



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 097 371
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83106106.4

(51) Int. Cl.³: D 21 H 3/28
D 21 H 3/02

(22) Anmeldetag: 22.06.83

(30) Priorität: 22.06.82 DE 3223149

(71) Anmelder: Frey, Hermann
Elberfelder Strasse 26
D-4020 Mettmann(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.01.84 Patentblatt 84/1

(72) Erfinder: Frey, Sieghard
Bergstrasse 9
D-4020 Mettmann(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(72) Erfinder: Frey, Hermann
Elberfelder Strasse 26
D-4020 Mettmann(DE)

(71) Anmelder: Frey, Sieghard
Bergstrasse 9
D-4020 Mettmann(DE)

(72) Erfinder: Ruck, Heinz, Prof. Dr.
Winterbergstrasse 49
D-5600 Wuppertal(DE)

(74) Vertreter: Redies, Bernd, Dr. rer. nat. et al,
Redies, Redies, Türk & Gille Brucknerstrasse 20
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Papier oder dergleichen Werkstoffe.

(57) Verfahren zur Herstellung von Papier oder dergleichen Werkstoffe durch Suspendieren der Faserstoffe im Pulper, Mahlen der Pulpe zum Kürzen, Fibrillieren und Hydratisieren der Fasern in dem für den jeweiligen herzustellenden Werkstoff notwendigen Umfang, gegebenenfalls Mischen des erhaltenen Faserbreis mit für die jeweilige Papier- oder dergleichen Werkstoffsorte üblichen Papierhilfsmitteln, Farb- und/oder Leimstoffen, Aufgabe des so erhaltenen Faserbreis, gegebenenfalls nach Passieren von Sand- und Knotenfängern, auf ein Sieb geeigneter Siebcharakteristik, und, gegebenenfalls nach anschließendem Verdichten, Trocknen des so erhaltenen Faserfilzes, wobei 10 - 35 Gew.-% des Zellstoffmaterials, bezogen auf das Gewicht des atro-Zellstoffs, durch Stärke in nicht verkleistertem Zustand ersetzt wird und hierdurch Rohzellstoff als Rohmaterial eingespart und die zum Mahlen des Stofffaserbreis notwendigen Energie vermindert wird.

EP 0 097 371 A1

Anmelder: Sieghard Frey, Bergstr. 9, 4020 Mettmann
und
Hermann Frey, Elberfelder Str. 26, 4020 Mettmann

Titel: Verfahren zur Herstellung von Papier oder der-
gleichen Werkstoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier oder dergleichen Werkstoffen wie Pappe oder auch fettdichtem Papier.

Papier ist definiert als ein flächiger, im wesentlichen aus Fasern vorwiegend pflanzlicher Herkunft bestehendem Werkstoff, der durch die Entwässerung einer Aufschlammung derartiger Fasern, dem sog. Faserstoff, auf einem Sieb gebildet wird. Dabei entsteht ein Faserfilz, der anschließend verdichtet und getrocknet wird. Die Papierherstellung gliedert sich in Stoffaufbereitung, Papiermaschinenarbeit und Ausrüstung. Papier und Pappe unterscheiden sich definitionsgemäß im m^2 -Gewicht und in der Dicke. Papier und dergleichen Werkstoffe werden nicht nur als Schriftträger, sondern auch in großem Umfang, insbesondere in Form von maschinenausgerüsteten oder nachbehandelten Papieren wie fettdichten Papieren, Packpapieren und Pappe als Verpackungsmaterial gebraucht.

Als pflanzliche Faserstoffe zur Herstellung von Papiere werden neben von Druckerschwärze befreitem Altpapier vorzugsweise ungebleichte oder gebleichte Sulfat- und Sulfitzellulosen von Laub- und Nadelholzern sowie Einjahrespflanzen verwendet, dazu Holzschliff (vorwiegend aus Fichtenholz), in geringem Umfang auch Linters. Für spezielle Zwecke setzt man auch verschiedene synthetische Fasern aus Polymerverbindungen und mineralische Fasern ein.

