absorbance aux endroits où une partie de la phase huile de l'émulsion est retenue sur la feuille).

La bentonite, dénommée également "argile smectique gonflante", de la famille des montmorillonites, est bien connue et il n'y a pas lieu de la décrire ici en détail ; ces composés, formés de microcristallites, comportent en surface des sites présentant une forte capacité d'échange cationique susceptible de retenir l'eau (voir par exemple document US-A-4 305 781, qui correspond au document EP-A-0 017 353, mentionné ci-dessus, et FR-A-2 283 102). On utilise de préférence une bentonite semi-sodique, que l'on introduit juste en amont de la caisse de tête, à raison de 0,1 à 0,5 pour cent (0,1 à 0,5 %) du poids sec de la suspension fibreuse.

Dans une forme de réalisation avantageuse, le polyacrylamide ramifié en poudre est dissout tout d'abord dans de l'eau, puis cette solution est introduite dans le chateau de pâte du circuit de la suspension fibreuse, à raison de 0,05 à 0,5 pour mille (0,05 à 0,5 %o) en poids sec du poids sec de cette suspension fibreuse, puis ensuite le mélange est agité et cisaillé, et enfin on ajoute toujours sous agitation, en amont de la caisse de tête, de la bentonite à raison de 0,1 à 0,5 pourcent (0,1 à 0,5 %) du poids sec de la suspension fibreuse. On introduit le polymère ramifié préalablement dissout à une concentration comprise entre 0,1 et 3 g/litre devant la pompe d'alimentation de la pâte dans le circuit pâte, de préférence dans le chateau de pâte, et on introduit la bentonite juste en amont de la caisse de tête.

La manière dont l'invention peut être réalisée et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des exemples de réalisation qui suivent.

Préparation d'un polyacrylamide ramifié faiblement cationique

Dans un réacteur, on mélange à température ambiante :

- 13 240 kilogrammes d'acrylamide à 30 % dans l'eau;
- 1600 kilogrammes de chlorure de triméthylaminoéthylacrylate (ADAME) à 75 % en solution dans l'eau;
- 50 kilogrammes d'eau et 100 kilos d'acide adipique;
- et 0,129 kilogrammes de méthylènebisacrylamide (MBA) (soit 25 ppm par rapport à la matière active) comme agent ramifiant.

On obtient une solution dont le pH est de 3,6 à laquelle on ajoute, toujours sous agitation, mille (1000) ppm de catalyseur : isobutyronitrile (AZDN) (soit 15 kilogrammes).

On refroidit la solution à 0°C et on dégaze par bullage d'azote. On ajoute ensuite un agent de transfert (mercaptoéthanol) à raison de dix (10) ppm par rapport à la charge, (soit 0,15 kilogramme) comme limiteur de réaction.

On ajoute ensuite 4,2 ppm de persulfate d'ammonium (63 grammes) et 0,86 ppm de fer sous forme de sel de Mohr (6 ppm de sel de Mohr, soit 90 grammes). On laisse la réaction exothermique se poursuivre pendant une heure environ, jusqu'à atteindre la température de 92°C.

On obtient alors un gel que l'on laisse vieillir pendant deux heures, puis que l'on broie, sèche à l'air chaud et rebroie à nouveau, jusqu'à obtenir une granulométrie inférieure à un millimètre.

On obtient alors une poudre blanche parfaitement soluble jusqu'à quarante grammes par litre (40 g/l) à température ambiante, présentant un taux d'insolubles inférieur à 0,02 pourcent (0,02 %). Cette poudre de polyacrylamide ramifié présente une viscosité Brookfield voisine de 2,6 cps (UL, à 0,1 % dans une solution 1 M Nacl à 25°C à soixante tours par minute (60 t/min)).

Ce polymère présente une cationicité de dix (10) moles pourcent et une cationicité, mesurée par la méthode col-

loïdale, inférieure à la cationicité théorique. Toutefois, après cisaillement, cette cationicité augmente, ce qui atteste bien le caractère ramifié et non linéaire de ce polymère. Enfin, ce polymère présente un regain de cationicité après cisaillement de l'ordre de 20 %.

Comme ce polymère est fortement soluble dans l'eau (insoluble < 0,01 %), il n'est donc pas réticulé.

