

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT

(12) Ausschließungspatent

(11) DD 284 714 A5



Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) D 21 H 17/26
D 21 H 17/52

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD D 21 H / 332 258 1	(22)	31.08.89	(44)	21.11.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	siehe (73)
(72)	Ganiev, Rashid G.; Gritsulyak, Vyacheslav N.; Rylsky, Alexandr U.; Romanenko, Eleonora D.; Katalevskaya, Inessa V.; Tribunsky, Vladimir V.; Zagoruiko, Vladimir V.; Vaikhanskaya, Alla V.; Korenevskaya, Kira F.; Pavlova, Elina S.; Vasilchenko, Jury A., SU
(73)	UKRAINSKOE NAUCHNO-PROIZVODSTVENNOE OBIEDINENIE TSELLJULOZNO-BUMAZHNOI PROMYSHLENNOSTI (UKRNPOBUMPROM), Kiev; KHERSONSKY TSELLJULOZNY ZAVOD PROIZVODSTVENNOGO OBIEDINENIA UKRAINSKOI TSELLJULOZNO-BUMAZHNOI PROMYSHLENNOSTI, Tsjurupinsk, SU
(74)	Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Naßfestpapier

(55) Herstellungsverfahren; zellulosehaltiges Naßfestmaterial; Papier; Polymerisationsbeschleuniger; Harz; verschiedener Aschengehalt

(57) Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Naßfestpapier. Das Ziel besteht in der Entwicklung eines Verfahrens, das es ermöglicht, den Naßfestigkeitswert von Papieren mit verschiedenem Aschengehalt zu steigern. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Auswahl eines entsprechenden Polymerisationsbeschleunigers für Harz zu entwickeln, das es ermöglicht, ohne zusätzlichen Energie- und Materialaufwand den Naßfestigkeitswert des herstellbaren Papiers mit verschiedenem Aschengehalt zu verbessern. Das Verfahren zur Herstellung von Naßfestpapier besteht darin, daß man der Zerstoffaufschlämmung eine Polyaminpolyamidepichlorhydrinharz und einen Polymerisationsbeschleuniger, wobei als solcher ein Produkt der Umsetzung der Karboxymethylzellulose oder ihres Natriumsalzes, die einen zwischen 0,25 und 0,70 liegenden Substitutionsgrad an Karboxymethylgruppen hat und 20 bis 40 Ma.-% Grundsubstanz enthält, mit Epichlorhydrin bei ihrem Molverhältnis von 1,0:0,02 bis 1,0:0,04 dient, zusetzt, ein Pappengußzeugnis aus der erhaltenen Papiermasse formt und dieses anschließend preßt und trocknet.

ISSN 0433-6461

8 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Naßfestpapier durch Zusetzen eines Polyaminpolyamidepichlorhydrinharzes und eines Polymerisationsbeschleunigers zur Zellstoffaufschlammung, Formung eines Pappengußzeugnisses aus der erhaltenen Masse unter anschließendem Pressen und Trocknen desselben, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Polymerisationsbeschleuniger ein Produkt der Umsetzung der Karboxymethylzellulose oder ihres Natriumsalzes, die einen zwischen 0,25 und 0,70 liegenden Substitutionsgrad an Karboxymethylgruppen hat und 20 bis 40 Ma.-% Grundsубstanz enthält, mit Epichlorhydrin bei ihrem Molverhältnis von 1,0:0,2 bis 1,0:0,04 dient.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der genannte Polymerisationsbeschleuniger in einer Menge von 0,1 bis 1,5%, bezogen auf die Masse der absolut trockenen Zellulose der Zellstoffaufschlammung zugesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Zellstoffaufschlammung Füllstoffe und funktionelle Zusätze zusätzlich zugegeben werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von zellulosehaltigen Naßfestmaterialien und betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von Naßfestpapier.

Die vorgeschlagene Erfindung wird in der Zellstoff- und Papierindustrie und in der Textilindustrie Verwendung finden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Eines der aktuellen Probleme der Zellstoff- und Papierindustrie besteht in der mechanischen Verfestigung von Papier und Karton in feuchtem Zustand. Dies ist erforderlich, um das erhöhte Abrissen der Papierbahn sowohl im Laufe ihrer Formung als auch bei weiterem Einsatz durch Verbraucher zu verhindern. Bei der Herstellung von Naßfestpapier in einem neutralen Medium benutzt man weitgehend Polyaminpolyamidepichlorhydrinharze. Dazu tragen folgende Umstände bei und zwar ihre hohe Wirksamkeit, unbeschränkte Wasserlöslichkeit, ihr starkes Flockungsvermögen und das Fehlen von freiem Formaldehyd. Wie auch alle anderen Harze, die im Zweig zur Verwendung kommen, weisen jedoch die oben angegebenen Harze einen bedeutenden Nachteil auf, d. h. eine langsame Härtung in der Fertigproduktion (Papier und Karton). Zur Härtung derselben dienen Polymerisationsbeschleuniger unterschiedlicher chemischer Natur.

