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

(11) EP 1 102 894 B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
23.10.2002 Patentblatt 2002/43

(21) Anmeldenummer: **99938266.6**

(22) Anmeldetag: **15.07.1999**

(51) Int Cl.[7]: **D21H 17/69**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP99/05054

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 00/004229 (27.01.2000 Gazette 2000/04)

(54) **VERWENDUNG VON MODIFIZIERTEN STÄRKEPRODUKTEN ALS RETENTIONSMITTEL BEI DER PAPIERHERSTELLUNG**

THE USE OF MODIFIED STARCH PRODUCTS AS RETENTION AGENTS IN THE PRODUCTION OF PAPER

UTILISATION D'AMIDONS MODIFIES EN TANT QU'AGENTS DE RETENTION DANS LA FABRICATION DE PAPIER

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **17.07.1998 DE 19832241**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.05.2001 Patentblatt 2001/22

(73) Patentinhaber: **STOCKHAUSEN GmbH & Co. KG**
47805 Krefeld (DE)

(72) Erfinder:
- **SCHULTE, Johann**
  D-47803 Krefeld (DE)
- **WERRES, Joachim**
  D-49457 Drebber (DE)
- **FISCHER, Ulrich**
  D-41468 Neuss (DE)
- **HARTAN, Hans-Georg**
  D-47625 Kevelaer (DE)

(74) Vertreter: **Kutzenberger, Helga, Dr. et al**
Kutzenberger & Wolff,
Theodor-Heuss-Ring 23
50668 Köln (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-91/07543
WO-A-96/13525
WO-A-98/31711
WO-A-98/31740
WO-A-99/23156
FR-A- 2 396 831
US-A- 4 097 427
US-A- 4 388 150
US-A- 4 753 710
US-A- 5 185 206

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 1 102 894 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft den Einsatz von Stärke bzw. Stärkederivaten, die mit Polyelektrolyten auf der Basis von Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamiden modifiziert und in Gegenwart von anorganischen Zusatzstoffen aufgeschlossen wurde, als Retentionsmittel für Pigmente, mineralische Füllstoffe und faserige Feinstoffe bei der Papierherstellung.

[0002] Pigmente und Füllstoffe werden als wesentliche Papierbestandteile bei der Herstellung der Papierstoffdispersion zugesetzt und mit Hilfe von Retentionshilfsmitteln bei der Blattbildung gebunden. Zur Verbesserung der Retention, Entwässerung und der Festigkeit des Papieres werden z. B. nach den Angaben im Wochenblatt für Papierfabrikationen 5 (1991), S. 149 bis 154, kationische Massenstärken als kolloidale Hilfsstoffe in umfangreichem Maße eingesetzt, wobei durch den Einsatz von kationischen Stärkeethem nach Ullmann, 4. Aufl., 1979, Bd. 17, S. 581, insbesondere die Retention von Pigmenten und Feinstoffen verbessert wird.

[0003] Die Retentionswirkung der Stärkeether ist jedoch begrenzt, so daß auch hochmolekulare, kationische Polyelektrolyte mit höherer Ladungsdichte als Retentionsmittel zum Einsatz kommen. Solche hochmolekularen Polyelektrolyte sind beispielsweise die Copolymerisate aus Acrylamid und den Estern der (Meth)acrylsäure mit Di-C_1-C_2-alkylamino-C_2-C_6-alkylalkoholen oder die Copolymerisate aus Acrylamid und den Amiden der (Meth)acrylsäure mit Di-C_1-C_2alkylamino-C_2-C_6-alkylaminen, die jeweils in protonierter oder quaternierter Form vorliegen. Retentionsmittel auf der Basis solcher α, β-ungesättigten N-substituierter Carbonsäureamide sind in EP-A-0 038 573 beschrieben. Weiterhin werden auch in US-A-4753710 bzw. WO-A-91/07543 kationische Polyacrylamide als Retentionshilfsmittel beschrieben.

[0004] Nach WO-A-86/00100 ist ein Verfahren zur Papierherstellung bekannt, bei dem zur Verbesserung der Retention dem Papierfaserstoff kolloidale Bindemittel zugesetzt werden, die auf der Basis von an der Oberfläche mit Aluminiumsilikat modifizierter Kieselsäure und kationischen oder amphoteren Kohlehydraten, wie vorzugsweise Stärke oder Amylo pektin sind, erhalten werden.

[0005] In EP-A-0 703 314 und WO-A-97/04168 wird die Verwendung spezieller kationischer Amylopektinstärken zur Verbesserung der Retention unter optionaler Verwendung von kolloidaler Kieselsäure, anionischen Polyacrylamiden oder Bentonit vorgeschlagen.

[0006] Aus dem Wochenblatt für Papierfabrikationen 20, 1994, S. 785 bis 790 sind als Retentionsmittel weiterhin Mikropartikelsysteme bekannt, bei denen die Papierstoffdispersion zunächst mit kationischer Stärke oder kationischen Polyacrylamiden vorbehandelt, geflockt und dispergiert : und anschließend vor der Blattbildung durch Silika-Mikropartikelsysteme oder durch Zugabe von Bentonit oder Aluminiumsalze erneut geflockt wird Die mehrstufige Verfahrensweise führt zu einer Verbesserung der Retentionswerte.