Exemple 1

De manière connue, on prépare une pâte à papier comprenant 80 % de pâte proprement dite à raison de trente cinq pourcent (35 %) de feuillus blanchi, dix pourcent (10 %) de cassé-couché et trente cinq pourcent (35 %) de kraft blanchi, et vingt pourcent (20 %) de carbonate de calcium.

En milieu neutre, le collage est fait avec 2.0 % d'alkyle cétène dimère.

La suspension fibreuse est diluée dans l'eau à raison de 2,5 grammes/litre. Le pH de cette suspension est de 7,5.

Dans le bol d'une formette automatisée CTP (marque déposée de Centre Technique du Papier, Cartons et Celluloses), on introduit 650 cm3 de cette suspension fibreuse. On ajoute alors 200 grammes/tonne (soit 0,2 pour mille) du polyacrylamide ramifié faiblement cationique préparé précédemment. On agite trente secondes.

On ajoute ensuite 1400 grammes/tonne (0,14 %) de bentonite, du type de celle commercialisée par le Demandeur sous la dénomination CP-B1, ayant une densité de 900 kilos/mètre cube, un pouvoir gonflant de 40 ml/2g, une capacité d'échange cationique de 85 meq/100 g à sec, et une dimension moyenne inférieure à 75 microns. On agite à nouveau trente secondes, puis on draine par vide.

On mesure alors la turbidité dans les eaux blanches par pesée de la matière sèche ainsi que le poids de la feuille formée séchée. Le bilan massique permet d'établir le chiffre de la rétention selon la formule :

$$\frac{\text{Poids de la feuille}}{\text{Poids de la feuille + poids sec dans eaux blanches}} \times 100$$

On obtient de la sorte une rétention de 89,5 %.

De la même façon que ci-dessus, on refait des tests de rétention à des doses variables du polymère ramifié faiblement cationique préalablement préparé selon le procédé décrit ci-dessus. Les résultats sont résumés dans le tableau 1 ci-après.

Tableau 1

$\%_o$ polymère	% rétention
0,03	75
0,05	80
0,2	89,5
0,3	92
0,4	92
0,5	92,1
0,75	96,1

On observe une amélioration de rétention directement lié aux quantités de polymère. Des excès de polymères ne donnent pas d'effets inverses.

Exemple 2

On répète l'exemple 1 en remplaçant le polyacrylamide ramifié par un polyacrylamide cationique linéaire du type de celui décrit dans le document FR-B-2 390 983, commercialisé par le Demandeur sous la dénomination FO 4190 PG, de viscosité UL 2,9 et d'usage courant pour la rétention en papeterie. On obtient les résultats suivants.

$\%_o$ FO 4190 PG	% rétention
0,2	70
0,5	78
0,75	75

On observe que la rétention obtenue au moyen du produit ramifié (exemple 1) est 18 % supérieure à celle obtenue avec un copolyacrylamide linéaire de même charge cationique (exemple 2).

De plus, avec un excès de polymère linéaire cationique, on observe rapidement un effet inverse.

Exemple 3

En répétant les enseignements du document EP-A-0 202 780, on prépare une émulsion réticulée contenant dix moles pourcent d'ADAME chlorométhylé avec 10 ppm de MBA mais sans limiteur, présentant une viscosité UL de 2,75.

Ce polyacrylamide est totalement réticulé, donc peu soluble.

A taux de matière active égale, on utilise cette émulsion comme à l'exemple 2 à la quantité de 0,2 pour mille.

On obtient alors un taux de rétention de 40 %.

Exemple 4

On utilise la même émulsion qu'à l'exemple 3. On la met dans de l'eau, puis on la cisaille par un mélangeur ULTRATURRAX, commercialisé par la société IKA (Allemagne), tournant à dix mille tours par minute. Après trente minutes, on obtient alors un regain maximum de cationicité de 35 %.

Au même dosage, on obtient une rétention voisine de 75 %.

Dans le document EP-A-0 202 780, on explique que des produits réticulés tels qu'à l'exemple 3 nécessitent d'être cisaillés pour obtenir une efficacité optimale. Ceci est confirmé par les essais des exemples 3 et 4. Toutefois, le produit réticulé puis cisaillé présente une efficacité bien inférieure à un copolymère de même composition et de même cationicité ramifié.

