

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 693 148 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

21.05.1997 Patentblatt 1997/21

(21) Anmeldenummer: **94913088.4**

(22) Anmeldetag: **30.03.1994**

(51) Int Cl.⁶: **D21H 21/02**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP94/00999

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 94/24368 (27.10.1994 Gazette 1994/24)

(54) **VERFAHREN ZUR KONTROLLE DES ABSETZENS KLEBENDER VERUNREINIGUNGEN AUS PAPIERSTOFF-SUSPENSIONEN**

METHOD OF MONITORING THE DEPOSITION OF "STICKIES" FROM PAPER-PULP SUSPENSIONS

PROCEDE POUR LA PREVENTION DU DEPOT D'IMPURETES GLUANTES PROVENANT DE SUSPENSIONS DE PATE A PAPIER

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB LI SE

(30) Priorität: **08.04.1993 DE 4311598**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.01.1996 Patentblatt 1996/04

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
40191 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **SCHULTE, Heinz-Günther**
D-45481 Mülheim (DE)

- **HORNFECK, Klaus**
D-40822 Mettmann (DE)
- **KAPS, Dieter**
D-51375 Leverkusen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 3 102 065 **US-A- 4 923 566**

- **WOCHENBL. PAPIERFABR., Bd.119, Nr.3, 15. Februar 1991 Seiten 82 - 84 Eichhorn, R. et al 'Neueste Erkenntnisse bei der Produktion von Zeitungsdruckpapier auf Basis Recyclingfaser und TMP.'**

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).

EP 0 693 148 B1

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Kontrolle des Absetzens klebender Verunreinigungen aus Papierstoffsuspensionen bei der Papierherstellung.

Stand der Technik

10 Bereits bei der Erfindung des Papiers im 2. Jahrhundert spielte der Einsatz von Altmaterial, d.h. die Technik des - zumindest teilweisen - Recyclings eine gewisse Rolle. In der heutigen Zeit kommt der Recycling-Technologie im Zuge eines zunehmenden ökologischen Bewußtseins große Bedeutung zu. Bei einer ständig zunehmenden Produktion von Papier werden daher Fragen der Rohstoffversorgung und der Müllvermeidung immer wichtiger.

15 Durch den Einsatz von Sekundärfaserstoff auf dem Wege des Recyclings von Altpapier lassen sich heute Einsparungen hinsichtlich der Rohstoffe, des Deponieraumes sowie der für die Papierherstellung aufzuwendenden Energie erzielen. Diese Technologie ist jedoch mit spezifischen Schwierigkeiten verbunden.

20 So können im Bereich der Verarbeitung von Altpapier klebende Verunreinigungen, üblicherweise als Stickies bezeichnet, den Produktionsprozess erheblich stören und die Qualität des hergestellten Papiers negativ beeinflussen. Die Stickies gelangen dabei in den Papierherstellungsprozeß, wenn das eingesetzte Altpapier Klebestellen, Kleb-
bänder oder veredelte Produkte wie gestrichene, kaschierte oder beschichtete Papiere bzw. Pappen enthält. Darüber hinaus können sich jedoch auch durch das Harz des Holzes und durch dessen Wechselwirkung mit Papierhilfsmitteln klebende Verunreinigungen bilden.

25 Sofern die Stickies in kompakter Form vorliegen, lassen sie sich relativ gut auf mechanischem Wege mit Hilfe von Sortiermaschinen entfernen. In der Regel liegen die Stickies jedoch nicht nur in kompakter Form vor, sondern sie sind darüber hinaus auch in dispergierter Form im Stoffbrei enthalten und in dieser Form sehr schwer zu entfernen. In jüngster Zeit führen daher der steigende Einsatz von Altpapier bei der Papierherstellung und die Einengung der Was-
serkreisläufe in zunehmendem Maße dazu, daß sich der Anteil von Stickies im Kreislaufwasser erhöht.