[0007] Weiterhin wird in EP-B-0 227 465 ein Verfahren zur Herstellung von Papier beschrieben, bei dem in aufwendigen Teilschritten zunächst der Faserstoff und separat dazu der mineralische Füllstoff mit einem synthetischen Polyelektrolyten jeweils gleicher Ladung und nachfolgend der behandelte Füllstoff mit einem polymeren Polyelektrolyten mit entgegengesetzter Ladung behandelt wird.

[0008] Ebenso ist nach US-A-5,126,014 ein mehrstufiges Verfahren zur Verbesserung der Retention bekannt, bei welchem eine Papierstoffsuspension vor einer ggf. mehrstufigen Scherbehandlung Kalziumcarbonat als Füllmittel, kationische Stärke, ein kationisches Koagulierungsmittel und ein anionisches Flockungsmittel zugegeben und nach mindestens einer Scherbehandlungsstufe Bentonit oder kolloidale Kieselsäure zugesetzt wird

[0009] Aus dem Stande der Technik ist auch die Modifizierung von Stärkeprodukten mit kationischen Polyelektrolyten bekannt.

[0010] Nach EP-A-0 803 512 ist ein Verfahren zur Herstellung kationischer Stärke bekannt, gemäß dem die Stärke trocken bei Temperaturen vom 60 bis 200°C für die Dauer von 10 Minuten- 5 Stunden mit kationischen Polymeren geröstet werden, um dann als Papierverfestigungsmittel verwendet zu werden.

[0011] Weiterhin wird in EP-B-0 282 761, WO-A-96/05373 und WO-A-96/13525 die Modifizierung von Stärke mit ionischen, insbesondere kationischen Polyelektrolyten beschrieben. Nach EP-B-0 282 761 werden hierzu kationische Polymerisate aus Diallyldimethylammoniumchlorid, N-Vinylamin oder N-Vinylimidazolin mit nativer oder bereits aufgeschlossener Kartoffelstärke erhitzt, während nach WO-A-96/05373 kationische Polymerisate mit vorzugsweise anionischer Stärke und nach WO-A-96/13525 vorzugsweise hydrolysierte, kationische Polymerisate aus N-Vinylformamid, Polyethyleniminen oder Polyalkylaminen mit Stärke jeder Art umgesetzt werden. Diese Umsetzungsprodukte werden ebenso wie Stärken, die mit Copolymerisaten aus (Meth)acrylamid und Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamid modifiziert wurden, nur als Trockenverfestigungsmittel für die Papierherstellung empfohlen.

[0012] In der US-A-5185206, FR-A-2396831 bzw. US-A-4388150 wird kationische Stärke, die ggf. auch silikonisiert worden ist, als Entwässerungshilfe und als Retentionsmittel bei der Papierherstellung verwendet.

[0013] Weiterhin wird in US-A-4097427 die Kationisierung von Stärke durch Aufschluß der Stärke in Gegenwart von quaternisierter ammoniumgruppenhaltige Polymere gelehrt, wobei die so kationisierte Stärke als Füllstoffretentionsmittel bei der Papierherstellung verwendet wird.

[0014] Wegen der zunehmenden Verarbeitung von Altpapier und Holzstoffdispersionen bei der Papierherstellung

steigt der Anteil von Feinstoffen, wie kurzen Zellstoffasern, und mineralischen Füllstoffen in den Papierstoffdispersionen. Außerdem muß in aller Regel der Anteil an anorganischen Füllstoffen und Pigmenten noch weiter erhöht werden, um Papier mit marktüblichem Aussehen zu erhalten. Es ist aber bekannt, daß mit steigendem Anteil an Feinstoffen und insbesondere mineralischen Füllstoffen und Pigmenten die Festigkeit des Papiers nachteilig beeinflußt wird. So geht u. a. aus der Publikation von K. Ritter und H. Forkel "Papierfaserstofftechnik" Symposium 1997 21, Seite 4 hervor, daß der Durchreißwiderstand von Papier als Maß für dessen Festigkeit mit steigendem Aschegehalt, der als Maß für den Gehalt an mineralischen Füllstoffen und Pigmenten im Papier gilt, abnimmt.

[0015] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ohne zusätzliche Verfahrensschritte, d. h. ohne die oben genannten Teilschritte, bei der bekannten Papierherstellung, vorzugsweise unter Einsatz von Altpapier, die Retention von Pigmenten, Füllstoffen und Feinstoffen zu verbessern, ohne daß die mechanische Festigkeit des Papiers nachteilig beeinflußt wird.

[0016] Erfindungsgemäß gelingt dies durch die Verwendung von modifizierter Stärke, die durch Aufschluß von Stärke, Stärkederivaten und/oder deren Abbauprodukten in wässriger Lösung in Gegenwart wenigstens eines kationischen Polymerisats, aufgebaut aus mindestens 20 Gew.% von polymerisierten Di-alkylaminoalkyl(meth)acrylsäureamid-Einheiten, die in protonierter, vorzugsweise quaternisierter Form vorliegen, und unter Zusatz wenigstens eines partikelförmigen, auf einen anorganischen Mineralstoff basierenden Zusatzstoff vor oder während des Aufschlußes erhalten worden ist, als Retentionsmittel für Pigmente, anorganische Füllstoffe und Feinstoffen bei der Papierherstellung.

