



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer : **0 013 969 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
22.09.82

(51) Int. Cl.³ : **D 21 H 3/38**

(21) Anmeldenummer : **80100302.1**

(22) Anmeldetag : **22.01.80**

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

(54) Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Trockenfestigkeit und niedriger Nassfestigkeit.

(30) Priorität : **27.01.79 DE 2903218**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
06.08.80 (Patentblatt 80/16)

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **22.09.82 Patentblatt 82/38**

(84) Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE FR GB IT NL SE

(56) Entgegenhaltungen :
FR A 931 044
FR A 1 579 215

(73) Patentinhaber : **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder : **Hartmann, Juergen, Dr.**
Bruesseler Ring 47
D-6700 Ludwigshafen (DE)
Erfinder : **Stedefeder, Joachim, Dr.**
Albrecht-Duerer-Strasse 20
D-6840 Lampertheim (DE)
Erfinder : **Denzinger, Walter**
Wormser Landstrasse 65
D-6720 Speyer (DE)
Erfinder : **Pfohl, Sigberg, Dr.**
Am Maulbeerstueck 14
D-6720 Speyer (DE)

EP 0 013 969 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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).

Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Trockenfestigkeit und niedriger Naßfestigkeit

In der DE-C 27 41 753 wird ein Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Trockenfestigkeit und niedriger Naßfestigkeit durch Behandeln der Oberfläche des Papiers mit wasserlöslichen Salzen von Polymerisaten auf Basis äthylenisch ungesättigter Carbonsäuren vorgeschlagen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Salze von Polymerisaten wasserlösliche Alkali- und/oder Erdalkalisalze von

5 Copolymerisaten aus

- a) 90 bis 30 Gew.% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,
- b) 10 bis 70 Gew.% Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid und/oder Methacrylamid sowie ggf.
- c) bis zu 30 Gew.% eines Acrylsäure- oder Methacrylsäureesters,

die in 2 %iger wäßriger Lösung bei einer Temperatur von 20 °C eine Viskosität von 5 bis 100 mPas (Brookfield-Viskosimeter, 20 Umdrehungen/Minute) haben, verwendet werden.

Aus der FR-A-931 044 ist bekannt, die mechanische Festigkeit von Papier durch Imprägnieren von Papier mit einer wäßrigen Lösung eines Säuregruppen enthaltenden Polymeren zu verbessern. Man verwendet die freien Polycarbonsäuren, z.B. Polymethacrylsäure oder die Alkali- oder Ammoniumsalze der Polycarbonsäuren.

15 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die mechanischen Eigenschaften von Papier weiter zu verbessern, insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Trockenfestigkeit und niedriger Naßfestigkeit zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß wasserlösliche Erdalkalisalze von Polymerisaten aus

- 20 a) 91 bis 100 Gew.% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und
 - b) 0 bis 9 Gew.% Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylacetat, Maleinsäureanhydrid, Diisobuten, Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester
- verwendet werden.

Die Viskosität der Polymerisatsalze beträgt in 2 %iger wäßriger Lösung bei einer Temperatur von 25 20 °C 5 bis 100 mPas (Brookfield-Viskosimeter, 20 Umdrehungen/Minute).

Die Homo- und Copolymerisate werden nach bekannten Verfahren durch Polymerisieren der Monomeren hergestellt, vgl. US-A 2 819 189 und US-A 2 999 038. Die Monomeren bzw. deren Mischungen werden dabei kontinuierlich oder diskontinuierlich mit Hilfe von radikalischen Polymerisationsinitiatoren, vorzugsweise in Wasser, polymerisiert. Wenn man bei der Polymerisation der Monomeren bereits die 30 Alkali- bzw. Erdalkalisalze der Acrylsäure oder Methacrylsäure einsetzt, erhält man direkt die gemäß Erfindung zu verwendenden Copolymerisatsalze-Lösungen. Acrylsäure und/oder Methacrylsäure können mit den entsprechenden Amiden oder Nitrilen in Wasser nach Art einer Fällungspolymerisation polymerisiert werden. Die dabei anfallenden Copolymerisate können direkt mit Alkali- bzw. Erdalkali-hydroxiden neutralisiert werden.

