(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer : **0 193 111**
B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift : **13.12.89**

(51) Int. Cl.^{4} : **D 21 D 3/00**, D 21 H 3/38

(21) Anmeldenummer : **86102199.6**

(22) Anmeldetag : **20.02.86**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Trockenfestigkeit.**

(30) Priorität : **27.02.85 DE 3506832**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung : **03.09.86 Patentblatt 86/36**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **13.12.89 Patentblatt 89/50**

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

(56) Entgegenhaltungen :
EP--A-- 0 013 969
EP--A-- 0 036 993
CA--A-- 1 110 019
DE--A-- 2 049 832
DE--A-- 2 843 612
DE--B-- 1 176 990
US--A-- 3 049 469

(73) Patentinhaber : **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder : **Pfohl, Sigberg, Dr.**
Am Maulbeerstueck 14
D-6720 Speyer (DE)
Erfinder : **Hartmann, Heinrich, Dr.**
Weinheimer Strasse 46
D-6703 Limburgerhof (DE)
Erfinder : **Frey, Guenter, Dr.**
Mainstrasse 13
D-6701 Dannstadt-Schauernheim (DE)
Erfinder : **Kroener, Michael, Dr.**
Eislebener Weg 8
D-6800 Mannheim 31 (DE)
Erfinder : **Guth, Klaus**
Egellstrasse 46
D-6700 Ludwigshafen (DE)

EP 0 193 111 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Zur Herstellung von Papier mit hoher Trockenfestigkeit und niedriger Naßfestigkeit ist es bekannt, auf die Oberfläche von Papier verdünnte wäßrige Lösungen von synthetischen Polymerisaten, die als Trockenverfestigungsmittel wirken, aufzutragen und das so imprägnierte Papier zu trocknen. Die Mengen an Trockenverfestigungsmittel, die möglichst gleichmäßig auf die Oberfläche des Papiers aufgebracht werden sollen, betragen in der Regel 0,1 bis 4 Gew.%, bezogen auf trockenes Papier. Geeignete Trockenverfestigungsmittel sind beispielsweise aus der DE-PS 27 41 753 und den EP-Patentschriften 13 969 und 36 993 bekannt. Da die Trockenverfestigungsmittel auf einer verdünnten wäßrigen Polymerlösung aufgetragen werden — im allgemeinen beträgt die Polymerkonzentration der Präparationslösungen 1 bis 10 Gew.% — ist beim folgenden Trocknungsprozeß eine beträchtliche Menge an Wasser zu verdampfen. Der Trocknungsschritt ist daher sehr energieaufwendig. Die Kapazität der üblichen Trocknungseinrichtungen an Papiermaschinen ist aber nicht so groß, daß man bei der maximal möglichen Produktionsgeschwindigkeit der Papiermaschinen durch Auftrag von wäßrigen Polymerlösungen Papiere mit verbesserter Trockenfestigkeit herstellen kann. Die Produktionsgeschwindigkeit der Papiermaschinen muß vielmehr zurückgenommen werden, damit das Papier in ausreichendem Maße getrocknet wird.

Eine Möglichkeit, die Produktionsgeschwindigkeit der Papierherstellung zu erhöhen, besteht zwar darin, höher konzentrierte wäßrige Polymerlösungen auf die Oberfläche des Papiers aufzutragen. In diesem Fall enthält das Papier jedoch auch eine höhere Menge an Polymerisat, die aber nicht zu einer weiteren Verbesserung der Eigenschaften des Papiers führt. Dieser Weg zur Herstellung von Papier mit hoher Trockenfestigkeit ist daher schon aus wirtschaftlichen Gründen nicht gangbar. Eine andere Möglichkeit ist darin zu sehen, die wäßrigen Polymerlösungen zu verschäumen und dann den Schaum auf die Oberfläche des Papiers aufzutragen und den üblichen Trocknungsschritt anzuschließen. Diese Verfahrensweise erfordert aber einen zusätzlichen Arbeitsgang und führt zu Papieren, die das Polymerisat nicht homogen genug verteilt enthalten und die somit nicht die optimale, mit einer bestimmten Polymerisatmenge erreichbare Festigkeit besitzen.

Aus der DE-A-28 43 612 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier nach dem Naßlegeverfahren bekannt, bei dem man wenigstens 3 polymere Zusatzstoffe in der folgenden Reihenfolge einem Papierstoff zusetzt:

(1) eine wäßrige Lösung oder Dispersion eines polykationischen wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren quaternären Salzes eines Polymerisats,

(2) einen Binderlatex und

(3) eine wäßrige Lösung eines polyanionischen hydrophilen wasserlöslichen Polymerisats, wie beispielsweise Acrylsäurepolymerisate.

Aus dem so erhaltenen Papierstoff wird anschließend unter Entwässerung das Blatt gebildet und getrocknet. Wesentlicher Gesichtspunkt bei diesem Verfahren ist, daß man eine betächtliche Menge an Binderlatex (2) einsetzt, nämlich 10 bis 50 Gew.% an Binderfeststoffen ausschließlich anderer polymerer Zusatzstoffe.

