

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1791/93

(51) Int.Cl.⁶ : **D21H 17/07**

(22) Anmeldetag: 6. 9.1993

(42) Beginn der Patentdauer: 15.10.1995

(45) Ausgabetag: 25. 6.1996

(56) Entgegenhaltungen:

DE 3237574A

(73) Patentinhaber:

LENZING AKTIENGESELLSCHAFT
A-4860 LENZING, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PAPIER

(57) Verfahren zur Herstellung von Papier, indem eine wässrige Suspension von zerkleinertem cellulosischen Material mechanisch behandelt und anschließend einem Blattbildungsvorgang unterzogen wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension ein tertiäres Aminoxid enthält. Das zerkleinerte cellulosische Material kann teilweise aus Altpapier stammen.

AT 401 072 B

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier, bei dem eine wässrige Suspension von zerkleinertem cellulosischen Material mechanisch behandelt und einem Blattbildungsvorgang unterzogen wird.

Es ist bekannt, daß Zellstoff, der zu Papier verarbeitet werden soll, vor der Blattbildung gemahlen werden muß. Unter Mahlen ist gemäß DIN 54 360 (November 1977) eine mechanische Behandlung des Zellstoffes in suspendiertem Zustand zu verstehen, bei der seine physikalischen Eigenschaften so verändert werden, daß er sich für die Herstellung von Papier eignet. Bei der Mahlung des aus Cellulose-Fasern und Wasser bestehenden Breies werden die Fasern geschnitten, fibrilliert und gequollen. Unter Fibrillieren versteht man das Aufspalten der Fasern parallel zur Faserachse. Ein großer Teil der Fibrillen bleibt nach dem Mahlen fransenartig an den Fasern hängen. Quellung und Fibrillierung sind für die Herstellung eines festen Papiers von großer Bedeutung.

Der Mahlvorgang ist ein energieaufwendiger Prozeß. Bei Produkten, die hochausgemahlene Faserstoffe benötigen, gehört die Zellstoffmahlung sogar zu den energieintensivsten Prozessen der Papiererzeugung. Als Mahlhilfsstoffe werden polymere Saccharide, monomere und polymere Amine, Amide und Farbstoffe empfohlen (M. Milichovsky, chemische Aspekte der Mahlung von Zellstoff, aus: Zellstoff und Papier, 38, S. 17 (1989)). Der Mahlgrad wird in Grad Schopper-Riegler (SR) angegeben. Die Festigkeit des erhaltenen Papiers ist allgemein umso höher, je höher der Mahlgrad ist.

Zur Mahlung dienen Maschinen, wie z.B. Holländer, Kegelstoffmühlen, Refiner Scheibenmühlen, Stofflöser und Pulper. Bei der Mahlung wird der Stoffbrei zwischen einem bewegten und einem feststehenden Maschinenteil bearbeitet (Handbuch der Papier- und Pappenfabrikation, (Papierlexikon), 2. Auflage, Bd. II, L-Z, 1971).

Es ist weiters bekannt, daß die Festigkeit eines Papiers mit Zusatzstoffen weiter erhöht werden kann. Solche Stoffe sind z.B. Pflanzengummi und Carboxymethylcellulose. Weiters ist aus der US-A 3,447,956 bekannt, daß Papier nach einer chemischen Behandlung, bei der es bei einer Temperatur über 100 °C in einem geschmolzenen tertiären Aminoxid gequollen wird, eine höhere Festigkeit aufweist.

Aus der DE-A 32 37 574 ist bekannt, oberflächenaktive Aminoxide, welche bis zu 15 Ethylenoxy-Reste enthalten, einer Zellstoffsuspension, die in einem Laboratoriumspulper aufgeschlagen worden ist, zuzusetzen und die so behandelte Zellstoffsuspension zu Papier zu verarbeiten. Der Zusatz des oberflächenaktiven Mittels setzt die mechanische Festigkeit des erhaltenen Papiers herab und verbessert das Wasseraufnahmevermögen.

In der US-A 3,503,700 ist beschrieben, daß Papier, welches mit einer 25%igen wässrigen Lösung eines tertiären Aminoxids getränkt, getrocknet, auf über 200 °C erhitzt, abgekühlt und mit Wasser gespült wird, um das tertiäre Aminoxid wieder auszuwaschen, nach dieser Behandlung eine höhere Festigkeit aufweist.