In der Stoffaufbereitung werden die verschiedenen Faserstoffe, die bei der Herstellung einer bestimmten Papiersorte zum Einsatz kommen, im Pulper (Stofflöser) in Wasser suspendiert und mit Mahlmaschinen kontinuierlich für längere Zeit gemahlen, um die Fasern zu kürzen, zu fibrillieren und zu hydratisieren und dabei den für die Papierherstellung wesentlichen Feinstoff, der ca. 30 - 55 Gewichts-% des gesamten Faserstoffes ausmachen kann, zu bilden. Die Stoffsuspensionen gelangen dann über Vorratsbütteln im bestimmten Mischungsverhältnis in eine Maschinenbütte, in der der eigentliche Papierbrei gemischt wird. Hier erfolgt auch die Zugabe von Papierhilfsmitteln wie Füllstoffen, Farbstoffen, Harzleim, Alaun usw. in Abhängigkeit von der zu fertigenden Papiersorte. Das Füllen ermöglicht eine Ersparnis an Fasermaterial und damit auch an Stoffkosten. Das Papier wird dadurch weißer, undurchsichtiger und glatter. Als Füllstoffe werden anorganische, feinste, möglichst eisenfreie, weiße Pulver verwendet z.B. aus Bariumsulfat, Bariumcarbonat, Gips, Magnesiumcarbonat, Kaolin, Tonerde, Talk und meist Kieselgur. Die sehr oft kolloidalen Teilchen der beigemischten Füllstoffe füllen die Poren bzw. Hohlräume zwischen den Fasern gleichmäßig aus und es entsteht so eine geschlossenere, glattere Oberfläche. Die Füllstoffe erreichen bis zu 30% des Papiergegewichtes, jedoch sind die Papiere auffallend schwer und beim Verbrennen und Ausglühen hinterbleiben große Mengen einer grauweißen Asche.

Die bisherigen Verfahren zur Herstellung von Papieren oder dergleichen Werkstoffen haben schwerwiegende, erst in den letzten Jahren erkannte Nachteile. Im Hinblick darauf, daß der Hauptpapierrohstoff trotz der Wiedergewinnung von Zellulose aus Altpapier Laub- und Nadelhölzer sind, das Wachstum der hierbei eingesetzten Bäume dem Bedarf an Papier und Pappe und damit an den als Rohmaterial eingesetzten Baumstämmen in vielen Produktionsgebieten der Welt schon nicht mehr nachkommt, gehen immer mehr Wälder verloren, was weitreichende ökologische Konsequenzen hat. Dazu ist der lang-

wierige Mahlvorgang, wie er zur Herstellung der zum Kürzen, Fibrillieren und Hydratisieren der Zellstofffasern in dem zur Herstellung von Papier oder Pappe notwendigen Umfang erforderlich ist, sehr energieverbrauchend, so daß die zur Herstellung einer bestimmten Menge Papier oder Pappe notwendige Energie einen insbesondere seit der 1973 einsetzenden rapiden Verteuerung fossiler Brennstoffe ganz beträchtlichen Kostenfaktor bei der Papierherstellung darstellt, der naturgemäß auch auf die Kosten zur Herstellung von nachbehandelten wie fettdichten Papieren durchschlägt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur Herstellung von Papier oder dergleichen Werkstoffen zu schaffen, das es ermöglicht, den im allgemeinen verwendeten Zellstoff als Rohmaterial in beträchtlichem Umfang zu ersetzen und so mit zum Erhalt der für ein gesundes Ökologiegleichgewicht notwendigen Laub- und/oder Nadelholzwälder beizutragen und damit im Hinblick auf die verminderte Menge des zu mahlenden Rohzellstoffes die Kosten des hergestellten Papiers oder dergleichen Werkstoffes, insbesondere durch Verminderung des Kostenaufwandes für das Mahlen der Rohzellstoffsuspension, beizutragen unter weitgehendem Erhalt der vorteilhaften Eigenschaften heutiger Papierqualitäten.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit eine ökonomische wie ökologische Verbesserung in bezug auf die einzusetzenden Rohmaterialien und eine verfahrenstechnische Verbesserung in der Stoffaufbereitungsstufe.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Papier oder dergleichen Werkstoffe durch Suspendieren der Faserstoffe, wie sie bei der Herstellung der verschiedenen Papierarten zum Einsatz kommen, im Pulper, Mahlen der Pulpe zum Kürzen, Fibrillieren und Hydratisieren der Fasern in dem für den jeweilig herzustellenden Werkstoff notwendigen Umfang, gegebenenfalls Mischen des erhaltenen Faserbreis mit für die