Aus der DE-B-11 76 990 ist ein Verfahren zur Erhöhung der Trockenfestigkeit von Faserstoffbahnen bekannt, bei dem der Faserstoffbrei mit einer wäßrigen Dispersion eines nicht ionischen Dispergiermittels und eines oder mehrerer linearer Polymerisate von Vinylverbindungen, die Carbonxylgruppen und/oder Salze dieser enthalten, in Gegenwart einer oder mehrerer polykationischer Stickstoffverbindungen behandelt wird. Vorzugsweise verwendet man dabei 10 bis 50 Gew.% an carboxylgruppenhaligem Harz.

Aus der CA-PS 1 110 019 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Trockenfestigkeit bekannt, bei dem man zum Papierstoff zunächst ein wasserlösliches kationisches Polymerisat, z. B. Polyethylenimin, zugibt und danach ein wasserlösliches anionisches Polymerisat, z. B. ein hydrolysiertes Polyacrylamid zufügt und den Papierstoff auf einer Papiermaschine unter Blattbildung entwässert. Die anionischen Polymerisate enthalten bis zu 30 Mol.% Acrylsäure einpolymerisiert. Da man das Trockenverfestigungsmittel bereits zum Papierstoff zugibt, ist ein Oberflächenauftrag nicht mehr erforderlich, allerdings führen die anionischen Polyacrylamide nach einer gewissen Laufzeit zu einer schlechteren Entwässerung der Stoffsuspension und zu einem Verkleben der Filze der Papiermaschine.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Trockenfestigkeit und möglichst niedriger Naßfestigkeit zur Verfügung zu stellen, bei dem man gegenüber dem aus der CA-PS 1 110 019 bekannten Verfahren Papiere mit verbesserter Trockenfestigkeit und im Fall des Einsatzes gebleichter Stoffe Papiere mit höherer Weiße erhält.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Trockenfestigkeit durch nacheinander erfolgende Zugabe von (A) wasserlöslichen kationischen Polymerisaten und (B) wasserlöslichen anionischen Polymerisaten zum Papierstoff und Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung, wenn man die Komponente (A) in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.% und die Komponente (B) in einer Menge von 0,05 bis 3 Gew.%, jeweils bezogen auf trockenen Papierstoff, anwendet und daß man als Komponente (B) Homopolymerisate von ethylenisch ungesättigten C_3- bis C_5-

Carbonsäuren und/oder Copolymerisate mit einem K-Wert von jeweils 50 bis 250 (bestimmt nach H. Fikentscher bei 20 °C in 5 %-iger wäßriger Kochsalzlösung und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.%) aus

(a) 35 bis 99 Gew.% ethylenisch ungesättigten C_3- bis C_5-Carbonsäuren,
(b) 65 bis 1 Gew.% eines Aminds, Nitrils und/oder Esters einer ethylenisch ungesättigten C_3- bis C_5-Carbonsäure
(c) 0 bis 15 Gew.% Styrol oder eines C_1- bis C_4-Alkylvinylethers, wobei die Summe der Gew.% im Copolymerisat jeweils 100 beträgt, einsetzt.

Die kationischen Polymerisate werden dem Stoff zugesetzt, um die negativ geladenen Cellulosefasern umzuladen. Als wasserlösliche kationische Polymerisate (A) kommen beispielsweise folgende Verbindungsklassen in Betracht: Polyethylenimine, die in 10 %iger wäßriger Lösung bei einem pH-Wert von 7 eine Viskosität in dem Bereich von 5 bis 100, vorzugsweise 10 bis 40 mPas aufweisen (gemessen bei 20 °C, Rotationsviskosimeter, 20 U/min). Die Polymerisate können mit organischen Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure oder mit anorganischen Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure neutralisiert sein.

Als Komponente (A) eignen sich außerdem partiell bis vollständig hydrolysierte Homo- und Copolymerisate des N-Vinylformamids. Der Hydrolysegrad des N-Vinylformamids in diesen Polymerisaten beträgt mindestens 30 Mol.% und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 50 bis 100 Mol.%. Geht man beispielsweise von einem Homopolymerisat des N-Vinylformamids aus und hydrolysiert zu 100 %, so erhält man ein Polyvinylamin. Copolymerisate des N-Vinylformamids mit anderen Monomeren, z. B. Vinylacetat, Acrylnitril, Methacrylniytil, Acrylamid und Methacrylamid können ebenfalls durch Einwirkung von Säuren oder Basen hydrolysiert werden. Der Hydrolysegrad, der oben angegeben wurde, bezieht sich bei den Copolymerisaten des N-Vinylformamids immer auf den Gehalt an N-Vinylformamid im Copolymerisat. Bei der Verseifung von Copolymerisaten aus N-Vinylformamid und Vinylacetat erhält man Polymerisate, die neben den Einheiten der diesen Polymerisaten zugrundeliegenden Monomeren noch Einheiten von Vinylamin und Vinylalkohol aufweisen. Geeignete Homopolymerisate des N-Vinylformamids und Copolymerisate des N-Vinylformamids mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren haben einen K-Wert (nach H. Fikentscher) von 50 bis 250 und vorzugsweise von 100 bis 150. Der K-Wert der nichtverseiften und der verseiften N-Vinylformamidpolymerisate stimmt im Rahmen der Fehlergrenzen überein.