30 Stickies verursachen nicht nur bei der Papierherstellung eine Reihe von Problemen bzw. Störungen, sondern auch bei der Papierverarbeitung. Aufgrund ihrer Klebrigkeit bilden sich Ablagerungen an Maschinenteilen, Rohrwandungen, Sieben, Naßfilzen, Trockenfilzen, Trockenzylindern, Glättwerkswalzen, Kalandarwalzen und darüber hinaus auch im fertigen Papier, wodurch es zu Bahnabrissen in der Papiermaschine und zu einer Verschlechterung der Papierqualität durch Löcher, Flecken, Markierungen kommt (vergl. **H.L. Baumgarten, Das Papier, 1984, 38, Heft 10A, S. V121 - V125**). H.L. Baumgarten stellt fest, daß klebende Verunreinigungen in Industrie- und Institutsveröffentlichungen seit Jahren als das größte Problem der Altpapier-Wiederverwertung bezeichnet werden. Selbst minimale Mengen Klebstoff
35 können noch Abrisse an Papier- und Druckmaschinen verursachen, so daß Säuberungs-Stillstände erforderlich sind. Baumgarten führt aus: "2 g Klebstoff an gutgewählter Stelle in der Papiermaschine angebracht, können mehrere 100 kg Papier zu Ausschuß machen" (a.a.O., Seite V122, rechte Spalte).

40 Die Herkunft von Stickies ist nicht einheitlich. Im wesentlichen stammen sie aus dem Harz des Holzes, Hilfsmitteln bei der Papiererzeugung, Bindemitteln für das Streichen von Papier und Karton, Klebstoffen für die Papierverarbeitung, Druckfarbenbindemitteln und Werkstoffen der Papierverarbeitung. Von besonderer Bedeutung im Rahmen der Aufga-
benstellung der hier vorliegenden Erfindung sind dabei diejenigen klebenden Verunreinigungen, die aus dem Harz des Holzes und den bei der Papierverarbeitung eingesetzten Klebstoffen stammen.

45 Die im Zellstoff und Holzstoff vorhandenen Harze enthalten je nach Holz sorte einen Anteil von etwa 1 - 5 Gew.- % an sogenannten schädlichen Harzen. Diese können in kolloidaler nichtgebundener Form vorliegen oder an den Papierfasern haften. Wie J. Weigl et. al. ausführen, haben die durch Harzablagerungen verursachten Schwierigkeiten bei der Herstellung und Verarbeitung von Papier in den letzten Jahren aus verschiedenen Gründen ständig zugenom-
men (vergl. **J. Weigl et al. Das Papier, 1986, S. V52 - V 62**; dort S. V53, linke Spalte).

Die bei der Papierverarbeitung eingesetzten Klebstoffe lassen sich in drei Gruppen einteilen: Die Haftklebstoffe, die Dispersionsklebstoffe sowie die Schmelzklebstoffe.

50 Bei den Haftklebstoffen handelt es sich um dauerhaft klebende und permanent klebfähige Produkte. Die Haftung wird dabei durch Andrücken der Oberflächen der zu verklebenden Fügeile erreicht. Als Basispolymere sind eine Vielzahl von Grundstoffen in Kombination mit entsprechenden Zusätzen, z.B. klebrigmachenden Harzen, Weichma-
chern oder Antioxidantien gebräuchlich. Typische Basispolymere sind u.a. Naturkautschuk, Butylkautschuk, Styrol-
Butadien-Copolymere (SBR-Kautschuk), Acrylnitril-Copolymere, Polychloropren, Polyisobutyl, Polyvinylether, Acry-
late, Polyester, Polyurethane, Silikone.

Bei den Dispersionsklebstoffen befinden sich die für die Klebeschichtbildung infrage kommenden Polymere als feste Partikel in einem wäßrigen Dispersionsmittel. Bei der Herstellung werden die Basismonomere zunächst in einer wäßrigen Phase emulgiert und anschließend darin polymerisiert, eine Technik, die als Emulsionspolymerisation be-

kannt ist. Das Polymerisat liegt dann in Form kleiner Partikel mit unterschiedlichen Teilchengrößen vor, die im Bereich von molekulardispers bis grobdispers schwanken können. In der Regel wird einer Zusammenlagerung und einer damit verbundenen Sedimentation der Polymerteilchen dadurch entgegengewirkt, daß man dem System Schutzkolloide bzw. Emulgatoren zusetzt.