jeweilige Papier- oder dergleichen Werkstoffsorte üblichen Papierhilfsmitteln, Farb- und/oder Leimstoffen, Aufgabe des so erhaltenen Faserbreis, gegebenenfalls nach Passieren von Sand- und Knotenfängern, auf ein Sieb mit geeigneter Entwässerungs- bzw. Filter-Charakteristik und, gegebenenfalls nach anschließendem Verdichten, Trocknen des so erhaltenen Faserfilzes, ist dadurch gekennzeichnet, daß man 10 - 35 Gew.-% des atro-Zellstoffmaterials durch unverkleisterte Stärke ersetzt.

Das atro-Zellstoffmaterial ist dabei das getrocknete Gesamtzellstoffmaterial.

Unter unverkleisterter Stärke werden sowohl native unverkleisterte Stärkeprodukte wie in bekannter Weise mittels handelsüblicher Urecoll-Vernetzer auf Basis Harnstoff-Melamin-Formaldehyd oder durch Epichlorhydrin usw. teilvernetzte unverkleisterte Stärkeprodukte verstanden. Die oberflächliche Vernetzung von Stärkekörnern wird auch als Inhibierung bezeichnet, weil eine solche Behandlung die Verkleisterungstemperatur für das jeweilige Stärkeprodukt erhöht und insofern Quellung wie Viskosität von Stärkesuspensionen bzw. -lösungen oder deren Stabilität gegen chemische wie mechanische Beanspruchung beeinflußt. Auch inhibierte kationisierte unverkleisterte Stärkeprodukte sind verwendbar. Inhibierte oder inhibierte kationisierte unverkleisterte Stärkeprodukte sind im Handel erhältlich oder können selbst in üblicher Weise durch Zusatz von Vernetzungsmitteln zu einer Stärkesuspension bei optimalem pH-Wert und angemessener Temperatur unter Umpumpen hergestellt werden. Außer den vorstehend genannten Vernetzern kommen hierfür in Frage: Phosphoroxychlorid, Natriumtrimetaphosphat, Äthylen- oder Propylenoxid, Aldehyde und Dialdehyde, Vinylsulfon, Diepoxide oder Hexamethylendiisocyanat, wobei schon geringe Mengen dieser Vernetzerprodukte genügen (vgl. R. Kuniak und R.H. Marchessault, Stärke 24 (1972) S. 110 ff.).

Getrocknete Stärke vernetzt man am besten durch Epichlorhydrin in Dampfform (vgl. z.B. US-PS 2 929 811). In jedem Fall versteuert sich die Stärke dabei nur unwesentlich.

Als besonders geeignet für den Einsatz bei der Papierherstellung hat sich Mais-, Reis- und Weizenstärke in unverkleistertem Zustand, jeweils allein oder im Gemisch untereinander erwiesen, weshalb diese Stärkeprodukte im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eingesetzt werden. Kartoffelstärke kann jedoch ebenfalls eingesetzt werden.

Tunlichst setzt man in dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Stärke mit möglichst hoher Verkleisterungstemperatur ein, wie z.B. Reisstärke (Verkleisterungstemperatur: 71 - 78°C). Am leichtesten quillt Weizenstärke (59,5 - 65,6°C), gefolgt von Kartoffelstärke (Verkleisterungstemperatur: 61 - 70°C) und Maisstärke (65,5 - 74°C). Bei mittelstarken Papieren ist deshalb der Maisstärke der Vorzug zu geben.

Die vorstehend genannten Verkleisterungstemperaturen setzen Wasser im Überschuß voraus, was für die trocknende Papierbahn jedoch nicht zutrifft.