Als Komponente (A) eignen sich außerdem Homo- und Copolymerisate von N-Vinylimidazol und N-Vinylimidazolin sowie deren Derivate. Die Copolymerisate enthalten mindestens 30 Gew.% N-Vinylimidazol oder N-Vinylimidazolin oder deren Derivate einpolymerisiert. Als Comonomer eignen sich beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylpropionat, Vinylactat und Vinyl-C_1- bis C_4-alkylether (z. B. Vinylmethylether oder Vinylethylether). Als Derivate von N-Vinylimidazol und N-Vinylimidazolin kommen beispielsweise jeweils die C_1- bis C_3-alkylsubstituierten bzw. phenylsubstituierten Verbindungen in Betracht.

Die Polymerisate des N-Vinylimidazols und des N-Vinylimidazolins haben K-Werte (bestimmt nach H. Fikentscher) von 50 bis 250 und vorzugsweise 100 bis 150.

Weitere wasserlösliche kationische Polymerisate (A) sind Polyamidoamine, die mit Epichlorhydrin vernetzt sind. Geeignete Produkte dieser Art sind beispielsweise aus der US-PS 2 926 116 bekannt. Sie werden hergestellt, indem man eine Dicarbonsäure, wie Adipinsäure, mit einem Polyamin z. B. Diethylentriamin oder Tetraethylenpentamin kondensiert und das dabei erhaltene Harz soweit mit Epichlorhydrin vernetzt, daß man noch wasserlösliche Reaktionsprodukte erhält. Diese Polymeren haben in 10 Gew.%iger wäßriger Lösung bei einer Temperatur von 20 °C eine Viskosität von 20 bis 200 mPas (gemessen mit einem Rotations-Viskosimeter bei 20 U/min).

Zu dieser Gruppe von kationischen Polymeren gehören auch mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine, die mit Epichlorhydrin oder gemäß der DE-PS 24 34 816 mit Reaktionsprodukten vernetzt sind, die durch Umsetzung der endständigen OH-Gruppen von Polyalkylenoxiden mit 8 bis 100 Alkylenoxid-Einheiten (vorzugsweise Polyethylenoxiden) mit mindestens äquivalenten Mengen Epichlorhydrin erhalten werden. Die Viskosität der mit Ethylenimin gepfropften und vernetzten, wasserlöslichen Produkte beträgt — gemessen mit einem Rotationsviskosimeter bei 20 U/min und 20 °C — 300 bis 2 500 mPas.

Außerdem eignen sich als kationische Polymerisate (A) Homopolymerisate von Diallyldi-C_1- bis C_3-alkylammoniumverbindungen und Diallylmono-C_1- bis C_3-aminen. Man kann entweder die freien Basen bzw. die Halogenide, insbesondere die Chloride verwenden. Besonders geeignet sind Homopolymerisate von Diallyldimethylammoniumchlorid und Diallyldiethylammoniumchlorid. Die Polymerisate dieser Stoffklasse haben K-Werte (gemessen nach H. Fikentscher) von 50 bis 150, vorzugsweise von 100 bis 150.

Von den Verbindungen der Komponente (A) verwendet man vorzugsweise Polyethylenimine, Polyvinylamine, die durch Hydrolyse von Homopolymerisaten des N-Vinylformamids oder von Copolymerisaten aus N-Vinylformamid und Vinylacetat, Acrylamid oder Acrylnitril hergestellt werden, wobei der Hydrolysegrad, jeweils bezogen auf einpolymerisiertes N-Vinylformamid, mindestens 50 bis 100 Mol.% beträgt, und Polyvinylimidazol. Bezogen auf trockenen Papierstoff setzt man 0,01 bis 3, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.% einer kationischen Verbindungen (A) ein. Es ist selbstverständlich auch möglich, eine

Mischung von 2 oder 3 verschiedenen kationischen Verbindungen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzen. Sofern die kationischen Verbindungen (A) stark basisch sind, können sie in teilweise oder vollständig mit einer Säure neutralisierten Form eingesetzt werden. Der pH-Wert dieser Lösungen beträgt dann 6 bis 8, vorzugsweise 7 bis 7,5.