Bekannt ist ein Verfahren zur Herstellung von Naßfestpapier (US, A, 3058873), welches das Zusetzen von 0,5 bis 2 Ma.-% Polyaminpolyamidepichlorhydrinharz und 0,1 bis 0,2 Ma.-% Polymerisationsbeschleuniger zur Zellstoffaufschlammung vorsieht, deren Konzentration 2,5% und Mahlgrad 750 Einheiten betragen, wobei als Polymerisationsbeschleuniger Karboxymethylzellulose (KMZ), ein technisches Produkt der Firma Herkules (US) dient. Karboxymethylzellulose zeichnet sich durch einen 0,7 betragenden Substitutionsgrad an Karboxymethylgruppen und einen Grundsубstanzgehalt von 80% aus.

Aus der erhaltenen Papiermasse werden Handschöpfungsmuster durch Pressen und anschließendes Trocknen geformt. Der Naßfestigkeitswert von Papier, d. h. die Bruchbelastung in feuchtem Zustand, nimmt dabei von 4,8 bis 7,8 auf 5,8 bis 9,1 Pfund/Zoll (abhängig vom Harzaufwand) zu. Zur Erhöhung dieses Wertes auf 7,9 bis 13,5 Pfund/Zoll ist die zusätzliche Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 105°C innerhalb von 10 min zweckmäßigerweise durchzuführen.

Die genannten Ergebnisse zeugen davon, daß der Höchsteffekt unter gemeinsamer Verwendung des Beschleunigers und der Karboxymethylzellulose mit Durchführung der zusätzlichen Wärmebehandlung erreicht werden kann; der letztgenannte Prozeß ist jedoch sehr teuer, wodurch der Wert des vorgeschlagenen Verfahrens herabgesetzt wird. Die Karboxymethylzellulose, wie dies in der Patentschrift verzeichnet wird, enthält außerdem 80% Grundsубstanz, was nur im Falle der Verwendung des Waschens der Karboxymethylzellulose von bei der Reaktion angefallenen Nebenprodukten erzielt wird, weil die Ausbeute an fertigem Produkt durch Veresterung der Zellulose nach den Berechnungen 40 Ma.-% nicht übersteigen kann. Das beschriebene Verfahren ist außerdem relativ wenig effektiv, weil die Steigerung der Naßfestigkeit nur um 16 bis 21% zu beobachten ist. Da das Verfahren die Herstellung von aschenfreiem Papier ermöglicht, wird der erzielte Effekt bei der Füllstoffanwendung noch geringer sein.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der vorliegenden Erfindung besteht in der Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Naßfestpapier, das es ermöglicht, den Naßfestigkeitswert von Papieren mit verschiedenem Aschengehalt zu steigern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das Verfahren zur Herstellung von Naßfestpapier durch Auswahl eines entsprechenden Polymerisationsbeschleunigers für Harz zu vervollkommen, der die Steigerung des Naßfestigkeitswerts von Papieren mit verschiedenem Aschengehalt ohne zusätzlichem Energie- und Materialaufwand sichern wird.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß ein Verfahren zur Herstellung von Naßfestpapier durch Zusetzen eines Polyaminpolyamidepichlorhydrinharzes und eines Polymerisationsbeschleunigers zur Zellstoffaufschlammung, Formung eines Handschöpfungsmusters aus der erhaltenen Masse unter anschließendem Pressen und Trocknen desselben vorgeschlagen wird, bei dem erfindungsgemäß als Polymerisationsbeschleuniger ein Produkt, entstanden durch Umsetzung der Karboxymethylzellulose oder ihres Natriumsalzes, die einen zwischen 0,25 und 0,70 liegenden Substitutionsgrad an Karboxymethylgruppen hat und 20 bis 40 Ma.-% Grundsubstanz enthält, mit Epichlorhydrin bei ihrem Molverhältnis von 1,0:0,02 bis 1,0:0,04 dient.

Der bei diesem Verfahren zum Einsatz kommende Beschleuniger enthält solche chemisch aktiven Epoxyfragmente, welche eine stärkere Zurückhaltung des Naßfestharzes und das Schaffen von günstigen Bedingungen zur Härtung des Harzes bei der Aufbewahrung des hergestellten Papiers bewirken. Der Beschleuniger mit dieser Zusammensetzung ergibt eine Erhöhung des Naßfestigkeitswerts im Moment der Herstellung um etwa 50% sowie zur Zunahme der Harzhärtungsgeschwindigkeit und Größe dieses Kennwerts bei der Aufbewahrung von hergestellten Papieren bei. Der Polymerisationsbeschleuniger wirkt bei der Herstellung von Papieren mit unterschiedlichem Aschengehalt. Durch Verwendung dieses Verfahrens zur Herstellung von Naßfestpapier wird die Steigerung des Naßfestigkeitswerts ohne Vergrößerung des Energie- und Materialaufwands, d. h. ohne Einsatz von teuren und komplizierten Ausrüstungen gesichert.