35 Es ist jedoch auch möglich, bei der Polymerisation zu 10 bis 40 % mit Ammonium-, Alkali- oder Erdalkalitionen neutralisierte Acrylsäure bzw. Methacrylsäure in wäßriger Lösung zu polymerisieren und die erhaltene wäßrige Polymerisatlösung anschließend mit Erdalkalisalzen vollständig zu neutralisieren. Ein Herstellungsverfahren für die Copolymerisate, bei dem teilweise mit Ammoniumionen neutralisierte Acrylsäure oder Methacrylsäure eingesetzt wird, ist aus der DE-B 20 04 676 bekannt. Die Polymerisate 40 können auch nach dem Verfahren der umgekehrten Suspensionspolymerisation, das aus der DE-C 1 081 228 bekannt ist sowie nach dem inversen Emulsionspolymerisationsverfahren gemäß der DE-C 1 089 173 hergestellt werden.

Man kann jedoch auch die bei der Fällungspolymerisation in Wasser erhaltenen Homo- oder Copolymerisate isolieren, trocknen und mit einem oder mehreren trockenen, pulverförmigen Erdalkali- 45 hydroxiden oder -oxiden mischen. Diese pulvrigen Mischungen können dann ohne Schwierigkeiten in Wasser gelöst werden, wobei man eine klare Lösung erhält.

Besondere Bedeutung haben die Calcium- und Magnesiumsalze der oben genannten Copolymerisate. Die Polymerisate enthalten 91 bis 100, vorzugsweise 95 bis 100 Gew.% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure sowie 0 bis 9, vorzugsweise bis zu 5 Gew.% Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid oder 50 Methacrylamid, Vinylacetat, Maleinsäureanhydrid, Diisobuten sowie gegebenenfalls Acrylester oder Methacrylsäureester. Die Ester leiten sich vorzugsweise von einwertigen, primären Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ab. Besondere Bedeutung für das erfindungsgemäße Verfahren haben die Calcium- und Magnesiumsalze von Homopolymerisaten der Acrylsäure und Methacrylsäure.

Vorzugsweise verwendet man Calcium- und Magnesiumsalze sowie gegebenenfalls Mischungen von 55 Erdalkali- und Alkalisalzen von Homopolymerisaten der Acrylsäure oder Methacrylsäure sowie Copolymerisate aus Acrylsäure und Acrylamid, Acrylsäure und Acrylnitril, Acrylsäure, Methacrylsäure und Acrylamid, und Copolymerisate aus Acrylsäure, Acrylamid und Methacrylamid. Die Carboxylgruppen der Polymerisate sind zu mindestens 30 % mit Erdalkalitionen neutralisiert. Der Neutralisationsgrad beträgt im allgemeinen 70 bis 100 %. Das Mischungsverhältnis der Erdalkali- zu Alkalisalzen beträgt vorzugsweise 60 30 bis 50 zu 70 bis 50.

Eine 2 %ige wäßrige Lösung der erfindungsgemäß zu verwendenden Alkali- bzw. Erdalkalisalze hat bei einer Temperatur von 20 °C eine Viskosität (Brookfield 20/min) von 5 bis 100, vorzugsweise 10 bis

30 mPas. Der pH-Wert der Copolymerisatsalz-Lösung liegt in dem Bereich zwischen 4,0 und 10,0.

Die wasserlöslichen Erdalkalisalze der in Betracht kommenden Polymerisate werden in Form einer 1 bis 10 %igen wäßrigen Lösung auf das Papier aufgebracht. Man kann das Papier mit der Erdalkalisalzlösung der Copolymerisate imprägnieren, z.B. in einer Leimpresse, oder eine Lösung des Copolymerisatsalzes auf das Papier aufsprühen. Die Aufnahme an Präparationslösung ist von der Saugfähigkeit des eingesetzten Papiers abhängig. Bezogen auf die Feststoffe reicht es zur Erzielung einer guten Trockenfestigkeitssteigerung des Papiers aus, das Papier mit 1 bis 4 Gew.% der beschriebenen Erdalkalisalze der Polymerisate zu imprägnieren.