Als wasserlösliche anionische Polymerisate — Komponente (B) — verwendet man beispielsweise Homopolymerisate von ethylenisch ungesättigten C_3- bis C_5-Carbonsaüren. Hierunter beispielsweise Homopolymerisate der Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, hydrolysierte Homopolymerisate von Maleinsäureanhydrid und Itanconsäure. Die genannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren können mit anderen Monomeren copolymerisiert werden. So eignen sich als Komponente (B) Copolymerisate aus (a) 35 bis 99 Gew.% ethylenisch ungesättigten C_3- bis C_5-Carbonsäuren, (b) 65 bis 1 Gew.% eines Amids, Nitrils und/oder eines Esters einer ethylenisch ungesättigten C_3- bis C_5-Carbonsäure und (c) 0 bis 15 Gew.% Styrol oder eines C_1- bis C_4-Alkylvinylethers. Die Copolymerisate enthalten vorzugsweise (a) 40 bis 70 Gew.% einer ethylenisch ungesättigten C_3- bis C_5-Carbonsäure, (b) 60 bis 30 Gew.% eines Amids, Nitrils und/oder eines Esters einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure und (c) 0 bis 15 Gew.% Styrol oder eines C_1- bis C_4-Alkylvinylethers. Die Summe der Gewichtsprozente im Copolymerisat beträgt jeweils 100. Die Ester von ethylenisch ungesättigten C_3- bis C_5-Carbonsäuren der Komponente (b) der Copolymerisate leiten sich vorzugsweise von Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ab. Besonders bevorzugt als Komponente (B) sind Terpolymerisate aus (a) 40 bis 70 Gew.% Acrylsaüre, (b_1) 10 bis 50 Gew.% Acrylamid und (b_2) 10 bis 50 Gew.% Acrylnitril. Die anionischen wasserlöslichen Polymerisate (B) haben einen K-Wert (nach H. Fikentscher) von 50 bis 250 und vorzugsweise von 100 bis 150. Der K-Wert für die Copolymerisate wird bestimmt bei 20 °C in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.%. Der pH-Wert bei der Bestimmung der K-Werte beträgt 7. Die anionische Komponente (B) wird in einer Menge von 0,05 bis 3, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Gew.%, bezogen auf trockenen Faserstoff angewendet. Das Gewichtsverhältnis der Komponenten (A) zu (B) beträgt 1 : 0,5 bis 10 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 1 : 2 bis 4. Die anionische Komponente kann in Form der freien Säuren bzw. in partiell oder vollständig mit Basen neutralisierter Form zur Anwendung gelangen. Wichtig ist hierbei lediglich, daß die partiell oder vollständig neutralisierten Polymerisate in Wasser löslich sind. Als Basen kommen Alkali- und Erdalkalilaugen sowie Ammoniak und Amine in Betracht, z. B. Natronlauge, Kalilauge, Calciumhydroxyd, Bariumhydroxid, Ammoniak, Trimethylamin, Ethanolamin und Morpholin.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können alle bekannten Papier- und Kartonqualitäten hergestellt werden, z. B. Schreib, Druck- und Verpackungspapiere. Die Papiere können aus einer Vielzahl verschiedenartiger Fasermaterialien hergestellt werden, beispielsweise aus Sulfit- oder Sulfat-Zellstoff in gebleichtem oder ungebleichtem Zustand, Holz-, Schliff- oder Altpapier. Die Papierherstellung erfolgt in dem pH-Bereich von 4,5 bis 8, vorzugsweise bei pH-Werten von 6 bis 7. Zur Einstellung des pH-Wertes der Stoffsuspension kann man Schwefelsäure oder Aluminiumsulfat verwenden. Vorzugsweise führt man das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart von nur geringen Aluminiumsulfatmengen durch. Erfindungsgemäß gibt man zum Stoff zunächst die kationische Komponente (A), die für eine Umladung der Cellulosefasern verantwortlich ist. Die Komponente (A) wird sehr rasch auf den Fasern fixiert. Direkt danach oder auch nach einer gewissen Verweilzeit, z. B. nach 1 bis 10 Minuten, fügt man eine oder mehrere Verbindungen gemäß (B) zum Stoff, homogenisiert die Mischung und setzt gegebenenfalls weitere übliche Hilfsmittel zu, wie Retentionsmittel, Entwässerungsmittel, Füllstoffe, Leimungsmittel, optische Aufheller, Entschäumer, Farbstoffe, Stärke, Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose oder Mannogalactane — und bildet daran anschließend das Blatt auf einer Papiermaschine.

Gegenüber dem bekannten Verfahren beobachtet man bei Verwendung der anionischen Komponenten (B) eine Verbesserung der Retention von Faser- und Füllstoffen sowie üblicher Hilfsmittel, wie Stärke oder Carboxymethylcellulose bei allen Papierqualitäten. Ein weiterer Vorteil bei Einsatz der anionischen Verbindungen (B) besteht in einer Verbeserung der Entwässerung der Stoffsuspension und darin, daß die Filze der Papiermaschine auch bei längerer Laufzeit nicht verkleben. Aufgrund dieser vorteilhaften Eigenschaften hat das erfindungsgemäße Verfahren besondere Bedeutung für die Herstellung von Papier aus Altpapier. Bei der Herstellung von gebleichten Papierqualitäten findet man eine deutlich höhere Weiße des Papiers gegenüber den Verfahren des Standes der Technik.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht der Stoffe. Der K-Wert der Polymerisate wurde nach H. Fikentscher, Cellulosechemie 13, 58-64 und 71-74 (1932) bei einer Temperatur von 20 °C in 5 %igen wäßrigen Kochsalzlösungen bei einem pH-Wert von 7 und einer Polymerkonzentration von 0,5 % bestimmt; dabei bedeutet $K = k \cdot 10^3$.

In den Laborversuchen wurden die Blätter in einem Rapid-Köthen Laborblattbildner hergestellt. Die Trockenreißlänge wurde gemäß DIN 53 112, Blatt 1 und die Naßreißlänge gemäß DIN 53 113, Blatt 2 bestimmt. Die Weiße der Papierblätter wurde mit Hilfe eines Reflektionsfotometers (Elrefo-Gerät) nach DIN 53 145 bestimmt. Die Ermittlung des CMT-Wertes erfolgte nach DIN 53 143, der Trockenberstdruck wurde nach DIN 53 141 ermittelt.

(Siehe Beispiel 1 Seite 5 f.)