Préparation d'un polyacrylamide ramifié moyennement cationique

Dans un réacteur, on mélange à température ambiante :

- 7848 kilogrammes d'acrylamide à 30 % dans l'eau ;
- 7000 kilogrammes de chlorure de triméthylaminoéthylacrylate (ADAME) à 75 % en solution dans l'eau ;
- 152 kilogrammes d'acide adipique ;
- et 0,380 kilogramme de méthylénebisacrylamide (MBA) (soit 50 ppm par rapport à la matière active) comme agent ramifiant.

On obtient une solution dont le pH est de 3,6 à laquelle on ajoute, toujours sous agitation, mille (1000) ppm de catalyseur : isobutyronitrile (AZDN) (soit 15 kilogrammes).

On refroidit la solution à 0°C et on dégaze par bullage d'azote. On ajoute ensuite un agent de transfert (mercaptoéthanol) à raison de cinquante (50) ppm par rapport à la charge (soit 0,75 kilogramme) comme limiteur de réaction.

On ajoute ensuite 4,2 ppm de persulfate d'ammonium (63 grammes) et 0,86 ppm de fer sous forme de sel de Mohr (6 ppm de sel de Mohr, soit 90 grammes). On laisse la réaction exothermique se poursuivre pendant une heure environ jusqu'à atteindre la température de 92°C.

On obtient alors un gel que l'on laisse vieillir pendant deux heures, puis que l'on broie, sèche à l'air chaud et rebroie à nouveau, jusqu'à obtenir une granulométrie inférieure à un millimètre.

On obtient alors une poudre blanche parfaitement soluble jusqu'à quarante cinq grammes par litre (45 g/l) à température ambiante, présentant un taux d'insolubilité inférieur à 0,02 pourcent (0,02 %). Cette poudre de polyacrylamide ramifié présente une viscosité Brookfield de 1,8 (UL, à 0,1 % dans une solution 1M NaCl à 25°C à soixante tours par minute (60 t/min)).

Ce polymère présente une cationicité de quarante cinq (45) moles pourcent et une cationicité, mesurée par la méthode colloïdale, inférieure à la cationicité théorique. Toutefois, après cisaillement, cette cationicité augmente, ce qui atteste bien le caractère ramifié et non linéaire de ce polymère. Enfin, ce polymère présente un regain de cationicité après cisaillement de l'ordre de 23 %.

Comme ce polymère ramifié est fortement soluble dans l'eau, (% insoluble < 0,02 %), il n'est donc pas réticulé.

Exemple 5

De manière connue, on prépare une pâte à papier comprenant trente pourcent (30 %) de papier récupéré, trente pourcent (30 %) de kraft blanchi, vingt pourcent (20 %) de carbonate de calcium, dix pourcent (10 %) de cassé-couché et dix pourcent (10 %) de feuillus blanchi.

Cette suspension fibreuse est diluée dans l'eau à raison de 2,5 grammes/litre. Le pH de cette suspension est de 7,6.

On procède aux essais de rétention de la même manière que dans l'exemple 1 avec le polymère ramifié moyennement cationique préparé précédemment, puis comparativement à un polyacrylamide linéaire de même cationicité de viscosité UL de 2,2 commercialisé par le Demandeur sous le nom FO 4550 BPM.

Les résultats sont reportés sur le tableau no. 2

Tableau 2

FO 4550 BPM % rétention	BPMR % rétention	Quantité de polymères en ‰
64	78	0,03
72	89	0,05
80	93	0,2
82	95,5	0,3
80	95,3	0,5
79	96,4	0,7

On observe un net avantage du polymère ramifié moyennement cationique par rapport à un copolyacrylamide linéaire de même charge cationique. Le produit ramifié voit son effet démarrer beaucoup plus rapidement et permet d'accéder à des chiffres de rétention très élevés.

Exemple 6

On a étudié la rétention du Kaolin en milieu légèrement acide. La composition fibreuse est de 40 % de kraft blanchi raffiné et de 60 % de feuillus blanchi. On introduit 20 % de charge par rapport aux fibres. Le collage est effectué avec une colophane renforcée au taux de 1,3 pourcent en sec; le pH est régulé à 5 par du sulfate d'alumine.

Sur cette suspension, on a effectué comparativement des essais de rétention avec le polyacrylamide poudre ramifié utilisé dans l'exemple 1 conforme à l'invention, le polymère poudre linéaire de l'art antérieur utilisé dans l'exemple 2 (FO 4190 PG) ; le polymère émulsion cisaillé également de l'art antérieur utilisé dans l'exemple 4.