Die sogenannten Schmelzklebstoffe, auch "hotmelts" genannt, gehören zur Gruppe der Thermoplaste. Diese Stoffe haben die Eigenschaft, bei Erwärmen zu erweichen, wodurch sie fließfähig werden. Beim Abkühlen verfestigen sie wieder. Als Beispiele für Polymere, die als Schmelzklebstoffe Verwendung finden, seien Polyamide, Copolyamide, Polyaminoamine, gesättigte Polyester und Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisate genannt.

Bei den Stickies wird unterschieden zwischen primären und sekundären Stickies. Unter primären Stickies versteht man dabei jene klebenden Verunreinigungen, die aufgrund ihres hohen Widerstandes bei der Naßzerkleinerung nicht dispergiert werden. Sie liegen daher in kompakter Form vor und lassen sich gut ausscheiden.

Die Existenz der sekundären Stickies rührt daher, daß die klebenden Verunreinigungen im Verlauf der Altpapieraufbereitung einer Veränderung ihrer Teilchengröße unterliegen, die durch thermische, chemische und mechanische Einflüsse bewirkt wird. Dies bedeutet, daß selbst Verunreinigungen, die zu Beginn der Aufbereitung noch in recht grober Form vorliegen, bei der Altpapieraufbereitung eine mehr oder weniger starke Verkleinerung erfahren können. Insbesondere kommt es durch die Vorgänge im Heißzerfaserer der Altpapieraufbereitung zu einer Dispergierung klebender Verunreinigungen. So werden beispielsweise Stickies mit niedrigem Schmelzpunkt verflüssigt und dann feinst-dispergiert. Auch bröcklige bzw. brüchige Stickies zerfallen in sehr kleine Partikel. Die Teilchengröße der dispergierten Stickies reicht dann von grobdispers über kolloidaldispers bis molekulardispers.

Mit anderen Worten: Viele klebende Verunreinigungen weisen eine gute Dispergierbarkeit auf mit der Folge, daß sie nach der Auflösung in feinverteilter Form vorliegen und durch die Sortierung nicht erfaßt werden. Bei diesen Substanzen besteht die Gefahr, daß sie in der Papiermaschine durch thermische, mechanische oder chemische Einwirkungen Agglomerate bilden, die als sekundäre Stickies bezeichnet werden. Gerade diese sekundären Stickies sind es, die im Zuge der weiteren Papierverarbeitung zu Problemen führen. Sie werden z.B. mit den Papierbahnen transportiert, wandern durch die Papiermaschine und gelangen so an die verschiedensten Stellen, wo sie zu unerwünschten Ablagerungen führen, insbesondere an Preßfilzen, Trockensieben, Trockenzylindern, Glättwerkswalzen. Darüber hinaus finden sie sich natürlich auch im fertigen Papier, dessen Qualität dadurch beeinträchtigt ist.

Aus den geschilderten Zusammenhängen heraus ist daher klar, daß prinzipiell alle Parameter, die die Agglomeration von Teilchen begünstigen, die Gefahr einer Bildung sekundärer Stickies mit sich bringen. Als zwei sehr wichtige Parameter seien in diesem Zusammenhang der pH-Wert sowie die Anwesenheit bestimmter Hilfsmittel der Papierherstellung genannt. Im einzelnen:

Kleine Feststoffteilchen, die sich berühren oder zwischen denen ein sehr geringer Abstand besteht, ziehen sich aufgrund molekularer Wechselwirkungen, der sog. Van-der-Waals-Kräfte, an. Die auf eine Agglomeration hinwirkenden Van-der-Waals-Kräfte kommen im alkalischen Milieu - d.h. dem für die Altpapieraufbereitung typischen Milieu - in der Regel jedoch nicht zur Geltung, da die Teilchen von einer elektrischen Doppelschicht umgeben sind, die für die gegenseitige Abstoßung der gleichsinnig geladenen Teilchen verantwortlich sind. An der Papiermaschine wird hingegen üblicherweise in neutralem oder leicht saurem Milieu gearbeitet, wodurch die abstoßenden negativen Kräfte verringert werden.

