



(10) **DE 10 2011 088 201 A1** 2013.06.13

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2011 088 201.4**

(22) Anmeldetag: **10.12.2011**

(43) Offenlegungstag: **13.06.2013**

(51) Int Cl.: **D21F 1/82 (2012.01)**

(71) Anmelder:

**Friedrich-Schiller-Universität Jena, 07743,
Jena, DE; Leibniz-Institut für Polymerforschung
Dresden e.V., 01069, Dresden, DE; Thüringer
Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung
Rudolstadt, 07407, Rudolstadt, DE**

(72) Erfinder:

**Schwarz, Simona, 01468, Moritzburg, DE; Petzold,
Gudrun, 01257, Dresden, DE; Heinze, Thomas,
07743, Jena, DE; Petzold-Welcke, Katrin, 99510,
Wickerstedt, DE; Schaller, Jens, 99510, Apolda,
DE; Stengel, Knut, 99444, Blankenhain, DE**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Rauschenbach, 01187, Dresden,
DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	44 42 056	A1
DE	10 2005 033 932	A1
US	2004 / 0 250 972	A1
WO	02/ 12 626	A1

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Prozesswasserreinigung in der Papierindustrie**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft ein Verfahren zur Prozesswasserreinigung in der Papierindustrie, wie es insbesondere zur Entfernung von klebenden Verunreinigungen aus den Prozesswässern im Stoffkreislauf der Papierindustrie zur Anwendung kommen kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, mit dem die Entfernung von Verunreinigungen in den Prozesswässern in Form von Stickies deutlich verbessert wird.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Prozesswasserreinigung in der Papierindustrie, bei dem 0,1–2,0 Ma-% an kationisch modifizierten, amphiphilen Polysacchariden mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette ein- oder mehrfach zu stickiehaltigen Prozesswässern zugegeben und die abgesetzten Verunreinigungen in Form von Stickies entfernt werden.

Die Aufgabe wird weiterhin gelöst durch die Verwendung von kationisch modifizierten, amphiphilen Polysacchariden mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette zur Entfernung von Verunreinigungen in Form von Stickies aus Prozesswässern der Papierindustrie.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft ein Verfahren zur Prozesswasserreinigung in der Papierindustrie, wie es insbesondere zur Entfernung von klebenden Verunreinigungen aus den Prozesswässern im Stoffkreislauf der Papierindustrie zur Anwendung kommen kann.

[0002] Die effektive Abtrennung klebriger Bestandteile, die u. a. durch das Recycling von Altpapier in den Stoffkreislauf der Papierindustrie eingebracht werden, ist nach wie vor ein ungelöstes Problem.

[0003] Diese meist klebrigen Partikel werden von den Papiermachern Stickies genannt. Der ZELLCHEMING-Fachausschuss für Altpapierverwertung empfahl 2001 folgende Definition:

- „Klebende Bestandteile können bei der Verarbeitung von Primär- und Sekundärfaserstoffen auftreten. Stickies ist die Bezeichnung für klebende Partikel, die aus dem Rohstoff Altpapier resultieren.“
- „Primär-Stickies werden mit dem Rohstoff eingetragen und kleben unter Prüfbedingungen. Sekundär-Stickies entstehen durch chemisch-physikalische Einflüsse im Prozess und kleben unter Prüfbedingungen (Putz, H. -J., Hamann, A.; Methodenvergleich zur Bestimmung von Stickies, Wochenblatt für Papierfabrikation 131(2003)5 S.218–225)“.

[0004] Bisher werden neben mechanischen Trennverfahren (z.B. mit Hydrocyclon, EP 0 470 946 A) chemische Trennverfahren eingesetzt, bei denen eine Vielzahl von Produkten zur Abtrennung vorgeschlagen werden, z.B. Talk, Kreide oder Bentonit. Diese Produkte sollen adsorbierend wirken. Ebenso werden Salze oder verschiedene (synthetische) Polymere eingesetzt, die mit Hilfe ihrer kationischen Ladung die Stickies binden sollen (FR 2 722 214 A1). Bei den eingesetzten Polymeren, wie z.B. PDADMAC oder PEI, handelt es sich um Polymere mit einer hohen Ladungsdichte.