Die für eine bestimmte Fabrikation zu treffende Auswahl der einzusetzenden Stärke richtet sich nach der Dicke der zu produzierenden Papiere, da die Stärkekörner tunlichst einen deutlich kleineren Durchmesser besitzen sollten als die Dicke des herzustellenden Papiers oder dergleichen Werkstoff. Wird diese Bedingung nicht erfüllt, könnten hinreichend große Stärkekörner das Papiervlies von der Ober- bis Unterseite des Papierblattes durchdringen und infolge Verdrängung opazitätsfördernder Stoffkomponenten wie z.B. anorganische Füllstoffe, Luft, Schliffasern, Harzleim oder Alaun usw. nach der Trocknung auffällige lichtdurchlässige Stellen erzeugen, die in der Papiermachersprache als "Fischäugen" bezeichnet werden und qualitätsmindernd wirken. Nach allem empfiehlt sich für den

Einsatz bei feinen Papieren die Reisstärke (Kornverteilung 2 - 12 my) oder aber fraktionierte Weizenstärke (Teilchengrößenfraktion 2 - 10 my) bzw. Buchweizen- oder Haferstärke, während mittelstarke Produkte auch mit Maisstärke (Kornverteilung: 10 - 25 my) bzw. unfraktionsierter Weizenstärke (Kornverteilung: 2 - 40 my) versetzt werden können. Grobe Papiere oder aber Kartone und Pappen vertragen den Ersatz von Zellulosefasern auch durch Kartoffelstärke (Kornverteilung: 20 - 150 my).

Die Zugabe der unverkleisterten Stärke zu der wässrigen Zellstoffsuspsension kann an jeder beliebigen Stelle der Stoffaufbereitungsstufe vor Aufgabe der Suspension auf das Sieb erfolgen. Es muß jedoch eine möglichst homogene Vermischung der Zellstofffasern mit den Stärketeilchen gewährleistet werden.

Die Frage, ob man dem Stoff native Stärke zusetzt, oder aber eine solche Stärke verwendet, die unverkleistert an ihrer Kornoberfläche vorher teilvernetzt wurde, richtet sich nach den Trocknungsbedingungen der jeweiligen Papiermaschinen. Letztere müssen so gestaltet sein, daß das gegebene Temperaturprofil der laufenden Papierbahn in Verbindung mit der noch vorhandenen Restfeuchtigkeit die Verkleisterung gerade noch verhindert, wobei eine partielle Gelatinisierung manchmal von Vorteil sein kann. In der betrieblichen Praxis legt man deshalb die Trockenpartie tunlichst so aus, daß den genannten Gesichtspunkten Rechnung getragen wird.

Die Verwendung von Stärke bei der Herstellung von Papier ist schon seit langem bekannt, jedoch nur wurde Stärke stets in geringen Mengen z.B. bis zu maximal 5 Gew.-% bei speziellen Zeichenpapieren, sonst in noch geringeren Mengen und im allgemeinen in verkleistertem Zustand zugesetzt. So wird Stärke zur sogenannten Stoffleimung eingesetzt, wobei die

Stärke schon im Holländer selbst, also in der Verarbeitungsstufe zugesetzt wird. Bisher war man jedoch der Auffassung, daß der durch Zusatz von Rohstärke zu erzielende Effekt sehr begrenzt ist, weil die Stärkekörner im Papier als ungequollene Partikel verbleiben und so fast ausschließlich als Füllstoffe wirken und bei der nichtverkleisterten Stärke nur wenig polare Gruppen für eine Bindung von Zellulosefaser-Stärke-Zellulosefaser verfügbar sind (vgl. H. Roederer, Verwendung von Stärke in der Papierindustrie, Das Papier 10 (1956) S. 78). Vielfach wurde angenommen, daß wenigstens ein Teil der unverkleisterten Stärke in der Trockenpartie verkleistert wird, was jedoch durch spätere Befunde widerlegt wurde, wonach das auf den letzten Heizzylin dern noch vorhandene Wasser nicht mehr ausreicht, um die Stärke aufzuquellen. Hinzu kommt, daß die zur Bildung der zur Papierherstellung notwendigen Feinstofffraktion aus kleinen und kleinsten Partikeln der Rohzellulose im Vergleich zur Herstellung von stärkefreiem Papier stark vermindert ist. Im Hinblick hierauf ist es überraschend, daß die physikalischen Parameter des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Papiers wie Reißfestigkeit usw. nur in einem solche geringfügigen Umfang vermindert werden, daß trotzdem brauchbare Papiere und dergleichen Werkstoffe erhalten werden.