Die Entwässerbarkeit der Papierstoff-Suspensionen, die unter Einsatz von Altpapier hergestellt wurden, ist in der Regel schlecht. In der Praxis werden daher häufig Hilfsmittel eingesetzt, die man als Entwässerungs- bzw. Retentionsmittel bezeichnet. Unter Retentionsmitteln versteht der Fachmann dabei Stoffe, die Feinfasern und Füllstoffe an die langen Papierstoff-Fasern (Langfasern) binden. Durch diese Bindung der kurzen Fasern und der Füllstoffe an die Langfasern wird verhindert, daß es zu einer Art Vliesbildung der Feinstoffe kommt, die eine Entwässerung der Papierstoff-Suspension erschwert. Auf diese Weise bewirken Retentionsmittel auf dem Wege der Bindung der Feinstoffe an die Langfasern also eine Verbesserung der Entwässerbarkeit.

Die Retentionsmittel lassen sich in drei Gruppen einteilen. Man unterscheidet anorganische Produkte wie Aluminiumsulfat oder Natriumaluminat, synthetische Produkte wie Polyethylenimine, Polyamine oder Polyacrylamide und modifizierte Naturprodukte wie kationische Stärke.

Die Wirkungsweise der Retentionsmittel beruht auf der Anlagerung von Feinstoffen und Füllstoffen an die Papierfasern. Ein wichtiger Mechanismus ist dabei, daß Polyelektrolyte mit ausreichender Kettenlänge die Entfernung zwischen zwei Teilchen überbrücken können und auf diese Weise eine Agglomeratbildung bewirken. So berichten J.L. Hemmes et al., daß sich kationische Polyelektrolyte, z.B. kationische Stärke, als Fänger für anionische Störstoffe eignen (**Wochenblatt für Papierfabrikation 1993, Seite 163-170**).

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß nach dem Stand des allgemeinen Fachwissens einerseits ein neutrales bzw. saures Milieu, andererseits der Einsatz kationaktiver Hilfsmittel zur Entwässerungs- und Retentionsverschiebung Bedingungen darstellen, die eine Agglomeration von Teilchen begünstigen. In bezug auf die angesprochene Sticky-Problematik bedeutet dies, daß der Fachmann diese Bedingungen logischerweise als begünstigend für die Bildung von Stickies ansieht.

Eine andere Schlüsselrolle bei der Kontrolle von Stickies spielt die Temperatur. Der Grund dafür ist, daß viele Klebstoffe zu den Thermoplasten (hotmelts) gehören, deren Klebrigkeit mit der Temperatur zunimmt.

Darüber hinaus ist festzustellen, daß die Manifestation der unerwünschten Eigenschaften klebender Verunreinigungen für den Prozeß der Papierherstellung bzw. -verarbeitung von einer Vielzahl von Parametern abhängt, die in ihren Einzelheiten noch nicht hinlänglich bekannt sind (vergl. H.L. Baumgarten, a.a.O. S. V122, linke Spalte). Es ist sogar möglich, daß normalerweise harmlose Verunreinigungen durch das Zusammenwirken mechanischer, chemischer und thermischer Einflüsse während des Produktionsprozesses in klebende Verunreinigungen überführt werden (vergl. **B.Brattka, Wochenblatt für Papierfabrikation 1990, S. 310-313**).

Aus dem Stand der Technik sind nun verschiedene Methoden bekannt, mit denen versucht wird, der Manifestierung der negativen Eigenschaften klebender Verunreinigungen für den Prozeß der Papierherstellung entgegenzuwirken. Dabei wird dem Ansatz, ein Absetzen von Stickies mittels eines Hilfsstoffs zu unterbinden, so daß die durch die Klebeeigenschaften verursachten Störungen auf ein technisch akzeptables Maß reduziert werden, in der Fachwelt besondere Bedeutung zugemessen. Die auf diesem Ansatz beruhenden Verfahren werden im folgenden als SDC-Verfahren bezeichnet ("stickies deposition control").

So ist aus der amerikanischen Patentschrift US 4,923,566 ein Verfahren bekannt, bei dem die Kontrolle der Stickies mit Hilfe von Harnstoff erzielt wird.