Zur Erzielung des optimalen Naßfestigkeitswerts ist der genannte Beschleuniger in einer Menge von 0,1 bis 1,5%, bezogen auf das Gewicht des absolut trockenen Zellstoffs, der Zellstoffaufschlammung zweckmäßigerweise zuzusetzen. Um das Sortiment von Naßfestpapieren zu erweitern, sind der Zellstoffaufschlammung Füllstoffe und funktionelle Zusätze zuzugeben. Der im Verfahren anwendbare Beschleuniger zur Harzpolymerisation wird durch Umsetzung der Karboxymethylzellulose (KMZ) oder ihres Natriumsalzes, die einen zwischen 0,25 und 0,70 liegenden Substitutionsgrad an Karboxymethylgruppen hat und 20 bis 40 Ma.-% Grundsubstanz enthält, mit Epichlorhydrin bei einem Molverhältnis der Komponenten wie 1,0:0,02 bis 1,0:0,04 hergestellt. Bei der Synthese kann die handelsübliche Karboxymethylzellulose mit den angegebenen Kennwerten verwendet werden, oder auf Wunsch vom Verbraucher kann die Synthese mit der Herstellung der Karboxymethylzellulose nach dem bekannten Verfahren vereinigt werden, bei dem als Ausgangsstoff Baumwollzellulose oder Holzzellstoff dient. Man behandelt sie mit wäßriger Lösung von Alkalimetallhydroxid vorzugsweise von Natriumhydroxid, um die Reaktionsfähigkeit durch Bildung der Natron- oder Hydratzellulose zu erhöhen. Dann gibt man ein Veresterungsmittel Monochloressigsäure oder ihr Salz zu, vermischt innig und setzt Epichlorhydrin zu. Die gleichzeitige Zugabe beider Stoffe unter ununterbrochenem Umrühren derselben ist auch zulässig. Damit die Nebenreaktionstiefe (Hydrolyse der Natronzellulose und des Natriummonochlorazetats oder (Verseifung der Monochloressigsäure) vermindert wird, wird das 17%ige Alkali zur Merzerisierung gewöhnlich eingesetzt, und der Gesamtprozeß von der Alkalizugabe ab und 2 Stunden nach dem Zusetzen von Epichlorhydrin erfolgt bei einer Temperatur von 12 bis 20°C. In diesem Temperaturbereich setzen die Veresterungs- und Vernetzungsreaktionen ein. Zwecks Beendigung dieser Reaktionen erhöht man die Temperatur auf Werte, die von der Natur des anwendbaren Veresterungsmittels abhängen.

Zum Entfeuchten des hergestellten Beschleunigers und Verhindern der hydrolytischen Spaltung desselben während der Lagerung oder Förderung wird der letztgenannte getrocknet.

Das Endprodukt ist ein streubarer Stoff, der praktisch vollständig wasserlöslich ist, wobei er seine Faserstruktur verliert. Der Wirkungsmechanismus des Endprodukts ist darauf zurückzuführen, daß es der Papiermasse zugesetzt auf der Zellulosefaser adsorbiert wird, wodurch die Anzahl von in Wechselwirkung mit Harz zu bringenden funktionellen Gruppen anwächst und ein mehr verzweigtes Netzwerk gebildet wird, welches das Eindringen von Wasser ins Zellulosemolekül verhindert.

Von dem in der Patentschrift Nr. 3058873 (US, A) beschriebenen Stoff mit der gleichen Zweckbestimmung (technische Karboxymethylzellulose) der Firma Herkules US, deren Substitutionsgrad an Karboxymethylgruppen 0,7 und Grundsubstanzgehalt 80% beträgt, unterscheidet sich der im Verfahren anwendbare Beschleuniger durch einen weiteren Bereich von Substitutionsgraden sowie dadurch, daß er epichlorhydrinmodifiziert ist und einen geringeren Grundsubstanzgehalt aufweist.

Die Gesamtheit der genannten Unterschiede ermöglicht die Erhöhung der Wirksamkeit des vorgeschlagenen Beschleunigers, d. h. seiner Fähigkeit, bei sonst gleichen Bedingungen mehr die Naßfestigkeit des Papiers zu steigern. Dies ist auf folgende Weise zu erklären.

Das Vorliegen von Karboxymethylgruppen im Bestand des auf der Zellulosefaser adsorbierten Beschleunigers bietet der Zellulose die Möglichkeit, in zusätzliche wirksamere Wechselwirkung mit dem Harz zu treten, weil die angegebenen Gruppen gegenüber den Hydroxylgruppen des Zellstoffs chemisch aktiver sind. Von diesem Standpunkt aus gesehen ist ein Veresterungsgrad von 0,25 bis 0,70 (vorzugsweise 0,5) optimal. Bei der Verminderung der unteren Grenze kann sich die Anzahl der zusätzlich aktiven Gruppierungen als ungenügend erweisen, und die Erhöhung der oberen Grenze kann bei der Papiertrocknung zum thermooxydativen hydrolytischen Abbau führen, der die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Beschleunigers herabsetzt.