Einen besonders überraschenden Befund liefert das erfindungsgemäße Verfahren bei Zusätzen von hochmolekularen Polyolen wie Galaktomannen oder ganz besonders bevorzugt Polyvinylalkoholen, die in Form wässriger Zusätze dem Faserbrei vor der Aufgabe des selben auf das Sieb zugesetzt werden. Das bevorzugte Polyol Polyvinylalkohol wird dem Faserbrei in Höhe von 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf luftgetrocknete Stärke (lutro-Stärke) zugesetzt. Dabei zeigt sich, daß trotz Zusatz von 19 Gew.-% Stärke, bezogen auf das Gewicht des atro-Zellstoffs, die Reißfestigkeit des daraus hergestellten Papiers mit der eines Prüfblattes ohne Stärkezusatz fast identisch war, weshalb der Zusatz von Polyvinylalkohol zu dem Papierbrei in der Verarbeitungsstufe vor Aufgabe auf das Sieb in der angegebenen Menge bevorzugt ist. Zusätzlich zu dem weitgehenden Erhalt der Reißfestigkeit ver-

bessert sich gleichzeitig die Fettdichtigkeit des Papiere,
so daß auf die nachträgliche Applizierung eines Polyvinyl-
alkohol-Films am Ende der Trockenpartie mittels einer Leim-
presse zur Herstellung eines fettdichten Papiere verzichtet
werden konnte.

Beispiel 1

In einem Labor-Turbo-Pulper der Firma Obkirchen, 7512 Rheinstetten, mit einem Fassungsvermögen von ca. 10 Liter wurden 6,755 l Wasser gegeben, 245 g atro-Zellstoff von Hand in kleine Stücke zerrissen, über Nacht geweicht und am nächsten Tag darin für ca. 30 Min. zerfasert, indem in dem Pulper zwei auf einer Achse montierte Scheiben mit einem Durchmesser von ca. 15 cm, bewehrt mit je vier Schaufeln von je ca. 3 cm Breite und ca. 1,5 cm Tiefe, mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 2800 U/min betrieben wurden. Nach Beendigung der Zellstoffsuspendierung wurde der ca. 7 Liter Gesamtvolumen messende Inhalt in eine Kunststoffwanne geschüttet, wobei jedoch die im Pulper in mechanischen Fallen verbliebenen Zellstoffreste (ca. 5 g in Form von Knoten, verharzten Fasern usw.) verworfen wurden.

Die in der Wanne aufgegangenen ca. 7 Liter einer 3,5%igen Zellstofffasersuspension wurden sodann in einen Laborholländer (der Firma Karl Frank, Mannheim-Weinheim, Typ Rieth, Baujahr 1955) überführt und etwa 3 Stunden bis zur Erreichung eines Mahlgrades von maximal 66° SR fibrilliert. Die Mahlgradbestimmung nach Schopper-Riegler erfolgte mittels eines Frankgerätes nach Merkblatt V/7/61 des Vereins "Zellcheming", beziehbar über dessen Archiv in 6100 Darmstadt, Alexanderstr. 24. Der Inhalt des Holländers wurde sodann mittels Schöpfkellen in einen Eimer entleert. Davon wurden 500 ml Faserbrei in ein Stoffsuspendierwerk mit einem Fassungsvermögen von ca. 12 Liter gegeben, welches 5 l Wasser enthielt. Das Stoffsuspendierwerk enthielt somit in den 5,5 l Flüssigkeit insgesamt 17,5 g atro-Zellstoff. 6,126 g Reisstärke (Qualität DUFENA P 487, kationisiert, dann mit Epichlorhydrin inhibiert, Produkt der Firma Hoffmann's Reisstärkefabriken, Bad Salzuflen) entsprechend einem 35%igem Zusatz von lutro-Stärke auf atro-Zellstoff wurden in ca. 300 ccm Wasser aufgeschlämmt und diese Stärke-Suspension sodann ebenfalls in das Stoffsuspen-

dierwerk überführte, das während der Stoffzusammenstellung mit 150 U/min rotierte. Schließlich wurde noch eine Lösung von 6,67 g Alaun in 60 ml Wasser eingerührt. Nach der Zugabe des Alauns betrug der pH-Wert der erhaltenen Pulpe ca. 4,5 bis 4,6, nachdem man bis zu einem Gesamtvolumen von 8 Liter aufgefüllt hatte.

