



Republik
österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 392 809 B**

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1803/88

(51) Int.Cl.⁵ : **D21H 21/18**
D21H 17/23, 17/28, 17/54

(22) Anmeldetag: 12. 7.1988

(42) Beginn der Patentdauer: 15.11.1990

(45) Ausgabetag: 25. 6.1991

(56) Entgegenhaltungen:

DE-OS2951507 US-PS4336835 GB-PS 865727

(73) Patentinhaber:

W. HAMBURGER AG
A-2823 PITTEN, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:

WURSTER HARTMUT DIPL.ING.
PITTEN, NIEDERÖSTERREICH (AT).
WURZ ERICH DR.
PITTEN, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(54) IMPRÄGNIERMITTEL FÜR PAPIER UND VERFAHREN ZUM IMPRÄGNIEREN VON PAPIER

(57) Zur Erhöhung der Festigkeitswerte, insbesondere des CMT-Wertes gemäß DIN 53143, sowie zur Erzielung einer ausreichenden Quellfestausrüstung von Papier wird ein Imprägniermittel vorgeschlagen, das 75 - 95 Gew.-% Sulfitablauge, bevorzugt mit einem Feststoffgehalt von ca. 50 %, im Gemisch mit 0 - 20 Gew.-% Stärke und mindestens 5 Gew.-% Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrin-Vorkondensat, bezogen auf die Sulfitablauge, enthält.

AT 392 809 B

Es ist bekannt, zur Oberflächenbehandlung von Papier, insbesondere von Rohpapieren für die Wellpappenfabrikation, vorwiegend Stärke in gelöster Form einzusetzen, um auf diesem Wege die geforderten Festigkeitseigenschaften zu erreichen. Der Einsatz erfolgt dabei bei der Papierherstellung vor der Nach-Trockenpartie in der Leimpresse.

- 5 Zur Steigerung der Festigkeitseigenschaften wurde auch bereits empfohlen, Kombinationen von Naßfestmitteln mit Kunststoffdispersionen einzusetzen. Alle diese Mittel haben jedoch bei ihrer Verwendung den Nachteil, daß Feststoffgehalte von höchstens 10 % in der Leimpresse zur Anwendung kommen konnten, da sonst das erforderliche Fließverhalten der Imprägnierflüssigkeit nicht erreicht werden konnte.

- 10 Nun kann durch Einsatz von Sulfitablauge in der Leimpresse ein wesentlich höherer Feststoffgehalt erreicht werden. Versuche, anstelle von Stärke andere Substanzen einzusetzen, scheiterten jedoch an der hohen Wasserlöslichkeit der in der Sulfitablauge enthaltenen Ligninsulfonate. Die hohe Wasserlöslichkeit führte nämlich bei der Verarbeitung des Wellpappenroh-papieres an den Riffelwalzen der Wellpappenanlage zu klebrigen Ablagerungen, was Abrißfolgen nach sich zog.

- 15 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die vorerwähnten Probleme dadurch einer Lösung zugeführt werden können, daß das Sulfitablauge enthaltende Imprägniermittel erfindungsgemäß 75 - 95 Gew.-% Sulfitablauge, bevorzugt mit einem Feststoffgehalt von ca. 50 %, im Gemisch mit 0 - 20 Gew.-% Stärke und mindestens 5 Gew.-% eines Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrin (PPE)-Vorkondensats, bezogen auf Sulfitablauge, gegebenenfalls mit Amino-Sulfo-Carboxymethylcellulose in einer Menge von 0,1 %, bezogen auf den Gesamtansatz (Sulfitablauge und PPE Harz), als Kondensationskatalysator, enthält. Bei Verwendung des
20 erfindungsgemäß zusammengesetzten Imprägniermittels auf der Papiermaschine konnte offenbar durch Vernetzung der Ligninsulfonsäuren mit dem genannten Vorkondensat und den Hexosen und Pentosen eine Erhöhung der Festigkeitswerte, insbesondere des CMT-Wertes (DIN 53143), sowie eine ausreichende Quelfestausrüstung erzielt werden. Die Chlorkomponente des Vorkondensats läßt hinsichtlich Umweltbelastung keine Schwierigkeiten erwarten, weil Chlor mit dem in der Sulfitablauge enthaltenen Calcium zu CaCl_2 reagiert und
25 kein freies Chlor oder Salzsäure gebildet wird.

Das Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrin-Vorkondensat kann in an sich bekannter Weise (US-PS 43 36 835) aus den Grundstoffen Adipinsäure, Triäthylentetramin und Epichlorhydrin aufgebaut werden, wobei ein mittleres Molekulargewicht von 20.000 bei einem Chlorgehalt von 16 - 18 %, bevorzugt 17 %, einer Kondensations-temperatur von 180 °C und einer Reaktionszeit von 435 min resultiert.

- 30 Mit sinkendem Stärkeanteil im erfindungsgemäßen Imprägniermittel kann die Papiermaschinengeschwindigkeit erhöht werden. Dies ist vor allem möglich, weil bei höherem Feststoffgehalt eine geringere Wassermenge in der Trockenpartie zu verdampfen ist.

- Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Imprägniermittels können Stoffqualitäten für die Wellenlage der Wellpappe erzielt werden, deren Festigkeitsniveau jenes von Flutting (d. i. eine Wellenlage, deren Hauptanteil Primärfasern sind, wodurch auch ohne chemische Zusätze eine hinreichende Steifigkeit erzielt wird) übersteigt,
35 wenn hochwertigere Altpapierrohstoffe eingesetzt werden.