Die Verringerung des Substitutionsgrades an Karboxymethylgruppen bewirkt außerdem die Herabsetzung des Veresterungsmittelverbrauchs, was den zusätzlichen Vorteilen des erfindungsgemäßen Beschleunigers auch zuzuschreiben ist. Das Zusetzen von Epichlorhydrin aktiviert den Beschleuniger wahrscheinlich dadurch, daß seine Wechselwirkung mit dem Harz erleichtert wird, weil zu dieser Wechselwirkung nicht aus sterischen Gründen schwer zugängliche Hydroxylgruppen, sondern das leichter erreichbare und vielleicht chemisch aktivere Epoxyfragment zugezogen wird. Der optimale Epichlorhydrinverbrauch, ausgehend von 0,02 bis 0,04 Mol je 1 Mol Karboxymethylzellulose oder Natriumsalz derselben, ist einerseits durch Notwendigkeit, eine ausreichende Anzahl von Polymerisationskeimen zu sichern, und andererseits durch Verhindern solch eines Vernetzungsgrades des Makromoleküls der Karboxymethylzellulose bedingt, bei dem der Beschleuniger seine Wasserlöslichkeit verliert.

Beide Beschleuniger, d. h. der im erfindungsgemäßen Verfahren anwendbare und der in der Patentschrift Nr. 3058873 (US, A) beschriebene, kennzeichnen sich durch den Begriff „Grundsubstanz“. Da bei der Synthese von Zelluloseestern und Produkten auf ihrer Basis eine ganze Reihe von Nebenprozessen, und zwar Hydrolyse der Natronzellulose, Verseifung oder Hydrolyse des Veresterungsmittels, Hydrolyse des Vernetzungsmittels insbesondere des Epichlorhydrins verläuft, stellt das Reaktionsgut ein kompliziertes System dar, bei dem der Estergehalt mit dem oben erwähnten Begriff beschrieben und durch Fällungsanalyse in Form von Kupfersalz quantitativ bestimmt wird.

Nach der Menge des Hauptbestandteils der Karboxymethylzellulose der Firma Herkules US, die 80% beträgt, zu schließen ist die KMZ durch Waschen aufbereitet. Im Unterschied dazu ist das Waschen bei der Synthese des erfindungsgemäßen Beschleunigers ausgeschlossen, wodurch er 20 bis 40% Grundsubstanz enthält, wobei von den bei der Reaktion angefallenen Nebenprodukten das Natriumglykolat (35 bis 40%) dominiert, welches durch Verseifung (Hydrolyse) des Veresterungsmittels entsteht. Als die Karboxylgruppe enthaltender Stoff ist es fähig, die Härtung von Harzen zu katalysieren, die die Epoxygruppe enthalten. Die Ausschließung des Waschprozesses aus der Technologie zur Herstellung des Beschleunigers macht deshalb die Technologie nicht nur wirtschaftlicher, sondern gestattet auch, die Wirksamkeit des Beschleunigers gegenüber dem Beschleuniger der Firma Herkules US zu steigern.

Das Verfahren zur Herstellung von Naßfestpapier wird erfindungsgemäß wie folgt durchgeführt. Man bereitet eine Aufschlämmung aus drei Zellstoffarten, und zwar gebleichtem veredeltem Sulfatzellstoff aus Nadelholz (20 Ma.-%), Mischholz Zellstoff (30 Ma.-%) und Laubholz Zellstoff (50 Ma.-%) auf. Da der Laubholz Zellstoff die Festigkeitseigenschaften des Materials bedeutend herabsetzt, war sein Einsatz in der Papiermasse von einem Wunsch diktiert, den erfindungsgemäßen Beschleuniger unter harten Bedingungen zu prüfen. Zur Papierherstellung wird der Zellstoff von zwei ersten Sorten in einem Zentrifugalmahlgerät nach dem Standardverfahren bis zum Erzielen eines Mahlgrades von 30°SR gemahlen und der Laubholz Zellstoff in einem Stofflöser aufgelöst, nach der Konzentrationsbestimmung wird eine erforderliche Mischung zusammengesetzt. Man setzt dann den Polymerisationsbeschleuniger, einen aufgeschlammten Füllstoff (von verschiedener Natur) und ein Polyaminpolyamidepichlorhydrinharz „Nadavin LT“ zu, indem man die Bestandteile der Reihe nach wie oben angegeben nach dem innigen Umrühren der Masse mit jedem der Bestandteile zugibt. Die Papierbreizusammensetzung ist wie folgt: bis 100 Ma.-% Faser, 11 bis 24,9 Ma.-% Füllstoff, 0,3 bis 0,4 Ma.-% Harz, 0,1 bis 1,5 Ma.-% Beschleuniger.

Füllstoffe werden dem Papierbrei gewöhnlich zur Erweiterung des Sortiments und Herstellung von Sonderpapier (zum Beispiel Dekorationspapier) zugegeben. Bei fehlenden Füllstoffen und funktionellen Zusätzen, d. h. bei der Herstellung von aschenfreien Papieren, zeigt jedoch der Beschleuniger eine höhere Wirksamkeit.