Beispiel 1

Aus 100 % gemischtem Altpapier wurde eine 0,5%ige wäßrige Stoffsuspension hergestellt. Der pH-Wert der Suspension betrug 7,2, der Mahlgrad des Stoffs 50° Schopper-Riegler (SR). Die Stoffsuspension wurde dann in fünf gleiche Teile geteilt und unter den folgenden Bedingungen zu Blättern einer Flächenmasse von 120 g/m² verarbeitet :

a) Vergleich

Aus der Stoffsuspension wurde ohne weitere Zusätze ein Blatt gebildet.

b) Vergleich

Zur Stoffsuspension gab man zunächst, bezogen auf trockenen Faserstoff, 0,25 % Polyethylenimin, das in 10 %iger wäßriger Lösung eine Viskosität von 30 mPas hatte. 5 Minuten später fügte man, bezogen auf trockenen Faserstoff, 0,5 % eines Copolymerisates aus 80 % Acrylamid und 20 % Acrylsäure zu. Das Copolymerisat lag in Form des Natriumsalzes vor und hatte einen K-Wert von 120. Nach einem guten Durchmischen und einer Verweilzeit von 5 Minuten wurde das Blatt gebildet.

c) Vergleich

Zu der oben beschriebenen Stoffsuspension gab man, bezogen auf trockenen Faserstoff, 0,3 % Polyethylenimin wie bei b) und nach einer Verweilzeit von 5 Minuten 1,0 % des anionischen Polyacrylamids gemäß b). Die Mischung wurde 5 Minuten gerührt und dann unter Blattbildung entwässert.

d) Beispiel gemäß Erfindung

Zu einem weiteren Teil der oben angegebenen Stoffsuspension gab man, bezogen auf trockenen Faserstoff, 0,25 % des Polyethylenimins, das gemäß b) verwendet wurde und fügte nach einer Verweilzeit von 5 Minuten 0,5 %, bezogen auf trockenen Faserstoff, eines Mischpolymerisats aus 50 % Acrylsäure und 50 % Acrylnitril in Form des Natriumsalzes zu. Das Copolymerisat hatte einen K-Wert von 120. Nach einer Mischungszeit von 5 Minuten wurde ein Papierblatt gebildet.

e) Beispiel gemäß Erfindung

Zu einer Probe der oben beschriebenen Stoffsuspension gab man, bezogen auf trockenen Faserstoff, 0,5 % des unter b) beschriebenen Polyethylenimins und fügte nach einer Verweilzeit von 5 Minuten 1,0 % eines Copolymerisates aus 50 % Acrylsäure und 50 % Acrylnitril zu. Nach einem Durchmischen von 5 Minuten wurde die so erhaltene Stoffsuspension unter Blattbildung entwässert. Die Ergebnisse von Prüfungen, die an den jeweils gebildeten Blättern vorgenommen wurden, sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Beispiel 1	Zusatz anionischer Komponente	CMT_{30}-Wert	Trockenberstdruck	Naßreißlänge
	%	(N)	(Kpa)	(m)
a) Vergleich	-	120	140	50
b) Vergleich	0,5	160	150	650
d) erfindungsgemäß	0,5	165	160	450
c) Vergleich	1,0	185	180	870
e) erfindungsgemäß	1,0	190	190	550

Beispiel 2

Aus 70 % gebleichtem Holzschliff und 30 % gebleichtem Buchensulfitzellstoff wurde eine 0,5%ige wäßrige Stoffsuspension hergestellt, die einen pH-Wert von 7,5 und einen Mahlgrad von 45° SR hatte. Die Suspension wurde in fünf gleiche Teile geteilt und unter den nachstehenden Bedingungen zu Blättern mit einer Flächenmasse von 100 g/m² verarbeitet :

a) Vergleich

Die oben beschriebene Stoffsuspension wurde direkt zu einem Blatt verarbeitet.

b) Vergleich

Eine Probe der oben beschriebenen Stoffsuspension wurde, bezogen auf trockenen Faserstoff, mit 0,3 % eines Polyethylenimins einer Viskosität von 50 mPas (gemessen bei einem Feststoffgehalt von 10 % in wäßriger Lösung bei einem pH-Wert von 7) versetzt. Dadurch erfolgte eine Umladung der Cellulosefasern. Nach einer Verweilzeit von 1 Minute fügte man 0,9 % eines Copolymerisates aus 90 % Acrylamid und 10 % Acrylsäure zu. Das Copolymerisat lag in Form des Ammoniumsalzes vor und hatte einen K-Wert von 90. Die Stoffsuspension wurde noch 10 Minuten gerührt und anschließend unter Blattbildung entwässert.

c) Vergleich

Zu einer Probe der oben beschriebenen Stoffsuspension gab man, bezogen auf trockenen Faserstoff, 0,3 % eine Homopolymerisates aus Dimethyldiallylammoniumchlorid mit einem K-Wert von 90 und nach einer Verweilzeit von 1 Minute 0,9 %, bezogen auf trockenen Faserstoff, des anionischen Polymerisats gemäß b) aus 90 % Acrylamid und 10 % Acrylsäure. Nach einer Verweilzeit von 10 Minuten entwässerte man den so behaldelten Stoff unter Blattbildung.

