

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 80100302.1

⑤① Int. Cl.³: **D 21 H 3/38**

⑳ Anmeldetag: 22.01.80

③① Priorität: 27.01.79 DE 2903218

⑦① Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft,**
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 06.08.80
Patentblatt 80/16

⑦② Erfinder: **Hartmann, Juergen, Dr., Bruesseleer 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)

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

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

⑤⑦ Behandlung der Oberfläche eines Papiers mit wasserlöslichen Alkali- und/oder Erdalkalisalzen 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 in einer Menge von 1 bis 4 Gew.%, bezogen auf trockenes Papier.

EP 0 013 969 A1

Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Trockenfestigkeit und niedriger Naßfestigkeit

- 5 In der DE-PS 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
- 10 Copolymerisaten aus
- a) 90 bis 30 Gew.% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,
 - b) 10 bis 70 Gew.% Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid und/oder Methacrylamid sowie ggf.
 - 15 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.
- 20 Es wurde gefunden, daß man ebenfalls Papier mit hoher Trockenfestigkeit und niedriger Naßfestigkeit durch Behandeln der Oberfläche des Papiers mit wäßrigen Lösungen von Polymerisaten erhält, wenn wasserlösliche Alkali- und/
- 25 oder 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.
- 30

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

- 5 Die Homo- und Copolymerisate werden nach bekannten Verfahren durch Polymerisieren der Monomeren hergestellt, vgl. US-PS 2 819 189 und US-PS 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
10 der Polymerisation der Monomeren bereits die Alkali- bzw. Erdalkalisalze der Acrylsäure oder Methacrylsäure einsetzt, erhält man direkt die gemäß Erfindung zu verwendenden Copolymerisatsalz-Lösungen. Acrylsäure und/oder Methacrylsäure können mit den entsprechenden Amiden oder
15 Nitrilen in Wasser nach Art einer Fällungspolymerisation polymerisiert werden. Die dabei anfallenden Copolymerisate können direkt mit Alkali- bzw. Erdalkalihydroxiden neutralisiert werden.
- 20 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 Alkali- bzw. Erdalkalisalzen voll-
25 ständig zu neutralisieren. Ein Herstellverfahren für die Copolymerisate, bei dem teilweise mit Ammoniumionen neutralisierte Acrylsäure oder Methacrylsäure eingesetzt wird, ist aus der DE-AS 20 04 676 bekannt. Die Polymerisate
30 können auch nach dem Verfahren der umgekehrten Suspensionspolymerisation, das aus der DE-PS 1 081 228 bekannt ist sowie nach dem inversen Emulsionspolymerisationsverfahren gemäß der DE-PS 1 089 173 hergestellt werden.
- 35

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

Sofern bei der Polymerisation nicht schon die Alkali- bzw. Erdalkalisalze der Acrylsäure oder Methacrylsäure eingesetzt werden, neutralisiert man die Homo- oder Copolymerisate im Anschluß an die Polymerisation mit Alkalihydroxiden bzw. Erdalkalihydroxiden oder Erdalkalioxiden. Besondere Bedeutung haben die Natrium- und Kalium- sowie die Calcium- und Magnesiumsalze der oben genannten Copolymerisate. Die Alkalisalze gemäß der Erfindung umfassen jedoch nicht die Ammoniumsalze der 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 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 Mischungen von 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 minde-

stens 30 % mit Erdalkalitionen neutralisiert. Der Neutralisationsgrad beträgt im allgemeinen 70 bis 100 %. Das Mischungsverhältnis der Erdalkali- zu Alkalisalzen beträgt vorzugsweise 30 bis 50 zu 70 bis 50.

5

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 Alkali- und 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 Alkali- bzw. 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 Alkali- bzw. Erdalkalisalze der Polymerisate zu imprägnieren.

25

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 die erfindungsgemäß zu verwendenden Alkali- und Erdalkalisalze der Polymerisate auch zusammen mit den häufig in der Praxis eingesetzten Stärkelösungen und Copolymerisatlösungen verwenden, die 2 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.% Stärke und 1 bis 3 Gew.% der gemäß Erfindung einzusetzenden Alkali- und Erdalkalisalze von Polymerisaten enthalten.

35

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).

5

10

15

20

25

30

35

Tabelle

	Beispiel 1 (Magnesium- salz)	Vergleichsbeispiele		
		1a (Ammoni- umsalz)	1b (Poly- säure)	1c (Wasser)
Viskosität der 2 %-igen wäßrigen Präparations- lösung [mPas]	20	15	20	5
Produktaufnahme (%) (Feststoff bezogen auf trockenes Papier)	1,70	1,75	1,70	-
Trockenreißlänge (m) (längs)	4760	4550	4650	3260
Dennision (Siebseite)	16	16	16	6
Naßreißlänge (m) (längs)	180	800	850	0

Beispiel 2

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.

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

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).

25

Vergleichsbeispiel 2b

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 getrocknet, wie im Beispiel 2. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben. Zum Vergleich sind außerdem in

35

Tabelle 2 die Werte angegeben, die man erhält, wenn man das
im Beispiel 2 beschriebene Papier mit Wasser imprägniert und
bei 100°C trocknet.

5

10

15

20

25

30

35

Tabelle 2

	Beispiel 2 (Calcium- salz)	Vergleichsbeispiele		
		2a (Ammoni- unsalz)	2b (Poly- säure)	2c (Wasser)
Viskosität der 2 %-igen wäßrigen Präparations- lösung [mPas]	20	15	20	5
Produktaufnahme (%) (Feststoff bezogen auf trockenes Papier)	1,40	1,45	1,40	-
Trockenreißlänge (m) (längs)	5750	5200	5350	4050
Dennision (Siebseite)	16	12	14	7
Naßreißlänge (m) (längs)	0	550	550	0

Die Beispiele und Vergleichsbeispiele zeigen, daß die erfin-
dungsgemäß zu verwendenden Polymerisatsalze gegenüber den
entsprechenden Ammoniumsalzen bzw. den Polysäuren zu einer
weiteren Trockenfestigkeitssteigerung des Papiers führen
5 ohne dabei die Naßfestigkeit des Papiers unerwünscht zu er-
höhen.

10

15

20

25

30

35

Patentansprüche

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 Alkali- und/oder 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 Mischungen aus Alkali- und Erdalkalisalzen der Polymerisate verwendet werden.

74. 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.

5

10

15

20

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0013969

EP 80 10 0802

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>FR - A - 931 044 (I.C.I.)</u> * Seite 1, Zeile 28 - Seite 3, Zeile 11; Beispiel 11 * --	1	D 21 H 3/38
	<u>FR - A - 1 579 215 (WILLIAM NASH)</u> * Seite 1, Zeile 43 - Seite 5, Zeile 39 * ----	1,4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			D 21 H 3/38
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	16-04-1980	NESTBY	