Der Beschleuniger kann der Zellstoffaufschlämmung mit einer auf 15°C erniedrigten Temperatur zugesetzt werden, und er erhöht dabei den Naßfestigkeitswert ebenfalls. Dadurch wird die Möglichkeit, das Verfahren unter verschiedenen Klimabedingungen zu verwenden, erweitert. Der Beschleuniger ist beim Einsatz von Harzen anderer Sorten (Luresin, Kümene) und anderer chemischer Natur (zum Beispiel Melamin-Formaldehyd-Harze) ausreichend wirksam. Er verliert außerdem seine Aktivität bei der Viskositätserhöhung des Harzes auf 0,15 Pa · s, was bei der Alterung desselben der Fall ist, nicht.

Um 3,90 ± 0,15g schwere Laborproben von Naßfestpapier zuzubereiten, werden Handschöpfungsmuster aus dem hergestellten Papierbrei auf einem Blattapparat geformt und dann gepreßt und getrocknet. Die Hälfte der hergestellten Proben unterwirft man der zusätzlichen Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 110°C innerhalb von 5 min.

Bei allen hergestellten Proben bestimmt man nach den bekannten Verfahren die Bruchkraft in trockenem und feuchtem Zustand, den Aschenmasseanteil und die Zurückhaltung des Füllstoffs. Bei der Ermittlung der Bruchkraft für Papier in feuchtem Zustand beträgt die Zeit, wo die Proben naß werden, 30s.

Nachstehend werden die konkreten Ausführungsbeispiele der vorgeschlagenen Erfindung angeführt.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einen mit Mantel versehenen Reaktor gießt man 140l Wasser ein und gibt 120kg handelsübliches Natriumsalz der Karboxymethylzellulose bei einer Temperatur von 17°C unter ununterbrochenem Umrühren innerhalb von 1 Stunde zu, wobei das Natriumsalz der Karboxymethylzellulose einen 0,5 betragenden Substitutionsgrad an Karboxymethylgruppen aufweist und 30 Ma.-% Grundsubstanz enthält. Man setzt danach 0,826 kg Epichlorhydrin bei seinem Molverhältnis zur Karboxymethylzellulose wie 0,04:1 zu, rührt innerhalb von 1 Stunde weiter und hält anschließend die Reaktionsmasse innerhalb von 2 Stunden bei einer Temperatur von 65°C. Der hergestellte Polymerisationsbeschleuniger wird zum Entfeuchten bei 100°C getrocknet.

Beispiel 2

In einen mit Mantel versehenen Reaktor wird die 17%ige Natriumhydroxidlösung eingepumpt, wobei die Temperatur derselben zwischen 12 und 20°C gehalten wird. In die Alkalilösung bringt man 35kg Zellstoff (bezogen auf die absolut trockene Substanz) unter kontinuierlichem Umrühren ein und führt die Merzerisierung innerhalb von 1,5 Stunden durch. Der Hydratzellulose fügt man die Monochloressigsäure oder ihr Natriumsalz als Veresterungsmittel hinzu und hält das Gemisch bei der angegebenen Temperatur innerhalb von 1,5 Stunden. Dann wird eine erforderliche Menge von Epichlorhydrin bei seinem Molverhältnis zur Karboxymethylzellulose wie 0,02:1 bis 0,04:1 zugegeben, wobei man das Umrühren innerhalb von 2 Stunden fortsetzt, die Temperatur auf 60 bis 90°C erhöht und das Gemisch bei dieser Temperatur innerhalb von 2 Stunden hält. Nach der Beendigung der Veresterungs- und Vernetzungsreaktion wird das hergestellte Produkt zum Entfeuchten bei 100°C getrocknet. Die nachstehende Tabelle 1 gibt die technologischen Parameter von 6 verschiedenen Ausführungsformen des beschriebenen Prozesses und Kennwerte des hergestellten Polymerisationsbeschleunigers an.

Tabelle 1

Lfd. Nr.	Parameter des technologischen Prozesses und Kennwerte des Beschleunigers	Ausführungsformen des Beispiels 2			
		2.1	2.2	2.3	2.4
1	2	3	4	5	6
1.	Lösungsvolumen von 17%igem NaOH in Litern	120	175	140	140
2.	Zellstoffmenge in kg	35	35	35	35
3.	Epichlorhydrinmenge in kg	0,826	0,826	0,826	0,826
4.	Veresterungsmittelmenge in kg				
	– Monochloressigsäure	–	–	–	–
	– Natriumsalz der Monochloressigsäure	60	60	30	60
5.	Zellstoff-Veresterungsmittel-Epichlorhydrin-Molverhältnis	1:2,4:0,04	1:2,4:0,04	1:1,2:0,04	1:2,4:0,04
6.	Mischungstemperatur von Reagenzien in °C	12	16	16	20
7.	Veresterungs- und Vernetzungstemperatur in °C	65	65	65	65
8.	Substitutionsgrad an Karboxymethylgruppen	0,40	0,52	0,26	0,47
9.	Wasserlöslichkeit in %	93	100	93	100
10.	Grundsubstanzgehalt in Ma.-%	34	32	20	38