d) Beispiel gemäß Erfindung

Zu einer Probe der oben beschriebenen Stoffs gab man, bezogen auf trockenen Faserstoff, 0,3 % des oben unter b) beschriebenen Polyethylenimins und nach einer Verweilzeit von 1 Minute 0,9 % eines Copolymerisats aus 50 % Acrylsäure, 30 % Acrylamid und 20 % Acrylnitril. Das Copolymerisat lag in Form des Ammoniumsalzes vor und hatte einen K-Wert von 90. 10 Minuten nach Zugabe des anionischen Copolymerisates und nach einem Durchmischen wurde der so behandelte Stoff unter Blattbildung entwässert.

e) Beispiel gemäß Erfindung

Zu einer anderen Probe des oben beschriebenen Stoffs gab man 0,3 %, bezogen auf trockenen Faserstoff des gleichen Dimethyldiallylammonium chloridpolymerisates, wie im Versuch c) hinzu und anschließend nach einer Minute Verweilzeit 0,9 %, bezogen auf trockenen Faserstoff, des Copolymerisats aus 50 % Acrylsäure, 30 % Acrylamid und 20 % Acrylnitril gemäß d). Die Mischung wurde dann 10 Minuten gerührt und anschließend sofort unter Blattbildung entwässert. Von allen Blättern wurden die Festigkeitseigenschaften bestimmt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Beispiel 2	Trockenreißlänge (m)	Trockenberstdruck (kpa)	Naßreißlänge (m)
a) Vergleich	2630	130	100
b) Vergleich	3350	170	770
c) Vergleich	3050	150	240
d) erfindungsgemäß	3580	180	540
e) erfindungsgemäß	3100	155	130

Beispiel 3

Aus 70 % gebleichtem Kiefernsulfatzellstoff und 30 % gebleichtem Birkensulfatzellstoff wurde eine 0,5 %ige wäßrige Stoffsuspension hergestellt, die einen pH-Wert von 6,5 und einen Mahlgrad von 30 °SR aufwies. Diese Suspension wurde in 5 gleiche Teile geteilt und jeweils wie folgt beschrieben zu Blättern mit einer Flächenmasse von 80 g/m^2 verarbeitet :

a) Vergleich

Die Stoffsuspension wurde ohne jeden weiteren Zusatz unter Blattbildung entwässert.

b) Vergleich

Zu einer Probe der oben beschriebenen Stoffsuspension wurde, bezogen auf trockenen Faserstoff, 0,25 % eines Harzes zugesetzt, das durch Kondensation von Adipinsäure mit Diethylentriamin und Vernetzen des Polyamidoamins mit Epichlorhydrin gemäß Beispiel 1 der US-PS 2 926 116 erhalten wurde. Nach einer Verweilzeit von 2 Minuten setzte man 0,5 % eines Copolymerisats aus 80 % Acrylamid, 10 % Acrylnitril und 10 % Acrylsäure zu. Das Copolymerisat lag in Form des Natriumsalzes vor und hatte einen K-Wert von 130. Nach einer Einwirkungszeit von 2 Minuten wurde die Stoffsuspension unter Blattbildung entwässert.

c) Vergleich

Zu einem anderen Teil der oben beschriebenen wäßrigen Stoffsuspension fügte man, bezogen auf trockenen Faserstoff, 0,25 % eines Polyvinylamins mit einem K-Wert von 140 und nach einer Einwirkungszeit von 2 Minuten außerdem noch 0,5 %, bezogen auf trockenen Faserstoff, des gleichen Polymerisats aus 80 % Acrylamid, 10 % Acrylnitril und 10 % Acrylsäure gemäß b). Nach einer Einwirkungszeit von 2 Minuten wurde die Stoffsuspension unter Blattbildung entwässert.

d) Beispiel gemäß Erfindung

Zu einer Probe der oben beschriebenen wäßrigen Stoffsuspension fügte man, bezogen auf trockenen Faserstoff 0,25 % des oben unter b) beschriebenen Epichlorhydrinharzes und nach einer Verweilzeit von 2 Minuten außerdem noch 0,5 %, bezogen auf trockenen Faserstoff, eines Copolymerisates aus 60 % Acrylsäure, 15 % Acrylnitril und 15 % Acrylamid. Das Copolymerisat lag in Form des Natriumsalzes vor und hatte einen K-Wert von 130. Nach einer Einwirkungszeit von 2 Minuten wurde auch diese Stoffsuspension unter Blattbildung entwässert.

e) Beispiel gemäß Erfindung

Zu einer Proben der oben beschriebenen wäßrigen Stoffsuspension fügte man, bezogen auf trockenen Faserstoff 0,25 % des oben unter c) beschriebenen Polyvinylamins und nach einer Verweilzeit von 2 Minuten außerdem noch 0,5 %, bezogen auf trockenen Faserstoff, des unter d) angegebenen Copolymerisats aus 60 % Acrylsäure, 15 % Acrylnitril und 15 % Acrylamid. Nach einer Einwirkungszeit von 2 Minuten wurde auch dieser Stoff unter Blattbildung entwässert. Von allen oben hergestellten Papierblättern wurden die in Tabelle 3 angegebenen Eigenschaften bestimmt.