Andererseits wird in der Literatur zunehmend von Problemen geschrieben, die beim Verarbeiten von Altpapier auftreten. Dem Papierhersteller ist das Phänomen bekannt, daß sich Cellulosefasern, die bereits einmal oder mehrere Male zur Papierherstellung verwendet wurden, nicht mehr gut für eine erneute Blattbildung eignen. In der Fachwelt herrscht die Meinung, daß Fasern, die bereits einmal gemahlen wurden, kein weiteres Mal mehr gemahlen werden sollten (J. Lumiainen, Refining of recycled Fibre - Advantages and Disadvantages, Papermakers Conference, 187 (1992)). Dieses Problem versucht man mit speziellen Mahltechniken und durch die Zugabe von papierfremden Hilfsstoffen zu lösen. Diese Hilfsstoffe sollen u.a. die Festigkeit des Papiers weiter erhöhen.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, das herkömmliche Verfahren zur Papierherstellung weiterzuentwickeln, um die Herstellung von Papieren hoher Festigkeit zu ermöglichen, ohne daß dabei herkömmliche Hilfsstoffe verwendet werden, wobei die Mahldauer möglichst verkürzt werden soll.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Papier geht von einem Verfahren aus, bei dem eine wässrige Suspension von zerkleinertem cellulosischen Material, z.B. Halbstoff, mechanisch behandelt und anschließend einem Blattbildungsvorgang unterzogen wird und ist dadurch gekennzeichnet, daß die mechanische Behandlung in Gegenwart eines tertiären Aminoxids durchgeführt wird. Die mechanische Behandlung wird bevorzugt in einem Refiner vorgenommen.

Tertiäre Aminoxide sind als alternative Lösungsmittel für Cellulose bekannt. Aus der US-PS 2,179,181 ist beispielsweise bekannt, daß tertiäre Aminoxide Cellulose ohne Derivatisierung zu lösen vermögen und daß aus diesen Lösungen durch Fällung cellulosische Formkörper wie Fasern gewonnen werden können. In den US-PSen 3,447,939, 3,447,956 und 3,508,941 werden weitere Verfahren zur Herstellung cellulosischer Lösungen beschrieben, wobei als Lösungsmittel bevorzugt cyclische Aminoxide eingesetzt werden. Bei allen diesen Verfahren wird jedoch Cellulose bei erhöhter Temperatur physikalisch gelöst.

Es hat sich gezeigt, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren dem cellulosischen Material, z.B. Zellstoff, auch Altpapier zugegeben werden kann, und daß selbst dann die Festigkeit des entstehenden

Papiers hoch ist. Auf diese Weise kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren somit Altpapier wiederverwertet werden. Es ist bekannt, daß sich Altpapier bzw. mehrfach recycelte Cellulosefasern sich für eine erneute Blattbildung nicht gut eignen. Die genannte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beruht auf der Erkenntnis, daß zerkleinertes Altpapier, das bei Anwesenheit eines tertiären Aminoxids zusammen mit anderem cellulosischen Material erneut einer Mahlbehandlung unterzogen wird, sehr gut zur Herstellung eines höherwertigen Papiers verwendet werden kann.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß als tertiäres Aminoxid N-Methylmorpholin-N-oxid eingesetzt wird.

Die wässrige Phase der Suspension enthält das tertiäre Aminoxid am besten zwischen 55 und 72 Massen-%.

Die Erfindung betrifft weiters die Verwendung eines tertiären Aminoxids als Hilfsstoff beim mechanischen Behandeln von zerkleinertem cellulosehaltigen Material zur Herstellung von Papier. Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von N-Methylmorpholin-N-oxid erwiesen.

Mit den nachfolgenden Beispielen wird die Erfindung näher beschrieben.

Beispiele

Um den Einfluß des tertiären Aminoxids zu dokumentieren, wurde Zellstoff aus einem Holzaufschluß nach dem Sulfat- und Sulfitverfahren einer standardisierten Mahlbehandlung nach DIN 54 360 (November 1977) des Normenausschusses Papier und Pappe im Deutschen Institut für Normung e.V.) bei Raumtemperatur unterworfen. Zweck einer solchen Mahlbehandlung ist es, Voraussetzungen zum Beurteilen der Festigkeitseigenschaften von Zellstoffen zu schaffen. Das ist nur dann möglich, wenn Probeblätter unter festgelegten, reproduzierbaren Bedingungen gebildet und dann auf ihre Festigkeitseigenschaften geprüft werden.

Gemäß dem in der DIN 54 360 beschriebenen Verfahren wurden Suspensionen von Vorhydrolyse-Sulfatzellstoff ("Buckeye V5 high grade pulp"), einem Sulfit-Zellstoff ("Buchenholz-Kochzellstoff) und einem weiteren Buchenholz-Rochzellstoff, der mechanisch vorgemahlen (Siebgröße 350 µm) wurde, in einer Jokromühle zu verschiedenen SR-Graden gemahlen, wobei die Stoffdichte der Suspensionen einheitlich 12% betrug. Diese Zellstoffe sind keine klassischen Zellstoffe für die Papierherstellung; sie wurden gewählt, um den günstigen Einfluß des Aminoxids besser zu zeigen. Mit klassischen Papierzellstoffen werden durchwegs noch bessere Ergebnisse erzielt. Für jeden Versuch wurde als Suspensionsmedium sowohl Wasser als auch eine wässrige Lösung von NMMO (60% Masse NMMO, 40% Masse Wasser) verwendet.

Die Blattbildung aus den jeweils erhaltenen Zellstoff-Suspensionen wurde gemäß DIN 54 358 T1 (Februar 1981) durchgeführt. Die Festigkeitsprüfung (Reißlänge) der erhaltenen Blätter erfolgte gemäß dem in DIN 53 112 (Oktober 1981) beschriebenen, standardisierten Verfahren. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen angegeben.