Dem Stoffvorrat im Verteilergerät entnahm man zur Blattbildung 1000 ml, die in eine "Rapid-Köthen"-Vorrichtung überführte. Die Papierblattbildung erfolgte nach Merkblatt V/8/76, Verein Zellcheming. Das gebildete Faservlies wurde mittels eines runden Gaußschkartons in den Trockner überführt, nachdem man zuvor noch ein genormtes Deckblatt (Lieferant Firma Frank, Mannheim) aufgelegt hatte und trocknete für etwa 6 Minuten bei 90°C und 50 Torr Restdruck. Die Temperatureinstellung des Trockners erfolgte mit heißem Wasser von ca. 95°C aus einem zum Trockner gehörenden, elektrisch beheizten Reservoir.

Anschließend erfolgte die Feststellung des Blattgewichts bzw. Flächengewichts nach Merkblatt V/11/57. Nach Konditionierung des erhaltenen Papierblattes bei Normklima (50 % relative Luftfeuchtigkeit bei 23°C) wurden Reißlänge, Berstdruck und Dehnung ermittelt. Die Reißlänge betrug 6000 m, verglichen mit 7600 m ohne Stärkezusatz, entsprechend einem Festigkeitsverlust von 21%.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei anstatt eines auf 65°SR aus gemahlenem Zellstoff ein solcher mit 43°SR eingesetzt wurde.

Die Reißlänge des erhaltenen Papiers betrug 5400 m, entsprechend einem Festigkeitsverlust von relativ 29%.

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch erfolgten anstatt eines 35%igen Zusatzes von inhibierter Reisstärke ein solcher von 19% Weizenstärke (Lieferant: Crespel & Deiters, Ibbenbüren), die nach der Zugabe zum Suspendiergerät mit 1,9% Polyvinylalkohol, bezogen auf lutro-Stärke, versetzt wurde; der Polyvinylalkohol lag dabei als 10 Gew.-%ige Lösung vor.

In diesem Fall verminderte sich die Reißlänge nur von 7350 auf 7150 m, also nur um relativ 2,8%, blieb also de facto konstant. Demgegenüber ermäßigte sich der Berstdruck von 73 kp/cm² ohne Stärkezusatz auf 62,5 kg/cm², d.h. um relativ 14,4%.

Beispiel 4

Auf einer Kämmerer-Versuchspapiermaschine, Baujahr 1953, mit 3 m/min Abzug und Trockentrommeltemperaturen bis zu 130°C wird im Laborholländer eine auf 30 - 35° SR gemahlene Mischung aus 50 % Fichtensulfatzellstoff mit solchen Mengen einer ca. 20 %-igen Weizenstärkeschlempe in der Mischbütte versetzt, daß der Stärkeanteil im Stoff steigernd auf maximal 54,5 % betrug. Als Hilfsmittel zum Ladungsausgleich dienten Natriumaluminat und Nadavin® sowie Retaminol® - Hilfsmittel der Fa. Bayer AG in den üblichen Konzentrationen für ein Siebwasser um 20°C, d.h. im Neutralbereich, wobei die optimalen Bedingungen ermittelt wurden. Die im 40 Gramm-Bereich liegenden Papiere ergaben bei der Auswertung im Prüflabor folgende Parameterveränderungen:

Die Längenreißfestigkeit trocken stieg von 90N ohne Stärkezusatz auf 128N bei 33,3 % realem Stärkeanteil, d.h. 42 %, um dann bis zu 54,5 % Stärke auf einen Pegel um 105N abzusinken. Nach 5-minütiger Wässerung zeigten Stärkezugaben von 9,1 bis 33,3 % Naßfestigkeitanstiege von 2 auf 8 bzw. 10N.