On otient les résultats suivants :

Polymères utilisés	‰ polymère sec par rapport au papier sec	rétention totale %
Poudre linéaire	0,2	78
FO 4190 PG	0,5	87
Poudre ramifié	0,2	92
Exemple 1	0,5	96,5
Emulsion réticulée cisaillée	0,2	78
Exemple 4	0,5	82

Exemple 7

De la même façon que décrit préalablement, on prépare une gamme de polymères moyennement cationiques (45 moles %) à différents taux de ramification tel que décrit dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

Polymère	MBA	Viscosité UL
	mole/million de mole	cpscps>
A	25	1,7
B	50	1,8
C	75	2,1
D	100	2,2

Avec ces polymères, on effectue des tests de rétention sur la suspension fibreuse telle que décrite à l'exemple 5. Les résultats obtenus sont les suivants :

Produit	taux d'insoluble %	‰ de polymère papier sec	rétention totale %
A	<0,01	0,2	81
B	<0,01	0,2	93
C	<0,01	0,2	95
D	<0,01	0,2	97

Ces résultats montrent que l'effet de rétention est d'autant plus important que la ramification est importante.

Le procédé selon l'invention, qui consiste, parmi les polyacrylamides, à avoir choisi les polyacrylamides ramifiés sous forme de poudre en association avec de la bentonite, permet non seulement d'améliorer le taux de rétention de manière inattendue par rapport aux autres polyacrylamides, donc l'efficacité du traitement, mais permet également d'améliorer la clarté des eaux sous toile et ce, sans effet inverse. En outre, il permet de traiter avec succès des pâtes chargées.

Par rapport à l'association bentonite et polyacrylamide linéaire en poudre, on observe ainsi une amélioration du taux de rétention de l'ordre de dix à vingt pourcent (10 à 20 %), ce qui entraîne une réduction conséquente de la pollution et autorise une meilleure recirculation des fines et des charges dans le circuit machine, et une meilleure conduite de ces machines. En outre, on observe moins de dépôts bactériens dans le circuit, donc moins de défauts, moins de casses, moins de trous dans le papier.

Par rapport aux mélanges de bentonite et d'émulsions de polyacrylamide, on observe moins de rejet d'huile ou d'agents tensioactifs, qui comme déjà dit, affectent les propriétés du papier fini.

Enfin, par rapport aux autres polyacrylamides en poudre, l'utilisation de polyacrylamides ramifiés autorise des vitesses de dissolution élevées, évite la surfloculation, donc l'absence de flocage sur le papier, et comme déjà dit, l'absence d'effet inverse en cas de surdosage.

Revendications

1. Procédé pour la fabrication d'un papier ou d'un carton à rétention améliorée, dans lequel on ajoute à la suspension fibreuse un polyacrylamide et de la bentonite, caractérisé en ce que le polyacrylamide est un polyacrylamide ramifié, facilement soluble dans l'eau, et est introduit sous forme de poudre mise en solution à raison de 0,03 à 1,0 pour mille (0,03 à 1,0 ‰) en poids du poids sec de la suspension fibreuse.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyacrylamide ramifié est un copolymère cationique d'acrylamide et d'un monomère éthylénique cationique non saturé, choisi dans le groupe comprenant l'acrylate de diméthylaminoéthyl (ADAME), le méthacrylate de diméthylaminoéthyl (MADAME), quaternisés ou salifiés, le chlorure de diméthyldiallylammonium (DADMAC), le chlorure d'acrylamidopropyltriméthylammonium (APTAC), et le chlorure de méthacrylamidopropyltriméthylammonium (MAPTAC), et en ce que ce polyacrylamide est ramifié par un agent de ramification constitué par un composé polyfonctionnel présentant au moins deux groupements réactifs choisis dans le groupe des doubles liaisons, des liaisions aldéhydes ou des liaisons époxy.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'agent de ramification est le méthylène bis acrylamide (MBA), introduit à raison de cinq à deux cent (5 à 200) moles par million de moles de monomères.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la bentonite est une bentonite semi-sodique.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le polyacrylamide ramifié en poudre est tout d'abord dissout dans de l'eau, puis en ce que la solution obtenue est introduite ensuite dans le chateau de pâte d'un circuit de pâte à raison de 0,05 à 0,5 ‰ en poids sec du poids sec de la suspension fibreuse, puis en ce qu'ensuite, le mélange est agité et cisaillé, et enfin, en ce que on ajoute, toujours sous agitation, en amont de la caisse de tête, de la bentonite, à raison de 0,1 à 0,5 pourcent (0,1 à 0,5 %) du poids sec de la suspension fibreuse.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Papier oder Pappe mit verbesserter Retention, bei dem ein Polyacrylamid und Bentonit zur Fasersuspension hinzugegeben werden,
dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylamid verzweigt und in Wasser leicht löslich ist und in Form eines