Fortsetzung der Tabelle 1

Lfd. Nr.	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9
1	7	8	9	10	11
1.	140	140	140	140	140
2.	35	35	35	35	35
3.	0,826	0,826	0,826	0,826	0,41
4.	–	–	24	65	–
	60	60	–	–	60
5.	1:2,4:0,04	1:2,4:0,04	1:1,2:0,004	1:3,2:0,04	1:2,4:0,02
6.	16	16	16	16	16
7.	60	65	80	90	60
8.	0,48	0,47	0,25	0,70	0,46
9.	99	90	97	99	96
10.	34	34	30	40	36

Beispiel 3

38,4g gebleichter veredelter Sulfatzellstoff aus Nadelholz und 57,6g Mischholzzellstoff werden in einem Zentrifugalmahlgerät bis zum Erzielen eines Mahlgrades von 26°SR zusammen gemahlen; 96,0g Laubholzzellstoff werden in einem Stofflöser aufgelöst (die Zellstoffmasse ist bezogen auf die absolut trockene Faser angegeben). Die hergestellte Zellstoffaufschlämmung wird vermischt, mit Wasser auf 3% verdünnt und innig umgerührt. Man setzt dann den Polymerisationsbeschleuniger (in festem oder vorher gelöstem Zustand), die Füllstoffsuspension mit einer Konzentration von 200 g/l und eine Lösung von Polyaminpolyamidepichlorhydrinharz Sorte „Nadavin LT“ mit einer Konzentration von 20 g/l zu, wobei man die Bestandteile der Reihe nach wie oben angegeben nach dem innigen Umrühren der Masse mit jedem der Bestandteile zugibt. Die Zusammensetzung der Papiermasse (wie oben angegeben) ist wie folgt: bis 100 Ma.-% Faser, 11 bis 24,9 Ma.-% Füllstoff, Harz- und Beschleunigermenge schwankt in einem Bereich von 0,3 bis 0,4 Ma.-% bzw. 0,1 bis 1,5 Ma.-%, man benutzt auch den Füllstoff von verschiedener Natur.

Aus der hergestellten Papiermasse werden $3,90 \pm 0,15$ g schwere Laborproben von naßfestem Papier gefertigt. Die vorbereitete Masse wird dazu mit Wasser 10mal verdünnt, und mittels eines Blattapparats werden Handschöpfungsmuster geformt, die anschließend gepreßt und getrocknet werden.

Die Hälfte der hergestellten Proben unterwirft man der zusätzlichen Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 110°C innerhalb von 5 min. Bei allen hergestellten Proben bestimmt man nach den bekannten Verfahren der Bruchkraft in trockenem und feuchtem Zustand, (die Zeit, wo die Proben naß werden, 30s beträgt), den Aschenmasseanteil und die Zurückhaltung des Füllstoffs.

Die Tabelle 2 gibt die Daten der verschiedenen Ausführungsformen des technologischen Prozesses der Herstellung von naßfestem Papier und seine Qualitätskennziffern an.

Tabelle 2

Lfd. Nr.	Bestandteile der Papiermasse, Blattbildungsbedingungen und Qualitätskennziffern von Papier	Ausführungsformen des Beispiels 3		
		1	2	3
1.	Polymerisationsbeschleuniger, hergestellt nach den Ausführungsformen des Beispiels 2 in Ma.-%			
	-2.1	-	-	-
	-2.2	-	-	-
	-2.3	-	-	-
	-2.4	0,1	1,0	1,5
	-2.5	-	-	-
	-2.6	-	-	-
2.	Zellstoffaser in Ma.-%	75,6	74,0	73,6
3.	Harz in Ma.-%	0,4	0,4	0,4
4.	Füllstoff in Ma.-%			
	a Eisenoxidrot	23,9	24,6	24,5
	b Eisenoxidgegelb	-	-	-
	c Hydrosyl	-	-	-
	d Siliziumdioxidhydrat	-	-	-
	e Titandioxid	-	-	-
	f Schwarzpigment	-	-	-
	g Phosphogips	-	-	-
5.	Viskosität des Harzes in Pa · s	0,1	0,1	0,1
6.	Blattbildungstemperatur in °C	20	20	20
7.	Bruchkraft in N			
	a in feuchtem Zustand ohne Wärmebehandlung	9,3	19,5	26,9
	b in feuchtem Zustand nach der Wärmebehandlung	15,5	28,5	33,5
	c in trockenem Zustand	31,3	45,4	48,3
8.	Aschenmasseanteil des Papiers in %	18,2	20,2	21,0
9.	Zurückhaltung des Beschleunigers in %	73,8	81,8	85,0