[0017] Als Stärkekomponente werden native Stärke, wie Kartoffelstärke, Weizenstärke, Getreidemehl, Maisstärke, Tapiokastärke, Sagostärke sowie Stärke mit erhöhtem Hydrolysegehalt, Reisstärke, Erbsenstärke und/oder deren Mischungen, Stärkeabbauprodukte, insbesondere Dextrine oder oxidierte Stärken, wie Dialdehydstärke, Stärkederivate, wie chemisch-modifizierte Stärken, insbesondere anionische Stärken, wie Carboxystärke und durch Persulfat abgebaute Stärke, anionische Stärkeester, wie z. B. Stärkephosphorsäuremono- oder -diester, Stärkeacetate und Stärkecitrate, anionische Stärkeether, wie z. B. Carboxymethylstärke, Carboxymethyl-2-hydroxyethyl-stärke oder Carboxymethyl-3-hydroxy-propyl-stärke, oder kationische Stärkederivate, wie z. B. N-haltige Stärkeether, insbesondere Stärken mit primären oder sekundären Amino- oder Iminogruppen und tertiären Aminogruppen, die durch Protonierung mit Säuren positiv geladen sind und quaternisierte Ammoniumgruppen enthalten, eingesetzt.

[0018] Vorzugsweise werden native Stärken wie Kartoffelstärke, Weizenstärke, Maisstärke, Reisstärke, Erbsenstärke und/oder deren Mischungen sowie anionische Stärke und/oder kationische N-haltige Stärkeether verwendet.

[0019] Als kationische Polymerisate kommen Homo- oder Copolymerisate von Dialkylaminoalkyl(meth)acrylsäureamiden zum Einsatz, die mindestens 20 Gew.% polymerisierte Einheiten von Amiden aus (Meth)acrylsäure und/oder Acrylsäure und vorzugsweise Di-C_1-C_2-alkylamino-C_2-C_6-alkylaminen enthalten, die jeweils in protonierter oder quaternisierter Form vorliegen. Ihre Herstellung ist beispielsweise in EP-A-0 013 416 oder in EP-A-0 113 038 angegeben, wobei die entsprechende Offenbarung dieser Publikationen als Referenz eingeführt wird.

[0020] Vorzugsweise leiten sich solche polymerisierten Einheiten von protonierten oder quaternisierten N-dialkylsubstituierten (Meth)acrylsäureamiden, wie beispielsweise Dimethylaminoethyl-acrylamid oder -methacrylamid, Dimethylaminopropyl-acrylamid oder -methacrylamid, Diethylaminopropyl-acrylamid oder -methacrylamid, Diethylaminoethyl-acrylamid oder -methacrylamid, Diethylaminomethyl-acrylamid oder -methacrylamid sowie N',N',Dimethylamino-2,2-dimethylpropyl-acrylamid oder -methacrylamid oder deren Mischungen ab, die mit bekannten Quaternisierungsmitteln umgesetzt wurden. Als Quaternisierungsmittel kommen beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid, vorzugsweise Dimethylsulfat oder Methylchlorid in Frage.

[0021] Die Polyelektrolyte können noch weitere Einheiten von einfach ungesättigten Monomeren, wie z. B. Diallyldimethylammoniumchlorid aufweisen. Solche einpolymerisierte Monomere können auch wasserlösliche, nichtionogene Monomeren, wie Acrylamid, Methacrylamid, N-C_1-C_2 alkylierte (Meth)acrylamide, N-Vinylamid, Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinylpyrrolidon sein. Geeignete wasserlösliche Monomere sind außerdem N-Methylolacrylamid, N-Methylol-methacrylamid sowie die mit einwertigen C_1- bis C_4-Alkoholen partiell oder vollständig veretherten N-Methylol(meth)acryl-amide.

[0022] Ebenso können die Copolymerisate in begrenztem Maße, vorzugsweise bis 10 Gew.%, in Wasser schwer lösliche und/oder wasserunlösliche, einfach ethylenisch ungesättigte Monomere, wie (Meth)acrylsäurealkylester und Vinylacetat enthalten, soweit die Löslichkeit der Copolymerisate in Wasser erhalten bleibt.

[0023] Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polymerisate besitzen vorzugsweise ein Molgewicht MG (g/mol) im Bereich von $1{,}0 \times 10^5$ bis 40×10^6, besonders bevorzugt im Bereich von $2{,}0 \times 10^6$ bis 15×10^6 und ganz besonders bevorzugt von 5×10^6 bis 15×10^6.

[0024] Die Viskositätsbestimmung erfolgte mit einer 1%igen Polymerlösung in einer 10%igen NaCl-Lösung mit einem Brookfield RVT-Viskosimeter, Spindel 1-3/10 Umdrehungen pro Minute bei 20°C und ergab > 10 mPas für die zum Einsatz kommenden Polymeren.