Nach der Lehre des amerikanischen Patents US 3,081,219 wird die Kontrolle der Stickies im Faserbrei des Sulfitaufschlusses von Holz mit Hilfe von N-Vinyl-2-Pyrrolidon erreicht.

Es ist ferner versucht worden, eine Kontrolle der Stickies durch den Zusatz von Bentoniten, Diatomeenerde und dergleichen zu erreichen. Diesem seit langem bekannten Ansatz liegt die Idee zugrunde, feine Partikel einzuführen, die in der Lage sind, klebende Verunreinigungen an ihrer Oberfläche zu binden (vergl. US 3,081,219, Spalte 1, Zeilen 40-44). Ein weiterer Ansatz beruht auf dem Zusatz von Sequestriermitteln, z.B. Polyphosphaten (vergl. US 3,081,219, Spalte 1, Zeilen 45-50). Schließlich hat man auch versucht, verschiedene Dispergiermittel, z.B. die Natriumsalze sulfierter Formaldehyd/Naphthalin-Kondensate, einzusetzen, was jedoch Nachteile bei neutralen pH-Werten mit sich bringt sowie zu ungünstigen Wechselwirkungen mit kationischen Hilfsmitteln führt (vergl. US 3,081,219, Spalte 1, Zeilen 51-58).

Die amerikanische Patentanmeldung **US 4,744,865** beschreibt ein SDC-Verfahren, bei dem die Koagulation klebender Verunreinigungen durch methoxygruppenhaltige Polymere verringert werden soll.

Gegenstand der amerikanischen Patentanmeldung **US 4,871,424** ist ein SDC-Verfahren mittels Polymerer, die Hydroxylgruppen enthalten. Explizit offenbart sind als Polymere jedoch lediglich Cellulosederivate wie Hydroxypropylmethylcellulose sowie Polyvinylalkohol, der durch Hydrolyse bzw. partielle Hydrolyse aus Polyvinylacetat zugänglich ist.

Schließlich beschreiben G. Galland und F. Julien Saint Amand, daß sich primäre Acrylat-Stickies durch Flotation in alkalischem Milieu und in Gegenwart von Seife entfernen lassen (vergl. **EUR. Comm. Eur. Communities 14011, 1992, S. 235 - 243**). Dieser Ansatz kann jedoch seiner Natur nach zur Lösung der Problematik sekundärer Stickies nichts beitragen.

Beschreibung der Erfindung

Insgesamt ist der Stand der Technik auf dem hier angesprochenen Fachgebiet sehr heterogen und ein in jeder Hinsicht befriedigendes Verfahren zur Kontrolle von Stickies bislang nicht realisiert. Nach wie vor gilt die Feststellung von H.L. Baumgarten: "Ein Blick auf die Problemkette "Klebende Verunreinigungen" im Altpapier" ... macht deutlich, daß neben den Herstellern von Altpapier-Aufbereitungsanlagen insbesondere die Hersteller der meist kunststoffhaltigen Papierveredlungs- und Papierverarbeitungs-Hilfsmittel sowie die chemische Industrie als ihr Grundstoff-Lieferant aufgefordert sind, der Papierindustrie intensiv zu helfen" (Das Papier, 1984, Heft 10A, Seite V124). Es besteht daher ein ständiger Bedarf an neuen bzw. alternativen Problemlösungen zur Kontrolle der Stickies bei der Papierherstellung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Kontrolle des Absetzens klebender Verunreinigungen bei der Papierherstellung zu entwickeln, das die Nachteile des bekannten Standes der Technik vermeidet. Dieses Verfahren sollte generell auf die verschiedensten Typen klebender Verunreinigungen anwendbar sein, speziell jedoch auf Haftklebstoffe, Dispersionsklebstoffe und Schmelzklebstoffe (hotmelts). Darüber hinaus war anzustreben, daß die bei dem Verfahren einzusetzenden Hilfsstoffe weitgehend biologisch verträglich sind und daher unter ökologischen Gesichtspunkten den Anforderungen entsprechen, die heutzutage in der papierverarbeitenden Industrie zunehmend wichtiger werden. Schließlich bezieht sich die Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindung insbesondere auf die Problematik der sekundären Stickies.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Kontrolle des Absetzens klebender Verunreinigungen (Stickies) aus Papierstoff-Suspensionen bei der Papierherstellung, wobei man der Papierstoff-Suspension eine wirksame Menge eines Abbauproduktes von nativer Stärke zudosiert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Kontrolle des Absetzens klebender Verunrei-

nigungen (Stickies) aus Papierstoff-Suspensionen bei der Papierherstellung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man der Papierstoff-Suspension eine wirksame Menge eines Abbauproduktes von nativer Stärke zudosiert.