Fortsetzung der Tabelle 2

Lfd. Nr.	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1. 2.1	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-
2.2	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-
2.3	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-
2.4	0,5	0,5	0,5	0,5	-	-	-	-	-
2.5	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-
2.6	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5
2.	74,3	88,1	88,1	88,1	88,1	88,1	88,1	88,1	88,1
3.	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
4.a	24,8	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0
b	-	-	-	-	-	-	-	-	-
c	-	-	-	-	-	-	-	-	-
d	-	-	-	-	-	-	-	-	-
e	-	-	-	-	-	-	-	-	-
f	-	-	-	-	-	-	-	-	-
g	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5.	0,07	0,1	0,15	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
6.	20	16	20	12	20	20	20	20	20
7.a	13,2	12,8	12,5	11,9	13,8	15,0	12,7	13,3	13,8
b	21,7	21,8	-	21,0	23,2	24,0	21,6	23,0	-
c	41,6	34,0	33,1	32,0	35,1	31,7	34,4	35,0	34,1
8.	19,5	19,2	19,3	18,9	18,8	19,3	18,4	18,5	19,0
9.	78,9	77,6	78,0	76,5	76,3	78,0	74,5	74,8	77,1

Fortsetzung der Tabelle 2

Lfd. Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20	21
1. 2.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2.4	0,2	—	0,5	—	0,5	—	0,5	—	0,5
2.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2.	99,4	99,6	74,3	74,7	74,3	74,7	74,3	74,7	78,49
3.	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
4. a	—	—	—	—	—	—	—	—	0,05
b	—	—	24,8	24,9	—	—	—	—	13,9
c	—	—	—	—	24,8	24,9	—	—	—
d	—	—	—	—	—	—	24,8	24,9	—
e	—	—	—	—	—	—	—	—	6,65
f	—	—	—	—	—	—	—	—	0,01
g	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
6.	20	20	20	20	20	20	20	20	20
7. a	18,6	14,5	6,6	5,5	17,3	11,7	12,5	8,6	12,7
b	33,7	26,7	—	—	—	—	—	—	—
c	67,2	40,0	28,9	27,9	44,3	41,4	37,5	35,5	30,2
8.	—	—	21,4	20,9	18,2	18,4	25,0	25,4	18,9
9.	—	—	63,8	62,5	60,0	62,5	60,0	74,4	63,0

Fortsetzung der Tabelle 2

Lfd. Nr.	22	23	24	25	26	27	28	29
1. 2.1	—	—	—	—	—	—	—	—
2.2	—	—	—	—	—	—	—	—
2.3	—	—	—	—	—	—	—	—
2.4	—	0,7	0,7	0,7	—	—	0,5	—
2.5	—	—	—	—	—	—	—	—
2.6	—	—	—	—	—	—	—	—
2.	78,99	74,21	74,22	74,3	74,7	74,7	74,3	74,7
3.	0,4	0,38	0,34	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4
4. a	0,05	24,71	24,74	24,7	24,9	24,9	—	—
b	13,9	—	—	—	—	—	—	—
c	—	—	—	—	—	—	—	—
d	—	—	—	—	—	—	—	—
e	6,65	—	—	—	—	—	—	—
f	0,01	—	—	—	—	—	—	—
g	—	—	—	—	—	—	24,8	24,9
5.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,15	0,1	0,1	0,1
6.	20	20	20	20	20	20	20	20
7. a	9,8	17,0	14,2	11,7	6,4	8,6	17,3	8,5
b	—	23,5	18,7	15,5	—	14,2	—	—
c	39,2	36,1	35,7	35,4	22,1	23,7	42,1	39,2
8.	17,3	—	—	—	—	17,8	20,1	17,3
9.	44,1	—	—	—	—	72,1	51,3	44,1

Die Analyse der angeführten Angaben zeigt folgendes.

Der erfindungsgemäße Polymerisationsbeschleuniger ist nicht nur in füllstofflosen Papieren, sondern auch in füllstoffhaltigen Papieren sehr wirksam. Obwohl die Zugabe des Füllstoffs in die Papierzusammensetzung die mechanische Festigkeit des Papiers bedeutend herabsetzt (siehe Ausführungsformen 23 und 13 der Tabelle 2), bleibt die Wirksamkeit des Beschleunigers ausreichend groß. Das erfindungsgemäße Verfahren kann deshalb zur Herstellung von füllstoffhaltigen naßfesten Papieren und nicht zur Herstellung von füllstofflosen Papieren, wie dies nach der bekannten in der US-Patentschrift Nr. 3058873 (A) beschriebenen Lösung der Fall ist, verwendet werden. Dieses Verfahren gestattet, die zusätzliche Wärmebehandlung völlig auszuschließen, wobei der Naßfestigkeitswert gleich oder sogar größer wie beim Papier nach der Wärmebehandlung ohne Beschleuniger (siehe Ausführungsformen 2 und 3 verglichen mit der Ausführungsform 27 der Tabelle 2) erhalten wird. Das angegebene Resultat kann man dann erhalten, wenn der Beschleunigerverbrauch zwischen 0,5 und 1,5%, bezogen auf die Masse des absolut trockenen Zellstoffs, liegt und die Harzmenge konstant bleibt. Wenn der Beschleunigerverbrauch auf 0,1 bis 0,5 Ma.-% herabgesetzt wird, so reicht das kurzzeitige (1 Tag) Halten der Fertigproduktion bei Raumtemperatur und nicht bei erhöhten (bis 105°C) Temperaturen, wie dies nach der bekannten in der US-Patentschrift Nr. 3058873 (A) beschriebenen Lösung stattfindet, aus, um eine wesentliche Erhöhung der Wirksamkeit des Beschleunigers zu erreichen. Im Bereich von geprüften