[0005] Weiterhin wird vorgeschlagen, die Wirkung von (hydrophilen) kationischen synthetischen Polymeren mit Tensiden zu koppeln (WO 9846828 A1, EP 0 359 590 A, US 4,995,944 A). Das erfordert bei der Anwendung einen Mehrschrittprozess, was die direkte Anwendung in der Produktion erschwert.

[0006] Ebenfalls bekannt ist nach der RU 2347865 A, dass ein Polymer erst im Prozess erzeugt wird, indem das Monomer (DADMAC) in einer radikalischen Polymerisation umgesetzt wird, wobei ein Polymer mit höherer Molmasse entstehen soll.

[0007] Gemäß der WO 9846828 werden Anforderungen an die kationischen, synthetischen Polymere aufgeführt, die eine bestimmte Mindestladungsmenge und eine bestimmte Molmasse haben müssen, damit Stickies effektiv abgetrennt werden können. Während die notwendige Ladungsdichte mit mindestens 1,5 meq/g angegeben wird, ist sie vorzugsweise deutlich höher (4–15 meq/g), wenn eine befriedigende Abtrennung der klebrigen Bestandteile bewirkt werden soll. Die Quantifizierung der Abtrennung ist problematisch und mit üblichen Methoden (Messung der Trübung oder Ladung) nicht aussagekräftig, da die klebrigen Bestandteile auch nicht geladene Anteile enthalten.

[0008] Die Menge der abgetrennten Stickies wird in einer aufwändigen Prozedur (Extraktion der ausgefällten Bestandteile mit Soxhlet und gravimetrische Messung der Masse) ermittelt. Eine aussagekräftige online-Methode zur Angabe der Gehalte an Stickies existiert bisher nicht.

[0009] Weiterhin sind nach der DE 10 2005 033 932 A1 neue amphiphile Stärkederivate und ein Verfahren zu ihrer Herstellung bekannt. Diese Stärkederivate enthalten ein oder mehrere Wiederholungseinheiten in der Polysaccharidkette mit zumindest einer 2-Hydroxypropyltrimethylammoniumgruppe als hydrophilen Substituent sowie ein oder mehrere Wiederholungseinheiten dieser Polysaccharidkette mit zumindest einer Benzylgruppe als hydrophoben Substituent. Die Substituenten werden über Etherbindungen durch einfache Slurryverfahren an das Polysaccharid gekoppelt. Derartige Stärkederivate finden als biologisch abbaubare Polymere vielfältige Anwendungen als Emulgatoren in Kosmetik und Pharmazie, als Klebstoffe, Tenside, Verdickungs- und Bindemittel sowie bei der Abwasseraufbereitung.

[0010] Nachteilig bei den bisher bekannten Verfahren zur Prozesswasserreinigung in der Papierindustrie ist immer noch, dass nicht in ausreichendem Maße die Verunreinigungen in Form von Stickies entfernt werden können.

[0011] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Prozesswasserreinigung in der Papierindustrie anzugeben, mit dem die Entfernung von Verunreinigungen in den Prozesswässern in Form von Stickies deutlich verbessert wird.

[0012] Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0013] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Prozesswasserreinigung in der Papierindustrie werden 0,1–2,0 Ma.-% an kationisch modifizierten, amphiphilen Polysacchariden mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette ein- oder mehrfach zu stickiehaltigen Prozesswässern zugegeben und die abgesetzten Verunreinigungen in Form von Stickies entfernt.

[0014] Vorteilhafterweise werden als kationisch modifizierte, amphiphile Polysaccharide mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette solche Polysaccharide eingesetzt, die ein oder mehrere Wiederholungseinheiten der Polysaccharidkette mit zumindest einer 2-Hydroxypropyltrimethylammoniumgruppe als hydrophilen Substituent sowie ein oder mehrere Wiederholungseinheiten dieser Polysaccharidkette mit zumindest einer Benzylgruppe und/oder Aryl- oder Alkylgruppe als hydrophoben Substituent enthalten.

[0015] Ebenfalls vorteilhafterweise werden als kationisch modifizierte, amphiphile Polysaccharide mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette Stärke oder Chitin/Chitosan, noch vorteilhafterweise Kartoffelstärke, eingesetzt.