Die Querreißfestigkeit bewegte sich trocken von 40N auf 66N mit 33,3 % Stärkeanteil und erreichte sogar 75N mit 54,4 % Stärke auf der Basis eines anderen Retentionsmittel-systems, während naß nur ein Anheben von 1,5 auf 4,5N bei 37,5 % Stärkeanteil registriert wurde.

Das spezifische Volumen nahm von 1,7 cm³/g auf 1,9 cm³/g bei 28,5 % Stärkeanteil zu, um dann auf etwa 1,3 cm³/g bei 54,5 % Stärke abzufallen.

Die Trockendehnung sprang von 2,25 mm für das Standardpapier auf 3,35 mm bei 33,3 % Stärkeanteil, d.h. um knapp 50 %, um bei 54,5 % Stärke auf 2,6 mm zurückzugehen.

Die Reißfestigkeit nach 100 mal Falzen hielt sich bis zu 28,5 % Stärkeanteil in Längs- und Querrichtung auf dem Niveau des Standardpapieres mit 60 - 65N, um dann abzufallen, jedoch längs stärker als quer. Im Einklang mit der Zunahme von Festigkeit und Dehnung kletterte der Berstdruck von 270 KPa auf maximal 430 KPa bei 23,1 % Stärkeanteil, um dann bis 54,5 % Stärke im Bereich von 370 bis 460 KPa zu perambulieren.

Die Wasseraufnahme blieb nach 20 sec. bis zu 37,5 % Stärke konstant, obwohl Stärke an sich doppelt soviel Wasser aufnimmt als Cellulose, stieg aber für diesen Bereich nach 60 sec. um wenige Prozente.

Der Öltest dagegen nahm zwischen 16,7 und 37,5 % Stärkeanteil von 0,13 auf 0,09 g ab, bei einem Ausgangswert von 0,12 g. Der Ersatz von Cellulose durch Stärke hat also pergamentierende Wirkung, die sich auch deutlich in angehobenen Pseudomahlgraden manifestiert.

Bei der Opazität wurde nachteilig bemerkt, daß hier ein Verlust von etwa 14 % bei einem Papier mit 37,5 % Stärke auftrat, was aber bei Verpackungspapieren hingenommen werden kann.

Beispiel 5

Auf einer offenen Fourdrinier-Papiermaschine mit knapp 200 m/min Geschwindigkeit und 2 Meter Schnittbreite wurde unter Betriebsbedingungen bei weitgehend geschlossenem Siebwasserkreislauf dem betriebsüblichen Stoff für die Pergamentersatzpapierproduktion mit 43 g/m^2 von 50 % Alt-papier (Illustrationsdruck-Schnitzel über Reissmühlen entstippt) und 50 % Buchensulfatzellstoff mit einem Mahlgrad 50 - 60°SR für die Mischung in Schritten von 10 % bis zu 40 % eine Stärkeschlempe zugesetzt, der man relativ

10 % gelösten vollverseiften mittelviskosen PVA zugesetzt hatte.

Der maximale Weizenstärkeanteil betrug somit 28,5 %. Es wurden insgesamt etwa 12 - 15 t Papier hergestellt. Die besten Daten wurden mit dem 28,5 % Stärkeanteil-Papier gewonnen, dessen Standardparameter mit denen der normalen Produktion innerhalb der Streubreite der Messungen identisch waren.

Beispiel 6

Auf einer offenen, von Dörries 1972 generalüberholten Fourdriniermaschine mit Selbstabnahme und Egoutteur, die im Standardprogramm Telefonbuchpapiere von 34 g/m^2 bei 400 m/min Geschwindigkeit und 1,80 m Schnittbreite erzeugt und die über eine einseitig auftragende Leimpresse verfügt, wurde folgender Stoff auf betriebliche Akzeptanz geprüft:

50 - 55 % deinktes, doppelt entstipptes Altpapier, ca. 25 % Weizenstärke, ferner 2 % gelöster, teilverseifter, niedrigviskoser PVA sowie 20 - 23 % kanadischer Corniferensulfatzellstoff, langfaserig, und in vier Refinerdurchgängen auf etwa 40°SR ausgemahlen. Als Hilfsmittel wurden zugesetzt Natriumaluminat bis zu pH 6 - 7 für das Siebkreislaufwasser mit 28°C d.H. sowie die Bayer-Hilfsmittel Nadavin [®] für die Naßfestigkeit (im Pulper) und Retaminol [®] EC (0,2 % vor dem Stoffauflauf), d.h. in üblichen Mengen.