Die Erhöhung der Festigkeit des Papiers wird direkt nach der Trocknung des Papiers unter üblichen Bedingungen, z.B. Temperaturen von 80 bis 110 °C, erhalten. Eine Alterung des imprägnierten Papiers ist nicht erforderlich. Von besonderem Vorteil ist auch die Tatsache, daß es möglich ist, die erfindungsgemäß zu verwendenden Erdalkalisalze der Polymerisate auch zusammen mit den häufig in der Praxis eingesetzten Stärkelösungen zu verwenden, wobei die Präparationslösungen 2 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.% Stärke und 1 bis 3 Gew.% der gemäß Erfindung einzusetzenden Erdalkalisalze von Polymerisaten enthalten.

Es können alle bekannten Papierqualitäten z.B. Schreib-, Druck- und Verpackungspapiere mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Produkten imprägniert werden. Die Papiere können dabei aus einer Vielzahl von Fasermaterialien, wie Sulfit- oder Sulfat-Zellstoff (gebleicht oder ungebleicht), Holzschliff oder Altpapier hergestellt sein. Die Verwendung der Erdalkalisalze von Polymerisaten aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und den unter b) genannten Comonomeren als Oberflächenauftragsmittel für Papier führt zu einer unerwarteten Erhöhung der Trockenfestigkeit des Papiers, ohne daß dabei die Naßfestigkeit des Papiers nennenswert erhöht wird. Bei den Trockenfestigkeitseigenschaften des Papiers, die merklich verbessert werden, handelt es sich z.B. um die Reißlänge, den Berstdruck, die Rupffestigkeit, Weiterreißfestigkeit und den CMT-Wert.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert. Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht. Die angegebenen Viskositäten wurden bei einer Temperatur von 20 °C in einem Brookfield-Viskosimeter bei 20 Umdrehungen/Minute gemessen. Die Trockenreißlänge wurde gemäß DIN 53 112, Blatt 1 und die Naßreißlänge gemäß DIN 53 112, Blatt 2, bestimmt. Die Rupffestigkeit des Papiers wurde nach dem Dennison-Wachs-Test ermittelt.

Beispiel 1

Ein Homopolymerisat der Acrylsäure, das durch Polymerisieren von Acrylsäure in wäßriger Lösung mit Hilfe von Kaliumperoxiddisulfat als Katalysator erhalten wurde, wird mit Magnesiumhydroxid neutralisiert. Es wird eine 2 %ige wäßrige Lösung des Magnesiumsalzes des Homopolymerisates hergestellt, die einen pH-Wert von 5,0 aufweist.

Ein auf einer Papiermaschine hergestelltes holzfreies, ungeleimtes Offsetpapier mit einem Mahlgrad von 25 °SR, 14 % Asche (Kaolin) und 2 % Alaun und einem Gewicht von 80 g/m² wird mit einer 2 %igen wäßrigen Lösung des oben genannten Magnesiumsalzes des Homopolymerisates der Acrylsäure imprägniert und anschließend bei einer Temperatur von 100 °C getrocknet. In der Tabelle 1 sind die Viskosität der Präparationslösung, die auf das Papier aufgetragene Menge des reinen Polymerisatsalzes, bezogen auf das Gewicht des Papiers, sowie einige Eigenschaften des erhaltenen Papiers zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel 1a

Das im Beispiel 1 beschriebene Homopolymerisat der Acrylsäure wird anstelle von Magnesiumoxid mit Ammoniak neutralisiert und als 2 %ige Lösung bei einem pH-Wert von 5,0 als Imprägnierungsmittel für das im Beispiel 1 angegebene Offsetpapier verwendet (Tabelle 1).

Vergleichsbeispiel 1b

Das im Beispiel 1 beschriebene Homopolymerisat der Acrylsäure wird in nicht neutralisierter Form als 2 %ige wäßrige Lösung bei einem pH-Wert von 2,5 als Imprägnierungsmittel für das im Beispiel 1 angegebene Offsetpapier verwendet. In der Tabelle 1 sind die Eigenschaften des erhaltenen Papiers zusammen mit denjenigen Eigenschaften des Papiers zusammengestellt, die nach Behandeln des Papiers mit Wasser und Trocknen gemessen wurden (Vergleichsbeispiel 1c).