[0016] Weiterhin vorteilhafterweise werden die kationisch modifizierten, amphiphilen Polysaccharide mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette stickiehaltigen Prozesswässern zugegeben, die mindestens teilweise nach der Entfernung der Stickies dem Prozess wieder zugeführt werden.

[0017] Und auch vorteilhafterweise werden die Verunreinigungen in Form von Stickies, die aufschwimmen und/oder sedimentieren, danach abgetrennt.

[0018] Erfindungsgemäß erfolgt die Verwendung von kationisch modifizierten, amphiphilen Polysacchariden mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette zur Entfernung von Verunreinigungen in Form von Stickies aus Prozesswässern der Papierindustrie.

[0019] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird es erstmals möglich, Prozesswässer der Papierindustrie in deutlich höherem Maße und nahezu vollständig von Verunreinigungen in Form von Stickies zu befreien.

[0020] Gelöst wird dies, indem den stickiehaltigen Prozesswässern eine Menge an 0,1–2,0 Ma.-% kationisch modifizierten, amphiphilen Polysacchariden mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette ein- oder mehrfach zugegeben werden. Dabei ist von besonderer Bedeutung, dass der hydrophile Substituent auch für eine kationische Ladung des Polysaccharides sorgt.

[0021] Die erfindungsgemäß eingesetzten kationisch modifizierten, amphiphilen Polysaccharide sind amphiphile Stärkederivate mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette, die aus der DE 10 2005 033 932 A1 bekannt sind.

[0022] Als erfindungsgemäße kationisch modifizierte, amphiphile Polysaccharide mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette können aber auch Polysaccharide eingesetzt werden, die einen hydrophilen Substituenten und Aryl- oder Alkylgruppe als hydrophoben Substituent enthalten.

[0023] Weiterhin können auch als Polysaccharide Chitin oder Chitosan mit hydrophoben Substituenten, oder amphiphile Stärkederivate mit Substituenten auf Alkyl- oder Arylbasis erfindungsgemäß eingesetzt werden.

[0024] Der besondere Vorteil, der sich durch den Einsatz dieser kationisch modifizierten, amphiphilen Polysaccharide mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette ergeben, ist, dass nicht nur die hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften der Polysaccharide für die physiko-chemische Reaktion mit den Stickies ausgenutzt werden, sondern auch die kationische Ladung dieser Polysaccharide. Hinzu kommen hydrophob-hydrophob-Wechselwirkungen der kationisch hydrophobierten Polysaccharide mit den hydrophoben Anteilen der Stickies.

[0025] Dadurch kommt es zu einer Kombination dieser Wirkungen, die zu einem deutlich verbesserten Abtrennergebnis führt.

[0026] Die vorliegende Lösung kommt zu einem deutlich besseren Abtrennergebnis als bei Lösungen nach dem Stand der Technik, bei denen beispielsweise bereits Polysaccharide, wie Stärken oder Chitosan, eingesetzt wurden, da erfindungsgemäß die Kombination zweier Eigenschaften durch das Vorhandensein zweier Substituenten an einem Polysaccharid realisiert wird.

[0027] Da nur ein einziges Produkt in Form der kationisch modifizierten, amphiphilen Polysaccharide mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette eingesetzt wird, muss damit auch nur ein einstufiger Abtrennschritt in den Prozessablauf integriert werden.

[0028] Das verbesserte Trennergebnis wird erfindungsgemäß auch dadurch erreicht, dass eine kovalente Bindung zwischen den kationisch modifizierten, amphiphilen Polysacchariden mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette vorhanden ist, so dass die Abtrennung der Stickies über einen Einstufenprozess leicht realisiert werden kann.

[0029] Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden aufgrund des Einsatzes von kationisch modifizierten, amphiphilen Polysaccharide mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette auch „hydrophobe“ Verunreinigungen entfernt, so dass sowohl die Trübung als auch der Kohlenstoffgehalt der Prozesswässer verringert wird.

[0030] Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass die eingesetzten kationisch modifizierten, amphiphilen Polysaccharide mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette leicht und gut biologisch abbaubar sind und damit die Umwelt nicht zusätzlich belasten.