Pulvers zugefügt wird, das in einer Menge im Bereich von 0,03 bis 1,0 Gewichtspromille (0,03 bis 1,0 ‰), bezogen auf das Trockengewicht der Fasersuspension, aufgelöst wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß das verzweigte Polyacrylamid ein kationisches Copolymer des Acrylamids und eines kationischen ethylenisch-ungesättigten Monomeren ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe Dimethylaminoethylacrylat (DMAEA), Dimethylaminoethylmetharylat (DMAEMA), die quaternisiert sind oder in Salzform vorliegen, Dimethyldiallylammoniumchlorid (DADMAC), Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid (APTAC) und Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid (MAPTAC), und daß das Polyacrylamid mit einem Verzweigungsmittel verzweigt wird, das aus einer polyfunktionellen Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Gruppierungen besteht, die aus der Gruppe Doppelbindungen, Aldehydbindungen und Epoxidbindungen gewählt sind.

3. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet, daß das Verzweigungsmittel Methylenbisacrylamid (MBA) ist und in einer Menge im Bereich von fünf bis zweihundert (5 bis 200) Mol pro Mol-million Monomere hinzugegeben wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß das Bentonit ein zur Hälfte Natrium enthaltendes Bentonit ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß das pulverförmige verzweigte polyacrylamid zunächst in Wasser gelöst wird, die entstandene Lösung dann in den Papierbreibehälter eines Papierbreikreislaufs in einer Menge im Bereich von 0,05 bis 0,5 ‰ Trockengewicht, bezogen auf das Trockengewicht der Fasersuspension eingegeben wird, die Mischung anschließend gerührt und geschert wird und anschließend unter ständigem Rühren das Bentonit in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 0,5 Prozent (0,1 bis 0,5%), bezogen auf das Trockengewicht der Fasersuspension, oberhalb des Stoffauflaufkastens, hinzugegeben wird.

Claims

1. Process for the manufacture of a paper or a card-board having improved retention, in which a polyacrylamide and bentonite are added to the fibrous suspension, characterized by the fact that the polyacrylamide is a branched polyacrylamide, which is easily soluble in water, and is introduced in the dissolved powder form at a concentration of 0.03 to 1.0 per thousand (0.03 to 1.0 ‰) by weight of the dry weight of the fibrous suspension.

2. Process according to claim 1, characterized in the fact that the branched polyacrylamide is a cationic copolymer of acrylamide and of an unsaturated cationic ethylenic monomer, chosen from the group comprising quaternised or salified dimethylaminoethyl acrylate (DMAEA) or dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA), dimethyldiallyammonium chloride (DADMAC), acrylamidopropyltrimethylammonium chloride (APTAC) and methacrylamidopropyltrimethylammonium chloride (MAPTAC), and in that this polyacrylamide is branched by a branching agent consisting of a polyfunctional compound having at least two reactive groups chosen from the group of double bonds, aldehyde bonds or epoxy bonds.

3. Process according to claim 2, characterized in the fact that the branching agent is methylenebisacrylamide (MBA), introduced at a concentration of five to two hundred (5 to 200) mol per million mol of monomers.

4. Process according to claim 1, characterized in the fact that the bentonite is a semi-sodium bentonite.

5. Process according to any claims 1 to 4, characterized in the fact that the branched polyacrylamide powder is first of all dissolved in water, then the solution obtained is introduced into the pulp tower of a pulp circuit at a concentration of 0.05 to 0.5 ‰ by dry weight of the dry weight of the fibrous suspension, the mixture is then stirred and sheared and, finally, in that bentonite, at a concentration of 0.1 to 0.5 per cent (0.1 to 0.5 %) of the dry weight of the fibrous suspension, is added, while still stirring, upstream of the head box.