(Siehe die Tabelle 1, Seite 4)

Tabelle 1

	Beispiel 1	Vergleichsbeispiele		
		1a (Ammoniumsalz)	1b (Polysäure)	1c (Wasser)
5				
10	Viskosität der 2 %igen wäßrigen Präparationslösung [mPas]	20	15	20
	Produktaufnahme (%) (Feststoff bezogen auf trockenes Papier)	1,70	1,75	1,70
	Trockenreißlänge (m) (längs)	4 760	4 550	4 650
	Dennision (Siebseite)	16	16	16
15	Naßreißlänge (m) (längs)	180	800	850

Beispiel 2

20 Ein Copolymerisat aus 95 % Acrylsäure und 5 % Acrylamid (hergestellt durch Polymerisieren von Acrylsäure und Acrylamid in wäßriger Lösung mit Kaliumperoxidisulfat als Katalysator wird durch Umsetzung mit Calciumhydroxid in das Calciumsalz (pH-Wert = 6,0) umgewandelt. Eine 2 %ige Lösung dieses Copolymerisates wird auf ein holzfreies, ungeleimtes Offsetpapier mit 1 % Alaun, einem Mahlgrad von 25 °SR, 10 % Asche (Kaolin) und einem Gewicht von 80 g/m² aufgebracht.

25 Das imprägnierte Papier wird bei einer Temperatur von 100 °C getrocknet. Weitere Angaben über die Präparationslösung sowie die Eigenschaften des imprägnierten Papiers können der Tabelle 2 entnommen werden.

Vergleichsbeispiel 2a

30 Das im Beispiel 2 beschriebene Copolymerisat aus 95 % Acrylsäure und 5 % Acrylamid wird anstelle von Calciumhydroxid mit Ammoniak neutralisiert und als 2 %ige wäßrige Lösung bei einem pH-Wert von 6,0 als Imprägnierungsmittel für das im Beispiel 2 angegebene Offsetpapier verwendet (Tabelle 2).

Vergleichsbeispiel 2b

35 Das im Beispiel 2 angegebene Copolymerisat aus 95 % Acrylsäure und 5 % Acrylamid wird ohne Neutralisation in Form einer 2 %igen wäßrigen Lösung, die einen pH-Wert von 2,5 hat, zum Imprägnieren von Papier verwendet, das im Beispiel 2 beschrieben ist. Das Papier wurde bei der selben Temperatur
40 getrocknet, wie im Beispiel 2. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben. Zum Vergleich sind außerdem in Tabelle 2 die Werte angegeben, die man erhält, wenn man das im Beispiel 2 beschriebene Papier mit Wasser imprägniert und bei 100 °C trocknet.

Tabelle 2

	Beispiel 2	Vergleichsbeispiele		
		2a (Ammoniumsalz)	2b (Polysäure)	2c (Wasser)
45				
50	Viskosität der 2 %igen wäßrigen Präparationslösung [mPas]	20	15	20
55	Produktaufnahme (%) (Feststoff bezogen auf trockenes Papier)	1,40	1,45	1,40
	Trockenreißlänge (m) (längs)	5 750	5 200	5 350
	Dennision (Siebseite)	16	12	14
60	Naßreißlänge (m) (längs)	0	550	550

65 Die Beispiele und Vergleichsbeispiele zeigen, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Polymerisatsalze gegenüber den entsprechenden Ammoniumsalzen bzw. den Polysäuren zu einer weiteren Trockenfestigkeitssteigerung des Papiers führen ohne dabei die Naßfestigkeit des Papiers unerwünscht zu erhöhen.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Trockenfestigkeit und niedriger Naßfestigkeit durch Behandeln der Oberfläche des Papiers mit wäßrigen Lösungen von Polymerisaten, dadurch gekennzeichnet, daß wasserlösliche Erdalkalisalze von Polymerisaten aus
 - a) 91 bis 100 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und
 - b) 0 bis 9 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylacetat, Maleinsäureanhydrid, Diisobuten, Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester verwendet werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wasserlösliche Calcium- und/oder Magnesiumsalze von Polymerisaten aus
 - a) 91 bis 100 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,
 - b) 0 bis 9 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylacetat, Maleinsäureanhydrid, Diisobuten, Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester,
 die in 2%-iger wäßriger Lösung bei einer Temperatur von 20 °C eine Viskosität von 5 bis 100 mPas (Brookfield-Viskosität, 20 Umdrehungen/Minute) haben, verwendet werden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Erdalkalisalze gegebenenfalls mit Alkalisalzen der Polymerisate verwendet werden, wobei das Mischungsverhältnis der Erdalkali- zu Alkalisalzen 30 bis 50 : 70 bis 50 beträgt.
4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisatsalze in einer Menge von 1 bis 4 Gew.%, bezogen auf trockenes Papier, verwendet werden.

Claims

1. A process for the manufacture of paper having a high dry strength and a low wet strength by treating the surface of paper with an aqueous polymer solution, characterized in that there is used a water-soluble alkaline earth metal salt of a polymer of
 - a) from 91 to 100 % by weight of acrylic acid and/or methacrylic acid and
 - b) from 0 to 9 % by weight of acrylonitrile, methacrylonitrile, acrylamide, methacrylamide, vinyl acetate, maleic anhydride, diisobutylene, an ester of acrylic acid and/or an ester of methacrylic acid.
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that there is used a water-soluble calcium salt and/or magnesium salt of a polymer of
 - a) from 91 to 100 % by weight of acrylic acid and/or methacrylic acid and
 - b) from 0 to 9 % by weight of acrylonitrile, methacrylonitrile, acrylamide, methacrylamide, vinyl acetate, maleic anhydride, diisobutylene, an ester of acrylic acid and/or an ester of methacrylic acid, which has a viscosity of from 5 to 100 mPas (measured in a Brookfield viscometer at 20 revolutions per minute) in 2 % by weight strength aqueous solution at 20 °C.
3. A process as claimed in claim 1, characterized in that the alkaline earth metal salt is optionally used in conjunction with an alkali metal salt of the polymer, the ratio of alkaline earth metal salt to alkali metal salt being from 30 to 50 : 70 to 50.
4. A process as claimed in claims 1 to 3, characterized in that the polymer salt is used in an amount of from 1 to 4 % by weight, based on dry paper.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un papier à résistance élevée à l'état sec et à faible résistance à l'état humide par traitement de la surface du papier avec des solutions aqueuses de polymères, caractérisé en ce que l'on emploie des sels de métaux alcalino-terreux hydrosolubles de polymères composés de
 - a) 91 à 100 % en poids d'acide acrylique et(ou) d'acide méthacrylique et
 - b) 0 à 9 % en poids d'acrylo-nitrile, de méthacrylonitrile, d'acryl-amide, de méthacryl-amide, d'acétate de vinyle, d'anhydride maléique, de diisobutène, d'ester de l'acide acrylique et(ou) de l'acide méthacrylique.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on emploie des sels de calcium et(ou) de magnésium hydrosolubles de polymères composés de
 - a) 91 à 100 % en poids d'acide acrylique et(ou) d'acide méthacrylique et
 - b) 0 à 9 % en poids d'acrylo-nitrile, de méthacrylonitrile, d'acryl-amide, de méthacryl-amide, d'acétate de vinyle, d'anhydride maléique, de diisobutène, d'ester de l'acide acrylique et(ou) de l'acide méthacrylique,
 qui possèdent en solution aqueuse à 2 %, à la température de 20 °C, une viscosité (viscosité Brookfield à 20 tours/minute) de 5 à 100 mPas.
3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les sels de métaux alcalino-terreux sont, le cas échéant, utilisés conjointement avec des sels de métaux alcalins, la proportion de mélange des sels alcalino-terreux aux sels alcalins étant de 30 à 50 : 70 à 50.
4. Procédé suivant les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les sels des polymères sont employés en une proportion de 1 à 4 % en poids par rapport au papier sec.