Unter Abbauprodukten von nativer Stärke sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung diejenigen Produkte zu verstehen, die durch thermischen, hydrolytischen oder enzymatischen Abbau von nativer Stärke zugänglich sind und ein niedrigeres mittleres Molgewicht als die zugrundeliegende native Stärke sowie ein höheres mittleres Molgewicht als Glucose, dem Produkt eines vollständigen Abbaus aufweisen. Ausdrücklich sei jedoch festgestellt, daß die Produkte einer chemischen Derivatisierung wie der Veresterung, Veretherung, Acetylierung, usw. nicht unter die hier verwendete Definition der Abbauprodukte von nativer Stärke fallen.

Im Rahmen dieser Erfindung sind diejenigen Abbauprodukte nativer Stärke bevorzugt, die ein mittleres Molgewicht im Bereich von 1.200 bis 600.000 aufweisen. Die bevorzugte Art der Herstellung dieser Produkte ist die saure und die enzymatische Hydrolyse oder eine Kombination dieser Methoden.

Die Art der nativen Stärke, die der zur Herstellung der erfindungsgemäß geeigneten Abbauprodukte herangezogen wird, unterliegt an sich keiner besonderen Einschränkung. So können z.B. Kartoffelstärke, Maisstärke, Reisstärke oder Cannastärke als Ausgangsstoffe herangezogen werden. Es ist jedoch besonders bevorzugt, Abbauprodukte von Kartoffelstärke einzusetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist generell auf die verschiedensten Typen klebender Verunreinigungen anwendbar. Es eignet sich jedoch ganz besonders zur Lösung der Probleme, die durch Haftklebstoffe, Dispersionsklebstoffe und Schmelzklebstoffe (hotmelts) verursacht sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform bezieht sich das erfindungsgemäße Verfahren auf solche Papierstoff-Suspensionen, die aus Altpapier oder aus Papierprodukten, die Altpapierbestandteile enthalten, hergestellt wurden.

Es hat sich ferner herausgestellt, daß die Wirkung der erfindungsgemäß geeigneten Abbauprodukte von nativer Stärke dadurch verbessert werden kann, daß man das Verfahren zusätzlich in Gegenwart eines Cellulosederivats durchführt. Dabei sind als Cellulosederivat Carboxymethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose sowie Mischungen dieser Stoffe besonders bevorzugt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Abbauprodukten von nativer Stärke zur Kontrolle des Absetzens klebender Verunreinigungen (Stickies) aus Papierstoff-Suspensionen bei der Papierherstellung.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich prinzipiell für die Kontrolle des Absetzens und Verklebens von Stickies unterschiedlicher Art und damit auch unterschiedlicher chemischer und physikalisch-chemischer Natur. Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen jedoch ganz besonders bei Stickies auf Basis von Haftklebstoffen und Schmelzklebstoffen (hotmelts) zur Geltung.

Die erfindungsgemäßen Abbauprodukte von nativer Stärke können im Prinzip an jeder Stelle des gesamten Prozesses der Papierherstellung zudosiert werden. Sie werden dabei entweder in Form fester Teilchen oder in Form einer wäßrigen Lösung oder Dispersion zudosiert. Die jeweils erforderliche wirksame Menge der nativen Stärke hängt dabei davon ab, in welchem Ausmaß die zu verarbeitenden Altpapiere bzw. Papiersorten, die Altpapierbestandteile enthalten, klebende Verunreinigungen enthalten. In der Regel werden die erfindungsgemäßen Abbauprodukte nativer Stärke jedoch in einer Menge im Bereich von 0,001 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf den Faserstoff - eingesetzt.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung und sind nicht einschränkend zu verstehen.