[0031] Nachfolgend wird die Erfindung an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert.

Beispiel 1

[0032] Eine Suspension aus 9,2 g Altpapier pro 1Liter Leitungswasser unter Zusatz von 0,8 g Haftetiketten wird unter Rühren und Erhitzen auf 50°C (4h) hergestellt. Nach dem Abkühlen der Suspension werden unter Rühren 10 ml eines anionischen Latex (unverdünnt) zugesetzt. Die Suspension wird charakterisiert und hat die folgenden Eigenschaften:

Trübung: 5960 NTU,

kationischer Bedarf: -1,6 mmol/l;

TOC (total organic carbon): 4000 mgC/l

Oberflächenspannung: 59,4mN/m

[0033] Um daraus Stickies abzutrennen werden definierte Mengen (siehe Tabelle 1) an kationisch modifizierter Ethylstärke mit einem $DS_N = 0,32$ und einem $DS_{Eth} = 0,04$ zugegeben und die sich bildenden Aggregate mit einem Filter abgetrennt (DS_N = Substitutionsgrad an kationischen Gruppen; DS_{Eth} = Hydrophobierungsgrad).

[0034] Die Eigenschaften der gereinigten Flüssigkeiten sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Abtrennung der klebrigen Bestandteile wird durch die Reduzierung von Trübung und TOC-Gehalt sowie die Erhöhung der Oberflächenspannung (gegenüber der Modellsuspension zur Kalibrierung) bei Polymerzugabe nachgewiesen.

Menge Polysaccharid [mg/l]	Kationischer Verbrauch [mmol/l]	Trübung [NTU]	Oberflächenspannung [mN/m]	TOC [mgC/l]
1.0	-0,82615	3509	68.6	783,2
5.0	-0,84165	3427	68.5	1356
10.0	-0,3554	51,2	69.6	48,84

[0035] Zum Vergleich wird das Experiment ebenfalls mit unmodifizierter Stärke durchgeführt. Es zeigt sich, dass diese weder eine Reduzierung von Trübung und TOC noch eine Erhöhung der Oberflächenspannung bewirkt.

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 0470946 A [0004]
- FR 2722214 A1 [0004]
- WO 9846828 A1 [0005]
- EP 0359590 A [0005]
- US 4995944 A [0005]
- RU 2347865 A [0006]
- WO 9846828 [0007]
- DE 102005033932 A1 [0009, 0021]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Putz, H. -J., Hamann, A.; Methodenvergleich zur Bestimmung von Stickys, Wochenblatt für Papierfabrikation 131(2003)5 S.218–225 [0003]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Prozesswasserreinigung in der Papierindustrie, bei dem 0,1–2,0 Ma.-% an kationisch modifizierten, amphiphilen Polysacchariden mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette ein- oder mehrmalig zu stickiehaltigen Prozesswässern zugegeben und die abgesetzten Verunreinigungen in Form von Stickies entfernt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als kationisch modifizierte, amphiphile Polysaccharide mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette solche Polysaccharide eingesetzt werden, die ein oder mehrere Wiederholungseinheiten der Polysaccharidkette mit zumindest einer 2-Hydroxypropyltrimethylammoniumgruppe als hydrophilen Substituent sowie ein oder mehrere Wiederholungseinheiten dieser Polysaccharidkette mit zumindest einer Benzylgruppe und/oder Aryl- oder Alkylgruppe als hydrophoben Substituent enthalten.
3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als kationisch modifizierte, amphiphile Polysaccharide mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette Stärke oder Chitin/Chitosan eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem kationisch modifizierte, amphiphile Kartoffelstärke eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die kationisch modifizierten, amphiphilen Polysaccharide mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette stickiehaltigen Prozesswässern zugegeben werden, die mindestens teilweise nach der Entfernung der Stickies dem Prozess wieder zugeführt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Verunreinigungen in Form von Stickies aufschwimmen und/oder sedimentieren und danach abgetrennt werden.
7. Verwendung von kationisch modifizierten, amphiphilen Polysacchariden mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette zur Entfernung von Verunreinigungen in Form von Stickies aus Prozesswässern der Papierindustrie.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen