

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **81101918.1**

51 Int. Cl.³: **D 21 H 3/38**

22 Anmeldetag: **16.03.81**

30 Priorität: **28.03.80 DE 3012002**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.10.81 Patentblatt 81/40

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR LI NL

71 Anmelder: **Wolff Walsrode Aktiengesellschaft**
Postfach
D-3030 Walsrode(DE)

72 Erfinder: **Behn, Rudolf**
Rembrandtwinkel 8
D-3030 Walsrode(DE)

72 Erfinder: **Hoppe, Lutz, Dr.**
Am Badeteich 8
D-3030 Walsrode(DE)

72 Erfinder: **Szablikowski, Klaus, Dr.**
Claudiusstrasse 5
D-3030 Walsrode(DE)

72 Erfinder: **Huhn, Helmut, Dr.**
Nordsunderberg 13
D-3030 Walsrode(DE)

74 Vertreter: **Kutzenberger, Helga, Dr. et al,**
c/o Bayer AG Zentralbereich Patente Marken und
Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

54 Verfahren zum Veredeln von Papier, Pappe und Karton.

57 Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit von Papier- oder Pappmaterialien, indem man die Oberfläche dieser Materialien mit wäßrigen Lösungen von Copolymerisaten aus Acrylnitril, Acrylamid und Acrylsäure behandelt.

EP 0 036 993 A1



Str/Kü

Verfahren zum Veredeln von Papier, Pappe und Karton

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Verstärkung von Papier- und Pappmaterialien mit wäßrigen Lösungen von Copolymeren aus Acrylnitril, Acrylamid und Acrylsäure.

- 5 Bahnen aus Wellpappe, Behälter oder Schachteln aus Wellpappe, Schachteln aus Pappmaterialien oder anderen Arten von Papier oder Pappmaterialien haben keine ausreichende Festigkeit, insbesondere Wasserfestigkeit, die für viele Einsatzzwecke gefordert wird.
- 10 Bei der Herstellung von Verstärkungspappmaterialien ist es bereits bekannt, zur Verbesserung der Wasserfestigkeit das gewellte Pappmaterial in Bahnenform in eine Polycarbonatlösung einzutauchen, um das gewellte Pappmaterial zu imprägnieren oder beschichten.
- 15 Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß das Polycarbonat nun schwierig in Methylenchlorid oder Ethylenchlorid aufzulösen ist.

Nach der US PS 3 479 213 werden zum Verstärken von Papier oder Wellpappe Lösungen von verschiedenen, insbesondere thermoplastischen Harzen wie Polystyrolen in Lösungsmitteln oder in Lösungsmittelgemischen verwendet
5 wie z.B. Xylol und weiteren Lösungsmitteln, die in ganz bestimmten Verhältnissen eingesetzt werden müssen. Die Rückgewinnung der Lösungsmittel ist schwierig und aufwendig. Außerdem ist Xylol leicht brennbar. Für kontinuierliche Arbeitsweisen eignen sich daher solche
10 Systeme nicht.

In der DAS 2 345 982 werden Polymerisate auf Basis Styrol, Acrylnitril, Butadien und Acrylat in einem Halogenkohlenwasserstoff gelöst und Papier- oder Pappmaterialien zur Verstärkung mit dieser Lösung be-
15 handelt. Ein großer nachteil dieses Verfahren ist, daß die Produkte in organischen Lösungsmitteln gelöst werden müssen, deren physiologische Wirkungen nicht ganz unbedenklich sind.

Ein weiterer Nachteil der Verwendung der wasserun-
20 löslichen Substanzen ist, daß das Papiermaterial vor der Behandlung auf einen Wassergehalt von unter 5 % getrocknet werden muß, um ein Diffundieren der organischen Lösungen in das Papier zu erreichen. Diese Nach-
25 trocknung verbietet sich schon aus wirtschaftlichen Gründen.

Weiter ist aus der DAS 1 182 047 bekannt, daß wasserlösliche Copolymerisate, bestehend aus 55 bis 94 Gew.-% Acrylsäureamid und/oder Methacrylsäureamid und 45 bis 6 Gew.-% Estern ungesättigter Carbonsäuren mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen enthaltenen Alkoholen, zur Verbesserung der Fettundurchlässigkeit und zur Erhöhung der Beständigkeit gegen lösungsmittelhaltige Lacke und Paraffinschmelzen von Papieren eingesetzt werden können. Für viele Einsatzgebiete reicht die Festigkeit des so imprägnierten Papiermaterials aber nicht aus.

Dies gilt auch für das Papier, das gemäß der DOS 2 741 753 mit Alkali- oder Erdalkalisalzen von Copolymerisaten aus (Meth)acrylsäure, Acrylnitril und/oder Acrylamid und gegebenenfalls (Meth)acrylsäureestern imprägniert wird.

Überraschenderweise gelingt es nun, die Festigkeit von Papiermaterialien noch entscheidend zu verbessern, wenn man die Oberfläche der Materialien mit wäßrigen Lösungen von Copolymerisaten aus Acrylnitril, Acrylamid und Acrylsäure behandelt. Da keine Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, insbesondere Ca- oder Mg Salze, der Copolymeren, eingesetzt werden müssen, gelingt es außerdem, Abwasserprobleme zu vermeiden.

Gegenstand der Erfindung sind daher Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Papier-, Pappe- und

Kartonmaterialien mit wäßrigen Lösungen von Copolymerisaten von (Meth)acrylsäurederivaten und ggf. üblichen Zuschlägen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Copolymerisate aus

- | | | | |
|----|----|--|----------------|
| 5 | 1) | 0,1 - 10 Gew.-%, vorzugsweise Acrylnitril | 0,1 - 7 Gew.-% |
| | 2) | 30 - 70 Gew.-%, vorzugsweise Acrylamid und | 35 - 65 Gew.-% |
| 10 | 3) | 30 - 60 Gew.-%, vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, die gegebenenfalls ganz oder teilweise in Form ihres Ammoniumsalzes vorliegen können, | 35 - 60 Gew.-% |

einsetzt, wobei die Summe aus 1) - 3) 100 Gew.-% ergeben muß.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Copolymerisatlösung kann durch bekannte Hydrolyse-Reaktionen des Polyacrylnitrils in Wasser bei erhöhten Temperaturen erfolgen. Die Herstellung dieser wasserlöslichen Copolymerisate aus wasserunlöslichen Polyacrylnitril durch Hydrolyse, wird in der DTGS 1 207 086 und in der DTGS 2031 972 beschrieben.

Die erfindungsgemäße wäßrige Lösung soll 0,5 - 40 Gew.-%, vorzugsweise 3 - 30 Gew.-% des Copolymeren enthalten.

Außerdem werden vorzugsweise die verschiedenen, in der Papierindustrie üblichen Additive in die erfindungsgemäß zu verwendende Copolymerlösung eingearbeitet.

Zu nennen ist die Zugabe von Stärke- und Carboxymethylcellulose Produkten, die eine Verminderung der Staubbildung oder eine verbesserte Filmbildung auf der Oberfläche des Papiers oder des Pappmaterials bewirken können. Weiterhin können auch bei Bedarf Farbstoffe und Pigmente, sowie Füllstoffe, z.B. Kaolin, Kreide und Titandioxid, je nach individuellem Verwendungszweck in die Harzlösung eindispersiert werden.

- 10 Soll z.B. die Naßfestigkeit eines Papiers oder Pappmaterials erhöht werden, so können ebenfalls kationenaktive Naßfestmittel in die Harzlösung eingebracht werden. Auch kann durch Zugabe von geringen Mengen Vernetzungsmittel (z.B. Formaldehyd und Epichlorhydrin)
- 15 eine erhöhte Wasserundurchlässigkeit nach dem Trocknen des Papiers und Pappenmaterials erreicht werden.

Schließlich können auch in die Harzlösung geeignete kationenaktive Verbindungen, die mit den Acrylsäuregruppen der Harzlösung keine Unverträglichkeit hervorrufen, eingebracht werden, um bei z.B. dichteren Papiersorten ein noch besseres Aufziehen auf die anionenaktiv geladene Faseroberfläche und Bindung an diese zu erreichen. Zu nennen sind quarternäre Ammoniumverbindungen wie z.B. 3-Chlor-2-Hydroxypropyl-

25 Trimethyl-Ammoniumchlorid, modifizierte Polyamidoamine oder auch wasserlösliche Polyacrylamide.

Für Papierlagen und Wellbahnen, wie Materialien zur Herstellung von Wellpappe und anderen entsprechenden Papier- und Pappmaterialien, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden, ist eine Vortrocknung unter einem Restfeuchtigkeitsgehalt von 10 % nicht erforderlich.

In der Papierindustrie, z.B. bei der Herstellung von Wellstoffpapieren, erfolgt die Oberflächenbehandlung vorzugsweise durch Aufsprühung von Lösungen auf die Oberfläche des noch nassen Papiervlieses auf dem Papiermaschinensieb, bei modernen und größeren Papiermaschinen, überwiegend über eine Oberflächenleimpresse in der Trockenpartie.

Die wäßrige Polymerlösung wird vorzugsweise auf beiden Seiten der Papierbahn in Mengen von 0,5 - 25 g/m² Copolymerisat aufgetragen.

Nach der Oberflächenveredelung der Papierbahn erfolgt eine übliche und umweltfreundliche Trocknung der Papierbahn in der Trockenpartie der Maschine bis auf eine Restfeuchtigkeit von 4 - 8 %.

Es ist auch möglich eine Schaumemulsion, die durch Einarbeiten von Luft (gegebenenfalls nach Zusatz von Schaumstabilisatoren) in die wäßrige Harzlösung erhalten wird, über Auftragsaggregate auf die Papierbahn oberflächlich aufzutragen. Geeignete Aggregate zum Auftragen von Schaum auf Papier-, Pappe oder

Kartonmaterialien sind u.a. die Leimpresse, Sprühdüsen, Walzen mit geeigneten Rakeln. Ein großer Vorteil des Schaumausträgers im Vergleich zum Lösungsauftrag ist die geringe Steigerung des Feuchtigkeitsgehaltes der Papierbahn, wodurch einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bis zu 30 % erreicht werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist sowohl auf Wellpapiermaterialien als auch auf anderen Arten von
10 Papier oder Pappmaterialien unterschiedlichster Flächengewichte anwendbar. Die wäßrige Harzlösung dringt in das zu behandelnde Papier oder Pappmaterial ein, ohne daß irgendein Durchdringungsmittel erforderlich wäre, so daß das Material innerhalb einer sehr
15 kurzen Zeit ausreichend mit der wäßrigen Harzlösung imprägniert ist und eine gute Festigkeit- und Wasserbeständigkeit aufweist.

Das erfindungsgemäß behandelte Material eignet sich auch gut für die Herstellung von Schachteln und Be-
20 hältern. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können auch für die Wellpappenherstellung verstärkte Kern- und/oder Decklagen kontinuierlich hergestellt und anschließend gewellt werden.

Beispiel 1

Auf einer Versuchsmaschine der Firma Jagenberg, Typ:
Laboranlage, wird ein nicht oberflächenbehandelter
Wellenstoff mit einem Flächengewicht von 123 g/m^2
5 mit einer Restfeuchte von 5 % und einer Arbeitsbreite
von 30 cm und einer Geschwindigkeit von 4m/min durch
ein Auftragsbad geführt, in dem ein 7 Gew.-%ige
wäßrige Lösung eines Copolymerisats, bestehend aus
3 Gew.-% Acrylnitril, 47 Gew.-% Acrylsäure und 50
10 Gew.-% Acrylamid enthalten ist.

Nach Abquetschung des beidseitig behandelten Wellen-
stoffpapiers schließt sich eine Trocknung in einem
Trockenkanal bei 150°C an. Das aufgewickelte und
oberflächenbehandelte Papier hat eine Restfeuchtig-
15 keit von 5 % und ein Flächengewicht von 131 g/m^2 ,
das einem Auftrag von $7,5 \text{ g/m}^2$ beidseitig ent-
spricht.

Beispiel 2

Es wird eine 7 gew.-%ige, wäßrige Copolymerisat.
20 Lösung wie in Beispiel 1 beschrieben, mit Hilfe eines
Küchenmixers und durch Zusatz einer geringen Menge
(1 %) eines üblichen Emulgators in die Schaumform
überführt.

Der Schaum, der nach 30 sec. Rühren im Küchenmixer
25 erhalten wird, ist über 15 Min. stabil und zeigt

eine Volumenzunahme von mindestens 20 % im Vergleich zu der 7 Gew.-%igen Copolymerisat-Lösung.

Dieser Schaum wird wie in Beispiel 1 angegeben auf Wellenstoffpapier beidseitig aufgetragen. Die Restfeuchtigkeit beträgt 5 %, das Flächengewicht wird mit 132 g/m^2 und der Auftrag mit $8,4 \text{ g/m}^2$ ermittelt.

Vergleichsbeispiel 1

Auf derselben wie im Beispiel 1 beschriebenen Versuchsmaschine wird eine verdünnte aufgeschlossene und auf 7 Gew.-% eingestellte Maisstärkesuspension für die Oberflächenbeschichtung von Wellenstoffpapier analog Beispiel 1 benutzt. Die Restfeuchtigkeit nach dem Trocknungsvorgang des so mit Maisstärke behandelten Wellenstoffpapiers beträgt ebenfalls 5 %, das Flächengewicht wird mit 133 g/m^2 ermittelt, das einem Auftrag von $9,4 \text{ g/m}^2$ beidseitig entspricht.

Zur Charakterisierung der Festigkeitseigenschaften werden folgende physikalische Daten nach angegebenen Standardmethoden ermittelt. Als 0-Probe wird der nicht behandelte Wellenstoff für die physikalischen Messungen herangezogen.

1. Messung des CMT-Wertes nach DIN 53 143 als wesentliche Meßgröße zur Bestimmung des Flachstauchwiderstandes an labormäßig gewellten Papieren.

2. Messung der Berstfestigkeit (Mullentest nach DIN 53141).
 3. Die Bestimmung der Wasseraufnahme nach Cobb nach DIN 53132.
- 5 In Tabelle I sind die Untersuchungsergebnisse zusammengefaßt. In Tabelle II der Untersuchungen der Steifigkeit gemessen nach DIN 53121 enthalten.

Vergleichsbeispiel 2 (gemäß DAS 1 182 047, Beispiel 1)

- 10 Auf derselben wie im Beispiel 1 beschriebenen Versuchsmaschine wird eine 7 gew.-%ige wäßrige Lösung eines Copolymerisats, bestehend aus 80 Teilen Metacrylsäureamid und 20 Teilen Acrylsäureethylester mit einem K-Wert von 45, beidseitig wie im Beispiel 1 beschrieben, auf Wellenstoff aufgetragen. Die Restfeuchtigkeit be-
- 15 trägt 5 %, das Flächengewicht wird mit 132 g/m^2 ermittelt. Der beidseitige Auftrag beträgt $8,4 \text{ g/m}^2$.

In den Tabelle I und II sind wieder die Untersuchungsergebnisse der physikalischen Messungen angegeben.

Vergleichsbeispiel 3 (gemäß DOS 27 41 753)

- 20 Es wurde ein Copolymerisat gemäß Beispiel 1 der DT-OS 2 741 753 mit Calciumhydroxid in das entsprechende Salz überführt. Eine 7 Gew.-%ige Copoly-

merisat-Salz-Lösung wird wie im Beispiel 1 auf Wellenstoff (Papier) beidseitig, aufgetragen. Die Restfeuchtigkeit beträgt 5 %, das Flächengewicht wird mit 131 g/m^2 und der Auftrag mit $7,5 \text{ g/m}^2$ ermittelt.

- 5 In den Tabellen I und II sind die physikalischen Werte des so behandelten Papiers eingetragen.

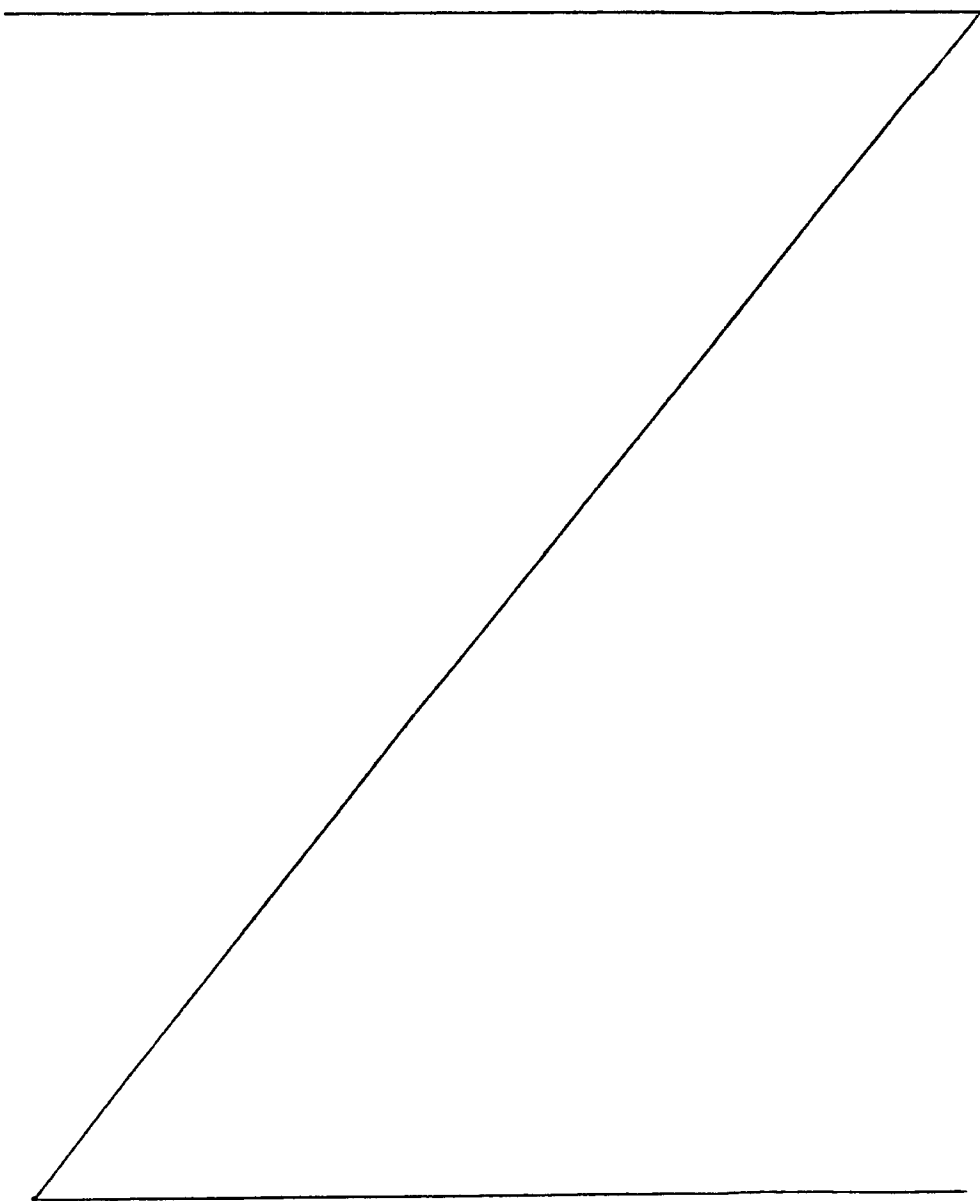


Tabelle I

Beispiel-Nr.	Flächengewicht des Papiere		CMT-Wert (N)	Berst- festigkeit (kp/cm ²)	Wasserauf- nahme nach Cobb 1 min. (g/m ²)
	(g/m ²) unbehandelt	(g/m ²) nach der Ober- flächenbehandlung			
1	123	131	251	4,35	118 - 122
2	123	132	253	4,39	119 - 124
Vergleichsbei- spiel 1	123	133	190	3,68	140 - 144
Null-Probe (nicht behandeltes Papier)	123	-	159	3,10	188 - 194
Vergleichsbei- spiel 2	123	132	222	3,98	129 - 133
Vergleichsbei- spiel 3	123	131	230	4,06	133 - 137

Tabelle II

WW 5198

Beispiel-Nr.	Flächengewicht des Papiere nach Oberflächen- behandlung		Steifigkeit (mN · mm)	
	unbehandelt	(g/m ²)	längs	quer
1	123	131	1180	495
2	123	132	1187	501
Vergleichsbei- spiel 1	123	133	701	473
Null-Probe (nicht behandeltes Papier)	123	-	171	465
Vergleichs- beispiel 2	123	132	912	486
Vergleichs- beispiel 3	123	131	1014	488

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Verbesserung der Festigkeit von Papier-,
Pappe- oder Kartonmaterialien indem man die Oberfläche
dieser Materialien mit wäßrigen Lösungen von Copolymerisa-
5 ten von (Meth)-acrylsäurederivaten und ggf. üblichen Zu-
schlagstoffen behandelt, dadurch gekennzeichnet, daß man
als Copolymerisate aus
- 1) 0,1 - 10 Gew.-% Acrylnitril
 - 2) 30 - 70 Gew.-% Acrylamid und
 - 10 3) 30 - 60 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacryl-
säure, die gegebenenfalls ganz oder teilweise
in Form ihres Ammoniumsalzes vorliegen können,
wobei die Summe aus 1) - 3) immer 100 Gew.-% ergeben