Beispiele

1. Verwendete Substanzen und Materialien

1.1. Polymere

- a) **MHPC:** Methylhydroxypropylcellulose (MHPC 50, Fa. Aqualon)
- b) **AKS:** abgebaute Kartoffelstärke (Noredux 118, Fa. Henkel)

1.2. Haftklebstoffe

- a) Styrol/Butadien
- b) Vinylester
- c) Acrylat

2. Durchführung der Entklebungs-Versuche

2.1. Prinzip der Methode

Der hier angewandte Entklebungstest ist dem Fachmann vom Prinzip her bereits aus der amerikanischen Patentanmeldung US 4,886,575 sowie dem o.g. Artikel von B.Brattka (a.a.O. S.311) bekannt. Die Methode besteht darin, daß ein ausgewähltes Klebeband in eine wäßrige Lösung mit der zu prüfenden Substanz getaucht wird. Die Bänder werden anschließend unter definierten Bedingungen miteinander verklebt und anschließend die (noch vorhandene) Klebkraft in einer Universalprüfmaschine bestimmt.

2.2. Einzelheiten der Durchführung der Versuche

Es wurden je 200 ml Lösung aus verschiedenen Polymeren hergestellt und in 200-ml-Bechergläser gefüllt. In diese Lösungen wurden verschiedene Klebebänder für einen Zeitraum von exakt 30 Sekunden eingetaucht. Die Bänder wurden anschließend innerhalb von 4 Stunden bei einer Temperatur von 23 ± 1 °C getrocknet. Je zwei in gleicher Weise behandelte Bänder wurden nun miteinander verklebt. Der Anpreßdruck wurde dabei mit einer Presse konstant auf einen Wert von 1 N/mm² eingestellt. Die an einem Ende durch Einlegen zweier Trennpapiere offenen Klebestreifen wurden in einer Universalprüfmaschine eingespannt und mit einer Geschwindigkeit von 250 mm/min voneinander geschält (analog zu DIN 53282 "Winkelschälversuch"). Die dabei in Abhängigkeit von der gewählten Konzentration der Polymeren ermittelten Schälkräfte sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt. Die Schälkraft ist dabei als ein Indikator für die Fähigkeit des jeweiligen Polymeren anzusehen, einen kontrollierenden Einfluß auf die Stickie-Bildung auszuüben: je geringer die gemessene Kraft, umso besser verhindert das Polymer ein Ankleben der Bänder aneinander und damit eine Agglomeration von Klebstoffteilchen, die letztlich die Sticky-Probleme verursachen. Die in den Tabellen angegebenen Werte stellen jeweils Mittelwerte aus fünf Messungen dar.

Vergleichsversuch 1

geprüftes Polymer: MHPC			
Polymer-Konzentration (Gew.-%)	Schälfestigkeit (N/cm) bei		
	Styrol/Butadien	Vinylester	Acrylat
0	3,6	2,9	2,5
0,5	1,3	1,1	1,2
1,0	1,0	0,9	1,0
2,0	0,8	0,8	0,9

Beispiel 1

geprüftes Polymer: AKS			
Polymer-Konzentration (Gew.-%)	Schälfestigkeit (N/cm) bei		
	Styrol/Butadien	Vinylester	Acrylat
0	3,6	2,9	2,5
0,5	1,0	1,1	0,8
1,0	0,7	0,8	0,7
2,0	0,7	0,6	0,7

2.3. Diskussion der Ergebnisse

Aus den obigen Tabellen wird deutlich, daß mit den erfindungsgemäßen Abbauprodukten nativer Stärken bessere Resultate erzielt werden, als mit MHPC, dem ihnen strukturell nächststehenden nativen Polymeren, das aus dem Stand der Technik bekannt ist.

Die Vorteile, die mit den erfindungsgemäßen Produkten erzielt werden, waren in ihrem Ausmaß nicht vorhersehbar und machen deutlich, daß sich modifizierte Stärken durchaus anders verhalten als modifizierte Cellulosen.