- Bevorzugt wird eine Imprägnierflüssigkeit eingesetzt, die aus 75 % Sulfitablauge (bei einem Feststoffgehalt von ca. 50 %), 20 % Stärke und 5 % Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrin-Vorkondensat, bezogen auf die Sulfitablauge, 12 % akt., besteht. Als Kondensationskatalysator kann Amino-Sulfo-Carboxymethylcellulose in
40 einer Menge von 0,1 %, bezogen auf den Gesamtansatz (Sulfitablauge und PPE Harz), Verwendung finden.

Das bevorzugt mit Wasser verdünnte Imprägniermittel wird vorteilhafterweise in einem Verfahren eingesetzt, bei dem erfindungsgemäß das Imprägniermittel auf einen Feststoffgehalt von ca. 27 Gew.-% verdünnt wird und danach in an sich bekannter Weise in der Leimpresse vor der Nach-Trockenpartie der Papiermaschine eingesetzt wird.

- 45 Die Zusammensetzung der Sulfitablauge kann dabei wie folgt definiert werden: 65 % Calciumligninsulfonat, S-Gehalt 5 %, Molekülmasse ca. 80.000, 35 % Kohlenhydrate mit folgendem Spektrum: 43 % Manose, 30 % Glucose, 22 % Xylose, 5 % Galactose. Die Kohlenhydrate liegen in kurzkettig polymerer Form im Sinne von Oligosacchariden vor.

- 50 Analysedaten des Kondensationskatalysators:

- | | |
|----|--|
| | Aktivsubstanz 75 % |
| | Substitutionsgrad: Mol Substituenden per Mol Glucose |
| | Carboxymethylgruppen: 0,3 |
| 55 | Sulfoäthangruppen: 0,2 |
| | Aminogruppen: 0,01 |
| | NACl: 7,0 |
| | Natriumglykolat: 5,0 |
| | H ₂ O: 5,0 |
| 60 | Soda: 7,5 |

Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Leimpresenflotte von 8,5 %, wie sie bei Stärke möglich ist, bzw. von 14,5 %, wie sie bei einer Mischung von Stärke und Ligninsulfonat im Ausmaß von 1 : 1 möglich ist, auf 27 % erhöht werden. Es können daher bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei Verwendung des erfindungsgemäßen Imprägniermittels, bei Papierbahnen mit niedrigem Flächengewicht Qualitäten erzielt werden, die bei üblichen Verfahren und üblichen Imprägniermitteln erst bei höheren Flächengewichten erreicht werden.

Die Geschwindigkeit der Papiermaschine kann gegenüber üblichen Geschwindigkeiten um ca. 5 % erhöht werden. Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann eine Steigerung der CMT-Festigkeitswerte um bis zu 108 % gegenüber dem unbehandelten Papier, und des Berstdrucks um 66,6 %, ebenfalls gegenüber dem unbehandelten Papier, erzielt werden. Dadurch ist es möglich, schlechtere Rohstoffe, d. h. praktisch 100 % gemischtes Altpapier (B12), als Faserstoffeintrag für die Herstellung von Wellenpapieren einzusetzen. Somit kann eine bedeutende Einsparung bei der Herstellung der Wellenpapiere erzielt werden.

Eine Beeinträchtigung der Umweltbelastung durch den großen Anteil von Ligninsulfonaten ist bei Wiederauflösung der mit Ligninsulfonaten behandelten Papiere nicht zu befürchten. Versuche haben gezeigt, daß ein zwar verlangsamter CSB-Abbau (chemischer Sauerstoffbedarf) in der Kläranlage festgestellt wurde, daß insgesamt jedoch bei der biologischen Abwasserreinigung keine Schwierigkeiten zu erwarten sind. Die Ursache hierfür dürfte der Umstand sein, daß die Ligninsulfonate auf die Faser aufziehen und durch die dabei auftretende Vernetzung eine sehr hohe Faserretention erzielt wird.

PATENTANSPRÜCHE

1. Imprägniermittel für Papier, insbesondere von Wellpapperohrpapier, enthaltend Sulfitablauge, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Imprägniermittel 75 bis 95 Gew.-% Sulfitablauge, bevorzugt mit einem Feststoffgehalt von ca. 50 %, im Gemisch mit 0 bis 20 Gew.-% Stärke und mindestens 5 Gew.-% Polyamid-Epichlorhydrin-Vorkondensat, bezogen auf die Sulfitablauge, enthält, gegebenenfalls mit Amino-Sulfo-Carboxymethylcellulose in einer Menge von 0,1 %, bezogen auf den Gesamtansatz (Sulfitablauge und PPE Harz) als Kondensationskatalysator.

2. Imprägniermittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es maximal 10 Gew.-% Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrin-Vorkondensat, bezogen auf die Sulfitablauge, enthält.

3. Verfahren zum Imprägnieren von Papier, insbesondere von Wellpapperohrpapier, unter Verwendung eines bevorzugt mit Wasser verdünnten Imprägniermittels nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verdünnung des Imprägniermittels auf einen Feststoffgehalt von ca. 27 Gew.-% vorgenommen wird und dieses Imprägniermittel in an sich bekannter Weise in der Leimpresse vor der Nach-Trockenpartie der Papiermaschine eingesetzt wird.