Tabelle 1

Vorhydrolyse-Sulfatzellstoff (Southern pine, Buckeye V5, Procter & Gamble)			
Mahldauer (min)	10	20	30
Suspensionsmedium Wasser:			
Mahlgrad (°SR): Reißlänge (m):	8 700	9 800	10 1000
Suspensionsmedium 60% NMMO, 40% Wasser:			
Mahlgrad (°SR): Reißlänge (m):	10 900	11 1300	12 1500

AT 401 072 B

Tabelle 2

Sulfitzellstoff (Buchenholz, Lenzing)			
Mahldauer (min)	10	20	30
Suspensionsmedium Wasser:			
Mahlgrad (°SR): Reißlänge (m):	32 1800	42 2100	47 2500
Suspensionsmedium 60% NMMO, 40% Wasser:			
Mahlgrad (°SR): Reißlänge (m):	37 2100	47 2500	54 3100

Tabelle 3

Sulfitzellstoff (vorgemahlen) (BKZ vorgemahlen, Lenzing)			
Mahldauer (min)	10	20	30
Suspensionsmedium Wasser:			
Mahlgrad (°SR): Reißlänge (m):	51 1100	63 1700	72 1600
Suspensionsmedium 60% NMMO, 40% Wasser:			
Mahlgrad (°SR): Reißlänge (m):	57 1400	67 1600	67 1900

Aus allen Tabellen ist ersichtlich, daß die Reißlänge des jeweiligen Papiers mit zunehmender Mahldauer zunimmt, wobei in jedem Fall die Anwesenheit von NMMO dem Papier eine höhere Reißlänge verleiht. Besonders ausgeprägt ist diese Wirkung beim Vorhydrolyse-Sulfitzellstoff (siehe Tabelle 1), wo die Anwesenheit von NMMO beim Mahlen der Cellulosefasern die Reißlänge des erhaltenen Papiers um bis zu 50% erhöht.

Es ist weiters aus allen Tabellen ersichtlich, daß die Anwesenheit des NMMO zur einer effizienteren Mahlung führt, da bereits in kürzerer Zeit hohe Mahlgrade erzielbar sind. Dies ist naturgemäß mit einer Energieeinsparung verbunden. Erstaunlich dabei ist, daß die Zunahme des Mahlgrades zur Zunahme der Reißlänge nicht proportional ist. So bewirkt beispielsweise die Anwesenheit des NMMO bei einer 30-minütigen Mahlung von Vorhydrolyse-Sulfitzellstoff zwar eine Steigerung des Mahlgrades um 20%, aber eine Zunahme der Reißlänge um 50%.

Es ist weiters ersichtlich, daß der vorgemahlene Sulfit-Zellstoff (Tabelle 3), der aufgrund seiner schlechten Faserbildungseigenschaften nach 30-minütigem Mahlen ein Papier mit einer Reißlänge von nur 1600 m ergibt, mit Zusatz von NMMO ein qualitativ höherwertiges Papier mit einer Reißlänge von 1900 m ergibt, welches mit einem Papier aus qualitativ höherwertigem Sulfitzellstoff vergleichbar ist (Tabelle 2), das aus einer Suspension erhalten wurde, welche 10 min ohne Anwesenheit von NMMO gemahlen wurde. Dies bedeutet, daß ein Stoff, der sich auf herkömmliche Weise nur zu einem minderwertigen Papier verarbeiten läßt, beim Mahlen in Anwesenheit von NMMO zu einem qualitativ höherwertigen Papier verarbeiten läßt.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für alle Zellstoffarten und ist vom gewählten Aufschluß unabhängig.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren konnte darüberhinaus auch Altpapier, das aus Fasern bestand, die bereits mehrmals einem herkömmlichen Mahlen und Blattbilden unterzogen wurden, zusammen mit Zellstoff zu qualitativ höherwertigem Papier verarbeitet werden, ohne daß weitere Hilfsstoffe zugegeben werden mußten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Papier, bei dem eine wässrige Suspension von zerkleinertem cellulosischen Material mechanisch behandelt und anschließend einem Blattbildungsvorgang unterzogen wird,
5 **dadurch gekennzeichnet**, daß die mechanische Behandlung in Gegenwart eines tertiären Aminoxids durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als das zerkleinerte cellulosische Material ein Material eingesetzt wird, das einem Blattbildungsvorgang bereits einmal unterzogen wurde.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das eingesetzte cellulosische Material teilweise aus Altpapier stammt.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als
15 tertiäres Aminoxid N-Methylmorpholin-N-oxid eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die wässrige Phase der Suspension das tertiäre Aminoxid zu 55 bis 72 Massen-% enthält.
- 20 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mechanische Behandlung in einem Refiner vorgenommen wird.
7. Verwendung eines tertiären Aminoxids als Hilfsstoff beim mechanischen Behandeln von zerkleinertem cellulosischem Material zur Herstellung von Papier.
- 25 8. Verwendung von N-Morpholin-N-oxid als Hilfsstoff beim mechanischem Behandeln von zerkleinertem cellulosischem Material zur Herstellung von Papier.

30

35

40

45

50

55