Nach wenigen Stunden der Umstellung des geschlossenen Siebwasserkreislaufs gelang es, ein $29,5 \text{ g/m}^2$ -Papier bei 360 m/min mit 1,80 m Breite in Tonnenquantitäten zu fahren, das jedoch über eine noch unzureichende Fettdichte verfügte. Die Zuschaltung der mit Scotchban versorgten Leimpresse erbrachte bei dem äußerst mäßigen Fluortensidauftrag von

nur 5 - 6 mg/m² die vom Markt geforderte Fettabweisung gemäß Kit-Test-Zahl 5. Das Produkt konnte deshalb in dieser Form auf den Markt gebracht werden, und zwar zu einem Gestehungspreis, der weltweit keine Konkurrenz zu fürchten hat.

Auch die technologischen Parameter entsprachen den Anforderungen.

(O)

(5)

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Papier oder dergleichen Werkstoffe durch Suspendieren der Faserstoffe im Pulper, Mahlen der Pulpe zum Kürzen, Fibrillieren und Hydratisieren der Fasern in dem für den jeweiligen herzustellenden Werkstoff notwendigen Umfang, gegebenenfalls Mischen des erhaltenen Faserbreis mit für die jeweilige Papier- oder dergleichen Werkstoffsorte üblichen Papierhilfsmitteln, Farb- und/oder Leimstoffen, Aufgabe des so erhaltenen Faserbreis, gegebenenfalls nach Passieren von Sand- und Knotenfängern, auf ein Sieb geeigneter Siebcharakteristik, und, gegebenenfalls nach anschließendem Verdichten, Trocknen des so erhaltenen Faserfilzes, dadurch gekennzeichnet, daß man 10 - 35 Gew.-% des Zellstoffmaterials, bezogen auf das Gewicht des atro-Zellstoffs, durch Stärke in nicht verkleistertem Zustand ersetzt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Stärke unverkleisterte Mais-, Reis- und Weizenstärke, jeweils allein oder im Gemisch miteinander, verwendet wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß unverkleisterte, inhibierte, gegebenenfalls kationisierte Stärke verwendet wird.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß dem wässrigen stärkehaltigen Faserbrei vor Aufgabe auf das Sieb ein hochmolekulares Polyol, gegebenenfalls in Form einer wässrigen Lösung, in einer Menge bis zu 10Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der

lutro-Stärke zugesetzt wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
daß als Polyol ein Polyvinylalkohol verwendet wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0097371
Nummer der Anmeldung

EP 83 10 6106

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
X, Y	DE-B-1 085 029 (S.D. WARREN) * Insgesamt *	1-4	D 21 H 3/28 D 21 H 3/02
X	DE-A-2 023 499 (CROWN ZELLERBACH) * Ansprüche 1-3 *	1-3	
Y	DE-A-1 964 531 (DEUTSCHE MAIZENA) * Ansprüche 1,5,6,8; Beispiel 5 *	1-5	
Y	ABSTRACTS BULLETIN IPC, Band 49, Nr. 1, Juli 1978, Seite 54, Nr. 284, Appleton, Wisconsin, USA T.G. KANE: "Polyvinyl alcohol/starch sizes can reduce pulp costs for fine paper" * Insgesamt *	1,4,5	
A	FR-A-2 166 499 (PENICK & FORD) -----		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³) D 21 H

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 13-09-1983	Prüfer NESTBY K.
----------------------------------	--------------------------------------------------	----------------------------

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN		
X :	von besonderer Bedeutung allein betrachtet	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
Y :	von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
A :	technologischer Hintergrund	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument
O :	nichtschriftliche Offenbarung	
P :	Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
T :	Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	