[0025] Als partikelförmige Zusatzstoffe, die auf anorganischen Mineralstoffen basieren, d. h. auch daraus bestehen können, kommen Ton, vorzugsweise quellbar, Kieselsäure, vorzugsweise Kieselsäuresol und/oder mit Aluminium-modifizierte Polysilikate, Polyorthokieselsäure oder mit Aluminium-modifzierte Polyorthokieselsäure, Bentonit, Titandioxid

oder Talkum in Frage. Vorzugsweise liegen diese Stoffe als Mikropartikel bzw. Mikrogele vor. Besonders bevorzugt wird Bentonit, Talkum, Titandioxid oder Kieselsäuresol verwendet.

[0026] Die Umsetzung der Stärkekomponente kann mit den kationischen Homo- bzw. Copolymerisaten von vorzugsweise protonierten oder quaternisierten Dialkylaminoalkyl(meth)acrylsäureamiden in wässriger Dispersion diskontinuierlich in einem Reaktionsbehälter oder in kontinuierlichem Durchflußverfahren, beispielsweise im Jet-Kocher unter Wärmeeinwirkung bei Temperaturen von 70-130 °C, vorzugsweise von 90 - 100 °C, unter Zusatz des anorganischen Zusatzstoffes und ggf. unter Druck unter Aufschluß der Stärkekomponente erfolgen. Die Reaktionsbedingungen und die geeigneten apparativen Bedingungen entsprechen den Angaben im Wochenblatt für Papier 4, 1991, S. 127 - 130, dessen Offenbarung als Referenz eingeführt wird.

[0027] Die Zugabe von auf anorganischen Mineralstoffen basierenden Zusatzstoffen in Mengen von 0,1 bis 15 Gew. %, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.%, besonders bevorzugt 5 bis 13 Gew.%, bezogen auf die modifizierte Stärkekomponente, bei der Herstellung der modifizierten Stärkekomponenten vor dem Stärkeaufschluß oder während des Stärkeaufschlußes, vorzugsweise vor der modifizierenden Umsetzung und dem Aufschluß mit dem kationischen Homo- oder Copolymerisat, ergibt ein Retentionsmittel mit verbesserter Wirksamkeit im Rückhaltevermögen von Füll- und Feinstoffen.

[0028] Die wässrige Dispersion der zur Modifizierung eingesetzten, noch nicht aufgeschlossenen Stärkekomponente besitzt vorzugsweise einen Gehalt von 0,5 bis 20 Gew.%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.% und besonders bevorzugt von 2,0 bis 10 Gew.% der Stärkekomponente. Die wässrige Lösung des zur Modifizierung verwendeten Polyelektrolyten besitzt einen Gehalt von 0,1 bis 2,0 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.% und besonders bevorzugt 0,1 bis 0,3 Gew.% an kationischen Homo- oder Copolymerisaten. Das Gewichtsverhältnis von Stärkekomponente zu kationischem Polyelektrolyten liegt bei der Modifizierung im Bereich von 4:1 bis 25:1, vorzugsweise im Bereich von 10:1 bis 25:1 und besonders bevorzugt im Bereich von 14:1 bis 20:1.

[0029] Die modifizierten Stärkeprodukte zusammen mit den anorganischen Zusatzstoffen können, vorzugsweise in Form einer wässrigen Lösung, als Retentionsmittel bei der Herstellung von allen Papiersorten und Kartonen verwendet werden. Vorzugsweise eignen sie sich zum Einsatz bei der Herstellung von Papier auf Sulfit- oder Sulfatzellstoff im gebleichten oder ungebleichten Zustand, wobei dieses Fasermaterial bis zu 100 Gew.% aus Holzschliff und/oder Altpapier bestehen kann, und schon deshalb einen hohen Anteil an mineralischen Füllstoffen, Pigmenten und fasrigen Feinstoffen aufweist.

[0030] Das erfindungsgemäße Retentionsmittel wird erfindungsgemäß der wässrigen Papierstoffdispersion in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.% Feststoff, vorzugsweise von 0,5 bis 5 Gew.% und besonders bevorzugt 1,0 bis 3 Gew. %, bezogen auf die Trockenmasse bzw. Papierstoffmasse, vor dem Stoffauflauf der Papiermaschine, vorzugsweise als wässrige Lösung unter Rührung, zugesetzt. Der Zusatz erfolgt zu der wässrigen Dispersion, die als Füllstoffe bereits Kalziumcarbonat, Kaolin, Aluminiumsilikat und -oxidhydrate, Satinweiß, Talkum, Gips, Baryt, Kalziumsilikat und Lithopone, Kieselgur sowie synthetische, organische Füllstoffe aus dem Recyclingmaterial enthalten kann oder zugesetzt wurde.

[0031] Die Zugabe des erfindungsgemäßen Retentionsmittels erfolgt vorteilhaft zur Stoffdispersion in der Maschinenbütte, vor dem Vertikalsichter und vor oder nach der Stofflaufpumpe vor der Blattbildung.