Beschleunigermengen (0,1 bis 1,5 Ma.-%) tritt das monotone Wachstum der Naßfestigkeit des Papiers, das von technologischen Schwierigkeiten nicht begleitet wird, auf, aber 1,5 Ma.-% übersteigender Verbrauch ist wirtschaftlich unzweckmäßig. Die Überschreitung dieser Werte kann außerdem den Farbton des Papiers etwas beeinflussen, falls der Füllstoff auch als Pigment (zum Beispiel Eisenoxidrot oder Eisenoxidgelb) gleichzeitig dient.

Die Prüfergebnisse zeugen ebenfalls davon, daß der erfindungsgemäße Beschleuniger neben seiner Hauptbestimmung, die Wirkung von Naßfestharzen zu aktivieren, eine Reihe von zusätzlichen Vorteilen besitzt.

Er erhöht erstens die mechanische Festigkeit nicht nur in feuchtem, sondern auch in trockenem Zustand.

Bei der Verwendung des Beschleunigers nimmt zweitens die Zurückhaltung des Füllstoffs bedeutend (etwa von 72 bis 82%), was die Erhöhung des Aschengehalts von Papier ohne zusätzliche Aufwendungen ermöglicht, d. h. zur Füllstoffeinsparung führt.

Der Beschleuniger gestattet drittens, Schwierigkeiten zu vermeiden, welche mit der Temperaturabnahme der Umgebungsluft und des Betriebswassers in der Winterzeit verbunden sind. Wie schon hingewiesen, richtet sich der Wirkungsmechanismus des Naßfestharzes nach seiner Adsorption auf den Zellstoff. Mit der Temperaturabnahme setzt sich die Kapazität von Sorptionsmitteln herab, und dies bewirkt unumgänglich die Verringerung der Naßfestigkeit. In Gegenwart des Beschleunigers bleibt die Naßfestigkeit des Papiers praktisch unverändert, falls die Blattbildungstemperatur von 20 auf 12°C (Beispiele 5, 7 der Tabelle 2) abnimmt. Das ist vielleicht damit zu erklären, daß der Polymerisationsbeschleuniger, indem er auf der Zellulose sorbiert wird, zusätzliche Polymerisationskeime für Harz schafft und das die Wiederherstellung der Sorptionskapazität begünstigt.

Bei der Verwendung des Beschleunigers kann man viertens zur Herstellung des naßfesten Papiers ein epichlorhydrinhaltiges Harz mit einer bedeutend höheren Viskosität verwenden, was beim Ablauf der Lagergarantie erfolgt. Bei fehlendem Beschleuniger führt die Viskositätssteigerung zum starkem Naßfestigkeitsabfall (Ausführungsformen 26 und 27 der Tabelle 2), während dies in Gegenwart desselben (Ausführungsformen 6 und 5) nicht auftritt.

Nachstehend gibt die Tabelle 3 vergleichsweise die Wirksamkeiten des Beschleunigers, d. h. der Karboxymethylzellulose der Firma Herkules (US) und des erfindungsgemäßen Beschleunigers an. Zwecks Gewinnung von Vergleichsangaben sind der Tabelle 2 Ausführungsformen 13 und 14 für füllstofflose Papiere entnommen.

Tabelle 3

Harzverbrauch in %, bezogen auf die Masse des absolut trockenen Zellstoffs**	Beschleunigerverbrauch in %, bezogen auf die Masse des absolut trockenen Zellstoffs	Wirksamkeit des Beschleunigers*			
		gemäß der Erfindung nach der vor der Wärmebehandlung		gemäß US, A Nr. 3058873 nach der vor der Wärmebehandlung	
0,4	0,1	—	—	6,3	9,0
0,4	0,2	26,2	28,9	7,1	16,7

* Die Wirksamkeit des Beschleunigers wurde nach der Formel

$$\frac{P_1 - P_2}{P_2} \cdot 100$$

ermittelt, worin P_1 und P_2 eine Bruchkraft für Naßproben von unter Verwendung bzw. ohne Verwendung des Beschleunigers hergestelltem Papier bedeutet.

** Die Warenharzkonzentration beträgt 20 Ma.-%.

Die Angaben der Tabelle 3 zeigen, daß der erfindungsgemäße Beschleuniger bei der Herstellung von unbeschwertem (aschenfreiem) Papier eine um den Faktor 1,5 bis 3 höhere Wirksamkeit gegenüber dem Beschleuniger der Firma Herkules aufweist.