Tabelle 3

Beispiel 3	Trockenreißlänge (m)	Naßreißlänge (m)	Weiße (% Remissionsgrad)
a) Vergleich	6180	0	86,6
b) Vergleich	6950	1250	82,6
c) Vergleich	7540	830	77,2
d) erfindungsgemäß	7130	970	86,2
e) erfindungsgemäß	7650	690	83,5

Beispiel 4

Aus einem gemischten Altpapier wurde eine 0,5 %ige wäßrige Stoffsuspension hergestellt, die einen pH-Wert von 7,5 und einen Mahlgrad von 45° SR hatte. Die Stoffsuspension wurde dann in fünf gleiche Teile geteilt und unter den nachstehend angegebenen Bedingungen zu Blättern eines Flächengewichts von 120 g/m^2 verarbeitet.

a) Vergleich

Aus der Stoffsuspension wurde ohne weiteren Zusatz ein Blatt gebildet.

b) Vergleich

Zu einer der oben beschriebenen Probe einer wäßrigen Stoffsuspension gab man zunächst 0,5 %, bezogen auf trockenen Faserstoff, eines Homopolymerisates von Vinylimidazol mit einem K-Wert von 90

und nach einer Verweilzeit von 5 Minuten außerdem noch 1,0 %, bezogen auf trockenen Faserstoff eines Copolymerisates aus 85 % Acrylamid und 15 % Acrylsäure. Das Copolymerisat lag als Natriumsalz vor und hatte einen K-Wert von 130. Nach einer Einwirkungszeit von 1 Minute wurde diese Stoffmischung unter Blattbildung entwässert.

c) Vergleich

Zu einer weiteren Probe der oben angegebenen Stoffsuspension fügte man, bezogen auf trockenen Faserstoff, 0,5 % eines Polyvinylamins mit einem K-Wert von 110 und gab nach einer Verweilzeit von 5 Minuten anschließend noch 1,0 %, bezogen auf trockenen Faserstoff des Copolymerisats aus 85 % Acrylamid und 15 Acrylsäure gemäß Versuch b) hinzu. Nach einer Einwirkungszeit von 1 Minute erfolgte die Entwässerung dieses Papierstoffs unter Blattbildung.

d) Beispiel gemäß Erdindung

Zu einer weiteren Probe der oben beschriebenen Stoffsuspension gab man, jeweils bezogen auf trockenen Faserstoff, 0,5 % des Vinylimidazolpolymerisats gemäß Versuch b) und nach einer Verweilzeit von 5 Minuten, 1,0 % eines Copolymerisats aus 60 % Acrylsäure und 40 % Acrylnitril zu. Das Copolymerisat lag in Form des Natriumsalzes vor und hatte einen K-Wert von 130. Nach einer Einwirkungszeit von 1 Minute wurde auch der in dieser Weise behandelte Papierstoff unter Blattbildung entwässert.

e) Beispiel gemäß Erdindung

Zu der verbliebenen Probe der oben beschriebenen Stoffsuspension gab man, jeweils bezogen auf trockenen Faserstoff, 0,5 % des Polyvinylamins gemäß c) und nach einer Einwirkungszeit von 5 Minuten 1,0 % des Copolymerisates auf 60 % Acrylsäure und 40 % Acrylnitril gemäß d) hinzu und entwässerte den Stoff nach einer Einwirkungszeit von 1 Minute unter Blattbildung.

Die gemäß a) bis d) hergestellten Papierblätter wurden anschließend geprüft. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

Beispiel 4	CMT_{30}-Wert (N)	Trockenberstdruck (kpa)	Naßreißlänge (m)
a) Vergleich	110	125	50
b) Vergleich	150	150	530
c) Vergleich	175	160	650
d) erfindungsgemäß	155	150	380
e) erfindungsgemäß	180	170	450

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Trockenfestigkeit durch nacheinander erfolgende Zugabe von (A) wasserlöslichen kationischen Polymerisaten und (B) wasserlöslichen anionischen Polymerisaten zum Papierstoff und Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung, wenn man die Komponente (A) in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.% und die Komponente (B) in einer Menge von 0,05 bis 3 Gew.%, jeweils bezogen auf trockenen Papierstoff, anwendet und daß man als Komponente (B) Homopolymerisate von ethylenisch ungesättigten C_3- bis C_5-Carbonsäuren und/oder Copolymerisate mit einem K-Wert von jeweils 50 bis 250 (bestimmt nach H. Fikentscher bei 20 °C in 5 %-iger wäßriger Kochsalzlösung und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.%) aus

(a) 35 bis 99 Gew.% ethylenisch ungesättigten C_3- bis C_5-Carbonsäuren,

(b) 65 bis 1 Gew.% eines Aminds, Nitrils und/oder Esters einer ethylenisch ungesättigten C_3- bis C_5-Carbonsäure und

(c) 0 bis 15 Gew.% Styrol oder eines C_1- bis C_4-Alkylvinylethers, wobei die Summe der Gew.% im Copolymerisat jeweils 100 beträgt, einsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (B) Homopolymerisate der Acrylsäure einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (B) Copolymerisate aus

(a) 40 bis 70 Gew.% ethylenisch ungesättigten C_3- bis C_5-Carbonsäuren,

(b) 60 bis 30 Gew.% eines Amids, Nitrils und/oder eines Esters einer ethylenisch ungesättigten C_3- bis C_5-Carbonsäure und

(c) 0 bis 15 Gew.% Styrol oder eines C_1- bis C_4-Alkylvinylethers

einsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (B) ein Terpolymerisat aus

(a) 40 bis 70 Gew.% Acrylsäure,

(b_1) 10 bis 50 Gew.% Acrylamid und

(b_2) 10 bis 50 Gew.% Acrylnitril

einsetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (A) Polyethylenimin, zu mindestens 30 bis 100 % hydrolysierte Polymerisate des N-Vinylformamids und Polymerisate des N-Vinylimidazols sowie als Komponente (B) Copolymerisate aus (a) 40 bis 70 Gew.% Acrylsäure und (b_1) 10 bis 50 Gew.% Acrylamid und (b_2) 10 bis 50 Gew.% Acrylnitril einsetzt.