[0032] Durch das erfindungsgemäße Retentionsmittel auf Basis von modifizierter Stärke und anorganischen Zusatzstoffen wird eine ausgezeichnete Retention der Füllstoffe erreicht und eine Beeinträchtigung der Festigkeitswerte trotz der Erhöhung des Füllstoff und damit des Aschegehaltes des Papiers überraschenderweise vermieden. Insbesondere gilt dies beim Einsatz von Papierstoffdispersionen, die Anteile von Altpapier oder Holzstoffen, wie Holzschliff und thermomechanischem Stoff (TMP) enthalten oder daraus bestehen.

[0033] Es wurde auch festgestellt, daß durch die Verwendung des erfindungsgemäßen Retentionsmittels die Wirkung von optischen Aufhellern, die zur Verbesserung des Weißgrades dem Papierstoff zugesetzt werden, nicht beeinträchtigt wird.

[0034] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele weiter erläutert:

Beispiele 1 bis 4:

[0035]

A In einem beheizbaren Gefäß wurden 250 g einer wässrigen, 4,0 Gew.%igen Dispersion von nativer Kartoffelstärke, Produktbezeichnung C*Gel 30002, Fa. Cerestar Holding B.V., unter Rühren mit 250 g einer 0,25 Gew. %igen Lösung eines wasserlöslichen kationischen Polymerisats gemischt, mit unterschiedlichen Mengen Bentonit bzw. unter Zusatz von Talkum versehen und auf eine Temperatur von 95 bis 100°C erhitzt. In Vergleichsbeispiel 1 wurde kein Mineralstoff zugesetzt. Die Mischung wurde 15 bis 20 Minuten in diesem Temperaturbereich gehalten, danach abgekühlt und als Retentionsmittel verwendet. Als wasserlösliche kationische Polymerisate wurden Copolymerisate aus Trimethylammoniumpropylacrylamid-chlorid und Acrylamid mit einem Anteil des quatemisierten

Monomeren von 70 Gew.% eingesetzt.

B Eine 4,0 Gew.%ige Stoffsuspension aus 100 Gew.% Altpapierstoff wurde nach dem Verdünnen mit Wasser auf einen Gehalt von 1 Gew.% unter Rühren mit dem nach A hergestellten Retentionsmittel versetzt, das in einer Menge von 2,125 Gew.% Feststoff, bezogen auf den Trockengehalt der Stoffsuspension, zugesetzt wurde.

C Mit der nach B erhaltenen Stoffsuspension wurde im Labor nach dem Rapid-Köthen-Verfahren gemäß DIN 54358 mit dem Blattbildungsgerät Modell 20-12 MC der Fa. Haage Prüfblätter mit einem Flächengewicht von ca. 100 g/m^2 hergestellt. Die Blätter wurden getrocknet und über Nacht unter Normalbedingungen bei 23°C und 50 % rel. Luftfeuchtigkeit gelagert.

[0036] Nach dem Auswiegen der Papiere wurden Flächengewicht, Aschegehalt nach DIN 54373 und Berstdruck nach DIN 63141 bestimmt.

[0037] Die Gesamtretention gibt das Verhältnis der zur Papierherstellung eingesetzten trockenen Stoffmenge zu der im fertigen Papier verbliebenen Stoffmenge wieder. Dies ist durch Auswiegen der jeweiligen Stoffmengen bestimmbar.

[0038] Die Ascheretention gibt das Verhältnis der Aschegehaltes der zur Papierherstellung eingesetzten (trockenen) Stoffmenge zu dem Aschegehalt des fertigen Papiers wieder. Dies wird durch Bestimmung des jeweiligen Aschegehaltes ermittelt.

[0039] Die Feinstoffretention gibt das Verhältnis von Feinstoffanteil der zur Papierherstellung eingesetzten (trockenen) Stoffmenge zu dem Feinstoffanteil des fertigen Papiers wieder.

[0040] Die entsprechenden Feinstoffanteile werden mit Hilfe eines Britt Dynamic Drainage Jar wie folgt bestimmt:

[0041] Eine wässrige Papierstoff-Suspension mit 0,5 g trockenen Papierstoff, aus der das Papier erzeugt wird, (StWG) wird auf ca. 1 Gew.% mit Leitungswasser verdünnt. Diese Suspension wird bei 750 UpM einige Sekunden gerührt, danach unter Rühren entwässert. Der Rückstand wird erneut mit 500 ml Wasser versetzt, gerührt und entwässert. Der Vorgang wird 4-5 mal wiederholt, bis das Filtrat völlig klar ist, d. h. es können keine feinen Fasern mehr ausgewaschen werden. Der Rückstand auf dem Sieb wird über einen tarierten Filter gegeben und gravimetrisch bestimmt (Trocknung bei 110°C).