muß, einsetzt.
- 15 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß ein Copolymerisat aus 0,1 - 7 Gew.-% der Kom-
ponente 1, 35 - 65 Gew.-% der Komponente 2, und
30 - 60 Gew.-% der Komponente 3, verwendet wird.
- 20 3) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die wäßrige Lösung 0,5 - 40 Gew.-%
des Copolymerisats enthält.
- 4) Verfahren nach Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Copolymerisat in Mengen von 0,5 -
25 g/m² aufgetragen wird.

- 5) Verfahren nach Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Polymeratlösung aufgesprüht oder in Form einer Schaumemulsion auf die zu behandelnde Oberfläche aufgebracht wird.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 1)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch
	<p>FR - A - 2 108 635 (NITTO KAGAKU KOGYO et MITSUBISHI RAYON)</p> <p>* Patentansprüche 1-3; Seite 1, Zeilen 1-34; Seite 4, Zeile 34 bis Seite 5, Zeile 37; Beispiele 6,8 und 9 *</p> <p>--</p>	1
D	<p>DE - B - 2 741 753 (BASF)</p> <p>* Patentanspruch 1; Spalte 3, Zeilen 42-54 *</p> <p>--</p>	1,3,5
	<p>US - A - 2 999 038 (T.J. DRENNEN et al.)</p> <p>* Spalte 1, Zeilen 10-69; Spalte 2, Zeilen 50-69 *</p> <p>--</p>	1,3
	<p>DE - A - 2 164 902 (C. FREUDENBERG)</p> <p>* Patentansprüche 1,3 *</p> <p>-----</p>	5
		D 21 H 3/38
		RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int. Cl. 2)
		D 21 D 3/00 D 21 H 3/38
		KATEGORIE DER GENANNTE 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 A: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<p>X Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag	19.06.1981	NESTBY