Claims

1. A process for making paper having a high dry strength by adding (A) a water-soluble cationic polymer and (B) a water-soluble anionic polymer in succession to the paper stock and draining the latter with sheet formation by using component (A) in an amount of from 0.01 to 3 % by weight and component (B) in an amount of from 0.05 to 3 % by weight, based on dry paper stock in each case, component (B) being a homopolymer of an ethylenically unsaturated C_3-C_5-carboxylic acid or a copolymer having a K value of from 50 to 250 (determined according to H. Fikentscher at 20 °C in 5 % strength aqueous sodium chloride solution and at a polymer concentration of 0.5 % by weight) and having been formed from

(a) from 35 to 99 % by weight of an ethylenically unsaturated C_3-C_5-carboxylic acid,

(b) from 65 to 1 % by weight of an amide, nitrile and/or ester of an ethylenically unsaturated C_3-C_5-carboxylic acid and

(c) from 0 to 15 % by weight of styrene or of a C_1-C_4-alkyl vinyl ether, the sum of the percentages by weight in the copolymer being 100 in each case.

2. A process as claimed in claim 1, wherein a homopolymer of acrylic acid is used as component (B).

3. A process as claimed in claim 1, wherein a copolymer of

(a) from 40 to 70 % by weight of an ethylenically unsaturated C_3-C_5-carboxylic acid,

(b) from 60 to 30 % by weight of an amide, nitrile and/or ester of an ethylenically unsaturated C_3-C_5-carboxylic acid and

(c) from 0 to 15 % by weight of styrene or of a C_1-C_4-alkyl vinyl ether

is used as component (B).

4. A process as claimed in claim 1, wherein a terpolymer of

(a) from 40 to 70 % by weight of acrylic acid,

(b_1) from 10 to 50 % by weight of acrylamide and

(b_2) from 10 to 50 % by weight of acrylonitrile

is used as component (B).

5. A process as claimed in claim 1, wherein polyethyleneimine, an N-vinylformamide polymer which has a degree of hydrolysis of from not less than 30 to 100 % or an N-vinylimidazole polymer is used as component (A) and a copolymer of (a) from 40 to 70 % by weight of acrylic acid and (b_1) from 10 to 50 % by weight of acrylamide and (b_2) from 10 to 50 % by weight of acrylonitrile is used as component (B).

Revendications

1. Procédé de fabrication de papier avec une résistance mécanique élevée à l'état sec, par additions effectuées successivement A) de polymères cationiques hydrosolubles et B) de polymères anioniques hydrosolubles à la pâte à papier et déshydratation de la pâte à papier pendant la formation de la feuille, dans lequel on utilise le composant (A) à raison de 0,01 à 3 % en poids et le composant (B) à raison de 0,05 à 3 % en poids, à chaque fois par rapport à la pâte à papier séchée, et on utilise comme composant (B) des homopolymères d'acides carboxyliques en C_3-C_5 à insaturation éthylénique et/ou des copolymères ayant à chaque fois une valeur de 50 à 250 (déterminée selon H. Fikentscher à 20 °C dans uns solution aqueuse à 5 % de chlorure de sodium et à une concentration en polymère de 0,5 % en poids), copolymères composés de

a) 35 à 99 % en poids d'acides carboxyliques en C_3-C_5 à insaturation éthylénique.

b) 65 à 1 % en poids d'un amide, nitrile et/ou ester d'un acide carboxylique en C_3-C_5 à insaturation éthylénique et

c) 0 à 15 % en poids de styrène ou d'un oxyde de vinyle et d'alkyle en C_1-C_4, la somme des pourcentages en poids dans le copolymère se montant à 100.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise comme composant (B) des homopolymères de l'acide acrylique.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise comme componsant (B) des copolymères composés de

a) 40 à 70 % en poids d'acides carboxyliques en C_3-C_5 à insaturation éthylénique,

b) 60 à 30 % en poids d'un amide, nitrile et/ou ester d'un acide carboxylique en C_3-C_5 à insaturation éthylénique, et

c) 0 à 15 % en poids de styrène ou d'un oxyde de vinyle et d'alkyle en C_1-C_4.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise comme composant (B) un terpolymère composé de

a) 40 à 70 % en poids d'acide acrylique,

b_1) 10 à 50 % en poids d'acrylamide et

b_2) 10 à 50 % en poids d'acrylonitrile.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise comme composant (A) la polyéthylène-imine, un polymère du N-vinylformamide hydrolysé à au moins 30 à 100 % ou un polymère du N-vinylimidazole et comme composant (B) des copolymères composés de (a) 40 à 70 % en poids d'acide acrylique, (b_1) 10 à 50 % en poids d'acrylamide et (b_2) 10 à 50 % en poids d'acrylonitrile.