Berechnung des Feinanteils: Feinanteil = 100 - Grobanteil (%)

[0042] Der Grobanteil entspricht der Fasermenge, die auf dem Filter ist.

$$\text{Feinanteil} = 100 - \frac{\text{Grobanteil in g}}{0{,}5\ \text{g} \times 0{,}01}\ (\%)$$

[0043] Die entsprechenden Werte aus dem Vergleichsbeispiel 1 bzw den Beispielen 1 bis 4 sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Vergleichsbeispiel 1/ Beispiele 1 bis 4	Ascheretention Gew.%	Gesamtretention Gew.%	Berstdruck kPa
mod. Stärke ohne Mineralstoffzusatz	93,3	89,1	95
mod. Stärke 9,7 Bentonit 0,3	95,3	90,7	104
mod. Stärke 9,5 Bentonit 0,5	95,2	92,1	106
mod. Stärke 9,0 Bentonit 1,0	97,6	96,7	92
mod. Stärke 9,0 Talkum 1,0	95,3	94,0	-

Vergleichsbeispiel 2

[0044] Die Arbeitsweisen A, B und C der Beispiele 1 bis 4 wurden beibehalten, jedoch wurde das in A der Beispiele 1 bis 4 genannte kationische Polymerisat als solches als Retentionshilfsmittel bei der Blattbildung getestet.

[0045] Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Vergleichs-Beispiel	kation. Anteil im Copolymerisat Gew. %	Ascheretention Gew. %	Gesamtretention Gew. %	Berstdruck kPa
2*	70	0	44,8	60

* ohne Stärkekomponente

Patentansprüche

1. Verwendung von modifizierter Stärke, die durch Aufschluß von Stärke, Stärkederivaten und/oder deren Abbauprodukten in wässriger Lösung in Gegenwart wenigstens eines kationischen Polymerisats, aufgebaut aus mindestens 20 Gew.% von polymerisierten Dialkylaminoalkyl(meth)acrylsäureamid-Einheiten, und unter Zusatz von wenigstens einem partikelförmigen, auf einem anorganischen Mineralstoff basierenden Zusatzstoff vor oder während des Aufschlußes erhalten worden ist, als Retentionsmittel für Pigmente, anorganische Füllstoffe und Feinstoffen bei der Papiererzeugung.

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Dialkylaminoalkyl(meth)acrylsäureamid-Einheiten die protonierten oder quaternisierten Einheiten von Di-C_1-C_2-alkylamino-C_2-C_6-alkyl(meth)acrylamid vorliegen.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** als quaternisierte Di-C_1-C_2-alkylamino-C_2-C_6-alkyl(meth)acrylamid-Einheiten die quaternisierten Einheiten des Dimethylaminoethyl-acrylamids oder-methacrylamids, Diethylaminopropyl-acrylamids oder -methacrylamids, Diethylaminoethyl-acrylamids oder-methacrylamids, Diethylaminomethylacrylamids oder -methacrylamids, Dimethylaminopropyl-acrylamids oder -methacrylamids, Dimethylaminomethyl-acrylamids oder -methacrylamids, N,N-Dimethylamino-2,2-dimethylpropyl-acrylamids oder -methacrylamids oder deren Mischungen vorliegen.

4. Verwendung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Einheiten mit Dimethylsulfat oder Methylchlorid als Quaternisierungsverbindungen umgesetzt wurden.

5. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** als quaternisierte Di-alkylaminoalkylacrylsäure-amid-Einheiten Trimethylammonium-propylacrylamid-chlorid-Einheiten vorliegen.

6. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die kationischen Polymerisate weitere polymerisierte Einheiten von wasserlöslichen, ungesättigten Monomeren, vorzugsweise von α, β ungesättigten Amiden, N-Vinyl-amiden, N-Hydroxyalkyl-amiden, die ggf. partiell oder vollständig verethert sind, N-Vinylpyrrolidon und/oder Diallyldimethylammoniumchlorid aufweisen.

7. Verwendung nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** sich die Amid-Einheiten von Acrylamid oder Methacrylamid, vorzugsweise von Acrylamid, ableiten.

8. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die kationischen Polymerisate bis zu 10 Gew.% an Einheiten von α, β ungesättigten, in Wasser schwer löslichen oder unlöslichen Monomeren, vorzugsweise von (Meth)acrylsäurealkylester oder Vinylazetat, aufweisen.

9. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** das kationiche Polymerisat ein Molekulargewicht MG (g/mol) von 0,1 bis 20 Mio. hat.

10. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Stärke native Stärke, vorzugsweise Kartoffelstärke, Getreidemehl, Weizenstärke, Maisstärke, Reisstärke, Erbsenstärke und/oder deren Mischungen, anionische Stärke, vorzugsweise Stärkephosphorsäuremono- oder -diester, anionische Stärkeether, vorzugsweise Carboxymethylstärke, oder kationischen Stärkederivate, vorzugsweise N-haltige Stärkeether verwendet werden.

11. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Aufschluß

der Stärkekomponente in Gegenwart von Mikropartikeln oder Mikrogelen wenigstens eines auf einem anorganischen Mineralstoff basierenden Zusatzstoffes, vorzugsweise Ton, Kieselsäuresol, gegebenenfalls mit Aluminium modifizierte Kieselsäure, gegebenenfalls mit Aluminium modifizierte Polysilikate bzw. Polyorthokieselsäure, Bentonit, Titandioxid oder Talkum durchgeführt wurde.

12. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** der anorganische Zusatzstoff in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.% bezogen auf die modifizierte Stärkekomponente, eingesetzt wurde.

13. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Gewichtsverhältnis von Stärkekomponente zu dem kationischen Homo- oder Copolymerisat im Bereich von 4:1 bis 25:1, vorzugsweise im Bereich von 10:1 bis 25:1, besonders bevorzugt 14:1 bis 20:1, bei der Modifizierung liegt.

14. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Aufschluß der Stärkekomponente bei Temperaturen von 70 bis 150°C, vorzugsweise von 90 bis 100°C, erfolgt ist.

15. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Retentionsmittel in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.% Feststoff, bezogen auf die Papierstoffmasse, zugegeben wird.

16. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** bei der Papierherstellung Altpapier eingesetzt wird.

Claims

1. Use of modified starch as retention agent for pigments, inorganic fillers and fines in paper manufacturing, said modified starch being obtained by pulping starch, starch derivatives and/or degradation products thereof in aqueous solution and in the presence of at least one cationic polymer constituted of at least 20 wt.-% of polymerized dialkylaminoalkyl(meth)acrylic acid amide moieties and with addition of at least one particulate additive prior to or during pulping which is based on an inorganic mineral substance.

2. The use according to claim 1, **characterized in that** protonated or quaternized di(C_1-C_2)alkylamino(C_2-C_6)alkyl (meth)acrylamide moieties are present as dialkylaminoalkyl(meth)acrylic acid amide moieties.

3. The use according to claim 1 or 2, **characterized in that** quaternized moieties of dimethylaminoethylacrylamide or -methacrylamide, diethylaminopropylacrylamide or -methacrylamide, diethylaminoethylacrylamide or -methacrylamide, diethylaminomethylacrylamide or -methacrylamide, dimethylaminopropylacrylamide or -methacrylamide, dimethylaminomethylacrylamide or -methacrylamide, N,N-dimethylamino-2,2-dimethylpropylacrylamide or -methacrylamide or mixtures thereof are present as quaternized di(C_1-C_2)-alkylamino(C_2-C_6)alkyl(meth)acrylamide moieties.

4. The use according to claim 3, **characterized in that** the moieties have been reacted with dimethyl sulfate or methyl chloride as quaternizing compounds.

5. The use according to one or more of claims 1 to 4, **characterized in that** trimethylammoniumpropylacrylamide chloride moieties are present as quaternized dialkylaminoalkylacrylic acid amide moieties.

6. The use according to one or more of claims 1 to 5, **characterized in that** the cationic polymers include additional polymerized moieties of water-soluble, unsaturated monomers, preferably of α,β-unsaturated amides, N-vinylamides, N-hydroxyalkylamides optionally etherified partially or completely, N-vinylpyrrolidone and/or dialkyldimethylammonium chloride.

7. The use according to claim 6, **characterized in that** the amide moieties are derived from acrylamide or methacrylamide, preferably from acrylamide.

8. The use according to one or more of claims 1 to 7, **characterized in that** the cationic polymers include up to 10 wt.-% of moieties of α,β-unsaturated monomers sparingly soluble or insoluble in water, preferably of (meth)acrylic

acid alkyl ester or vinyl acetate.

9. The use according to one or more of claims 1 to 8, **characterized in that** the cationic polymer has a molecular weight m.w. (g/mol) of from 0.1 to 20 millions.

10. The use according to one or more of claims 1 to 9, **characterized in that** native starches, preferably potato starch, cereal flour, wheat starch, corn starch, rice starch, pea starch, and/or mixtures thereof, anionic starches, preferably starch mono- or diphosphates, anionic starch ethers, preferably carboxymethylstarch, or cationic starch derivatives, preferably N-containing starch ethers, are used as starch.

11. The use according to one or more of claims 1 to 10, **characterized in that** the starch component is pulped in the presence of microparticles or microgels of at least one additive based on an inorganic mineral substance, preferably clay, silica sol, silica optionally modified with aluminum, polysilicates optionally modified with aluminum, or polyorthosilicic acid, bentonite, titanium dioxide, or talc.

12. The use according to one or more of claims 1 to 11, **characterized in that** the inorganic additive is employed in amounts of from 0.1 to 15 wt.-%, preferably from 3 to 15 wt.-%, relative to the modified starch component.

13. The use according to one or more of claims 1 to 12, **characterized in that** the weight ratio of starch component to cationic homo- or copolymer ranges from 4:1 to 25:1, preferably from 10:1 to 25:1, more preferably from 14:1 to 20:1 when performing the modification.

14. The use according to one or more of claims 1 to 13, **characterized in that** the starch component has been pulped at temperatures of from 70 to 150° C, preferably from 90 to 100°C.

15. The use according to one or more of claims 1 to 14, **characterized in that** the retention agent is added in amounts of from 0.1 to 10 wt.-%, preferably from 0.5 to 5 wt.-% solids, relative to the paper pulp.

16. The use according to one or more of claims 1 to 15, **characterized in that** waste paper is used in paper manufacturing.

Revendications

1. Utilisation d'amidon modifié obtenu par digestion d'amidon, de dérivés d'amidon et/ou de leurs produits de décomposition en solution aqueuse en présence d'au moins un polymère cationique constitué d'au moins 20 % en poids d'unités d'amide d'acide dialkylaminoalkyl(méth)acrylique polymérisées, effectuée en ajoutant avant ou pendant la digestion au moins un additif à base d'une substance minérale sous forme de particules, en tant qu'agent de rétention pour les pigments, les charges minérales et les fines dans la fabrication du papier.

2. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'**en tant qu'unités d'amide d'acide dialkylaminoalkyl (meth)acrylique, l'on utilise les unités protonées ou quaternisées du dialkyl(C_1-C_2)aminoalkyl(C_2-C_6)(méth)acrylamide.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** les unités quaternisées de dialkyl(C_1-C_2)aminoalkyl(C_2-C_6)(méth)acrylamide sont des unités quaternisées de diméthylaminoéthyl-acrylamide ou -méthacrylamide, de diéthylaminopropyl-acrylamide ou -méthacrylamide, de diéthylaminoéthylacrylamide ou -méthacrylamide, de diéthylaminométhyl-acrylamide ou -méthacrylamide, de diméthylaminopropyl-acrylamide ou -méthacrylamide, de diméthylaminométhyl-acrylamide ou -méthacrylamide, de N,N-diméthylamino-2,2-diméthylpropyl-acrylamide ou -méthacrylamide ou de leurs mélanges.

4. Utilisation selon la revendication 3, **caractérisée en ce que** les unités ont été transformées en composés quaternisés en utilisant du diméthylsulfate ou du chlorure de méthyle.

5. Utilisation selon une ou plusieurs des revendications de 1 à 4, **caractérisée en ce que** les unités quaternisées d'amide d'acide dialkylaminoalkylacrylique sont des unités de triméthylammonium-propylacrylamide-chlorure.

6. Utilisation selon une ou plusieurs des revendications de 1 à 5, **caractérisée en ce que** les polymères cationiques

comportent d'autres unités polymérisées de monomères insaturés et solubles dans l'eau, de préférence d'amides α,β-insaturés, de N-vinyl-amides, de N-hydroxyalkylamides, qui sont éventuellement partiellement ou complètement éthérifiés, de N-vinylpyrrolidone et/ou de diallyldiméthylammonium chlorure.

7. Utilisation selon la revendication 6, **caractérisée en ce que** les unités d'amide sont dérivées d'acrylamide ou de méthacrylamide, de préférence d'acrylamide.

8. Utilisation selon une ou plusieurs des revendications de 1 à 7, **caractérisée en ce que** les polymères cationiques comportent jusqu'à 10 % en poids d'unités de monomères α,β-insaturés, peu solubles ou insolubles dans l'eau, de préférence d'alkylester d'acide (méth)acrylique ou de vinyle acétate.

9. Utilisation selon une ou plusieurs des revendications de 1 à 8, **caractérisée en ce que** le polymère cationique a une masse molaire (g/mole) de 0,1 à 20 Millions.

10. Utilisation selon une ou plusieurs des revendications de 1 à 9, **caractérisée en ce qu'**en tant qu'amidon l'on utilise de l'amidon natif, de préférence de l'amidon de pommes de terre, de farine de céréales, de l'amidon de blé, de l'amidon de maïs, de l'amidon de riz, de l'amidon de petits pois, et/ou leurs mélanges, de l'amidon anionique, de préférence du mono- ou diester d'acide phosphorique d'amidon, de l'éther d'amidon anionique, de préférence du carboxyméthyl-amidon, ou des dérivés cationiques de l'amidon, de préférence de l'éther d'amidon contenant du N.

11. Utilisation selon une ou plusieurs des revendications de 1 à 10, **caractérisée en ce que** la digestion du composant d'amidon est réalisée en présence de microparticules ou de microgels d'au moins un additif à base d'une substance minérale, de préférence d'argile, de sol d'acide silicique, d'acide silicique éventuellement modifié avec de l'aluminium, de polysilicate ou d'acide polyorthosilicique éventuellement modifié avec de l'aluminium, de bentonite, de dioxyde de titane ou de talc.

12. Utilisation selon une ou plusieurs des revendications de 1 à 11, **caractérisée en ce que** l'additif minéral est utilisé en des quantités allant de 0,1 à 15 % en poids, de préférence de 3 à 15 % en poids rapporté au composant d'amidon modifié.

13. Utilisation selon une ou plusieurs des revendications de 1 à12, **caractérisée en ce que** le rapport de poids du composant d'amidon à l'homo- ou au copolymère cationique est compris entre 4 : 1 et 25 : 1, de préférence de 10 :1 à 25 : 1 et plus particulièrement de 14 :1 à 20 :1 au cours de la modification.

14. Utilisation selon une ou plusieurs des revendications de 1 à 13, **caractérisée en ce que** la digestion du composant d'amidon s'effectue à des températures comprises entre 70 et 150° C, de préférence entre 90 et 100° C.

15. Utilisation selon une ou plusieurs des revendications de 1 à 14, **caractérisée en ce que** l'agent de rétention est ajouté en une quantité comprise entre 0,1 et 10 % en poids, de préférence de 0,5 à 5 % en poids de substance solide rapporté à la masse de pâte à papier.

16. Utilisation selon une ou plusieurs des revendications de 1 à 15, **caractérisée en ce que** l'on utilise des vieux papiers dans la fabrication du papier.