3. Anwendungsbeispiel

In einer Papierfabrik, die Tissue-Papiere aus 100% Altpapier herstellt, wurde ein 3-wöchiger Praxisversuch durchgeführt. Dabei wurde eine 5 Gew.-%ige Lösung abgebauter Kartoffelstärke (AKS, vergl. Beispiel 1) mit einer Dosierate von 16 kg/Stunde zudosiert. Die Papiermaschine erzeugte 4.000 kg Papier pro Stunde. Die Zahl der Löcher auf der Papierbahn ging dabei von durchschnittlich 0,2/m² auf 0,05/m² zurück. Gleichzeitig verringerten sich die Ablagerungen auf den Sieben und Filzen, so daß die Maschinenlaufzeiten zwischen den Reinigungsintervallen verlängert werden konnten. Die Zahl der Abrisse sank von 4 pro Woche auf 2.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Kontrolle des Absetzens klebender Verunreinigungen (Stickies) aus Papierstoff-Suspensionen bei der Papierherstellung, **dadurch gekennzeichnet**, daß man der Papierstoff-Suspension eine wirksame Menge eines Abbauproduktes von nativer Stärke zudosiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die eingesetzten Papierstoff-Suspensionen aus Altpapier oder aus Papierprodukten, die Altpapierbestandteile enthalten, hergestellt wurden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man ein Abbauprodukt von Kartoffelstärke einsetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei man das Verfahren zusätzlich in Gegenwart eines Cellulosederivats durchführt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei man als Cellulosederivat Carboxymethylcellulose und/oder Methylhydroxypropylcellulose einsetzt.
6. Verwendung von Abbauprodukten von nativer Stärke zur Kontrolle des Absetzens klebender Verunreinigungen (Stickies) aus Papierstoff-Suspensionen bei der Papierherstellung.
7. Verwendung nach Anspruch 6, wobei die eingesetzten Papierstoff-Suspensionen aus Altpapier oder aus Papierprodukten, die Altpapierbestandteile enthalten, hergestellt wurden.
8. Verwendung nach Anspruch 6 oder 7, wobei das Abbauprodukt von nativer Stärke aus Kartoffelstärke hergestellt wurde.

Claims

1. A process for controlling the deposition of stickies from paper stock suspensions in papermaking, characterized in that an effective quantity of a degradation of native starch is added to the paper stock suspension.
2. A process as claimed in claim 1, in which the paper stock suspensions used are produced from wastepaper or from paper products containing wastepaper constituents.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, in which a degradation product of potato starch is used.
4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, in which the process is additionally carried out in the presence of a cellulose derivative.
5. A process as claimed in claim 4, in which carboxymethyl cellulose and/or methylhydroxypropyl cellulose is used as the cellulose derivative.
6. The use of degradation products of native starch for controlling the deposition of stickies from paper stock suspensions in papermaking.
7. The use claimed in claim 6, in which the paper stock suspensions used are produced from wastepaper or from paper products containing wastepaper constituents.

8. The use claimed in claim 6 or 7, in which the degradation product of native starch is produced from potato starch.

Revendications

1. Procédé de maîtrise du dépôt d'impuretés collantes (stickies) à partir de suspension de pâtes à papier lors de la production de papier, caractérisé en ce qu' on ajoute de manière dosée à la suspension de pâte à papier une quantité efficace d'un produit de dégradation d'amidon naturel.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on a préparé les suspensions de pâte à papier à partir de vieux papiers ou de produits de papier qui contiennent des composants de vieux papiers.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel on utilise un produit de dégradation d'amidon de pomme de terre.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel en plus on réalise le procédé en présence d'un dérivé de cellulose.
5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel on utilise comme dérivé de cellulose de la carboxyméthylcellulose et/ou de la méthylhydroxypropylcellulose.
6. Utilisation de produits de dégradation d'amidon naturel pour maîtriser le dépôt des impuretés collantes (stickies) à partir des suspensions de pâte à papier lors de la production du papier.
7. Utilisation selon la revendication 6, dans laquelle on prépare les suspensions de pâte à papier utilisées à partir de vieux papiers ou de produits de papier qui contiennent des composants de vieux papiers.
8. Utilisation selon la revendication 6 ou 7, dans laquelle on prépare le produit de dégradation d'amidon naturel à partir d'amidon de pomme de terre.