

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **86104329.7**

Int. Cl.⁴: **D21H 3/00**

Anmeldetag: **28.03.86**

Priorität: **13.04.85 DE 3513249**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.12.86 Patentblatt 86/45

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

Anmelder: **Chemische Fabrik Brühl**
Oppermann GmbH
Kölnstrasse 235-237a
D-5040 Brühl(DE)

Erfinder: **Phau, Awie, Dr. Dipl.-Chem.**
Uhlandstrasse 5
D-5354 Weilerswist(DE)

Vertreter: **Werner, Hans-Karsten, Dr. et al**
Deichmannhaus am Hauptbahnhof
D-5000 Köln 1(DE)

Papierleimungsmittel und ihre Verwendung.

Papierleimungsmittel auf Basis von Kolophonium-Dispersionen enthalten zusätzlich Polyaluminiumhydroxychloride und ggf. Retentions- und/oder Fixierungsmittel und/oder Naßfestmittel. Sie können in einem breiten pH-Bereich ohne Zusatz von Alaun oder anderen zusätzlichen Fällungsmitteln verwendet werden.

EP 0 200 002 A1

Papierleimungsmittel und ihre Verwendung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Papierleimungsmittel auf Basis von Kolophonium-Dispersionen sowie ihre Verwendung zur Herstellung von geleimten Papieren, Pappen und Karton sowie ein Verfahren zur Herstellung von geleimten Papieren.

Die Leimung von Papier, Pappe und Karton erfolgt insbesondere, um diese wasser- und tintenfest zu machen. Prinzipiell ist es auch möglich, fertige Papiere nachträglich zu leimen, vorzugsweise findet jedoch die Leimung bereits während der Produktion in der Masse statt. In der Praxis werden insbesondere drei verschiedene Leimungsverfahren in der Masse eingesetzt:

1.) Saure Harzleimung: Bei diesem Verfahren wird erst der Harzleim und dann ein saurer Stoff wie Alaun zugesetzt. Der Harzleim kann sowohl in Seifenform als auch in Dispersionsform vorliegen. Eine effektvolle und problemlose Anwendung dieses Verfahrens ist nur im sauren pH-Bereich des Stoffes möglich. Saure Harzleimung ist in Gegenwart des zunehmend verwendeten billigen Füllstoffs Kreide wegen deren Zersetzung ungeeignet. Die Anwendung des Verfahrens wird weiterhin dadurch in zunehmendem Maße beschränkt, daß die Auflagen bezüglich des Sulfatgehaltes im Abwasser aus Umweltschutzgründen verschärft wurden.

2.) Pseudoneutrale Leimung: Bei diesem Verfahren wird der gleiche Harzleim wie bei der sauren Harzleimung verwendet, jedoch wird zur Fixierung statt Alaun Natriumaluminat verwendet. Wegen der alkalischen Eigenschaft und der Wirksamkeit des Natriumaluminats im sauren pH-Bereich ist es notwendig, die zunächst mit Harzleim und dann mit Natriumaluminat behandelte Stoffmasse mit Hilfe von Säuren auf einem pH-Wert dicht unterhalb des Neutralpunktes zu bringen, um überhaupt eine Leimung zu erzielen. Wesentliche Nachteile dieses Verfahrens sind die höheren Kosten für Natriumaluminat und die Notwendigkeit, den pH-Wert im Stoff genau einzuhalten.

3.) Neutrale Leimung: Bei dieser Methode wird mit einer reaktiven Substanz (z.B. Ketendimeren) oder einer kationischen Kunststoff-Dispersion als Papierleimungsmittel gearbeitet. Die Verwendung dieser Lei-

mungsmittel bereitet oft Schwierigkeiten, wenn z.B. Alaun, Holzstoff oder andere Störstoffe in der Stoffmasse zugegen sind. Dies erfordert zumindest einen hohen Mengeneinsatz des Leimungsmittels und bedingt somit sehr hohe Kosten des Verfahrens.

Aus der CH-PS 623371 ist bekannt, zur Ausfällung von Kolophonium-Dispersionen anstelle von Alaun praktisch sulfatfreie Aluminiumpolyhydroxychloride zu verwenden. Auch bei diesem Verfahren wird das Aluminiumpolyhydroxychlorid als Fällungsmittel erst zugegeben, nachdem der Faserstoff bereits mit der Kolophonium-Dispersion als Leimungsmittel homogen vermischt worden ist.

Aus der EP-PS 0 063 812 ist bekannt, zur Fällung ein Aluminiumpolyhydroxychlorid zu verwenden, welches ein Chlor/OH-Verhältnis von 3n-m/m von 5:1 aufweist.

Aus der EP-OS 0 099 547 ist ein Verfahren zur Leimung von Papier bekannt, bei welchem zu der wäßrigen Suspension der Fasern mit der Kolophonium-Dispersion Aluminiumpolyhydroxychloride verwendet werden und als Füllstoff Calciumcarbonat eingesetzt werden kann. Dieses Verfahren wird im pH-Bereich von mindestens 7 durchgeführt.

Aus EP-OS 0 133 902 ist ein Verfahren zur Leimung von Papier bekannt, bei dem den Cellulosefasern ein synthetisches Leimungsmittel zugegeben wird, sowie ein Füllstoff, der im sauren Bereich empfindlich ist, wobei als Retentionsmittel Aluminiumpolyhydroxychloride eingesetzt werden. Auch bei diesem Verfahren wird das Aluminiumpolyhydroxychlorid erst zugesetzt, nachdem das Fasermaterial mit dem Leimungsmittel und dem Füllstoff Calciumcarbonat homogen vermischt worden war.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, neue Papierleimungsmittel auf Basis von Kolophonium-Dispersionen zu entwickeln, die einerseits von dem üblichen, und preiswerten Rohstoff Kolophonium ausgehen und zum anderen in verschiedenen in der Praxis vorkommenden pH-Bereichen der Stoffmasse zur Anwendung kommen können, so daß ohne Alaun oder sonstige zusätzliche Retentionsmittel oder Fixiermittel gearbeitet werden kann. Insbesondere sollen die neuen Papierleimungsmittel auch bei minderwertigen Materialqualitäten wie Altpapier und holzhaltigen Materialien eingesetzt werden können und dennoch zuverlässig und einfach zu einwandfrei geleimten Produkten führen.

Die Erfindung hat sich weiterhin die Aufgabe gestellt, das Verfahren zur Herstellung von geleimten Papieren unter Verwendung von Kolophonium-Dispersionen und Polyaluminiumhydroxychloriden als Fällungsmittel zu vereinfachen und dadurch das Verfahren auch sicherer und reproduzierbarer durchführen zu können.

Die erste Aufgabe wird überraschenderweise durch Papierleimungsmittel gelöst, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie zusätzlich Polyaluminiumhydroxychloride und ggf. Retentions-und/oder Fixierungsmittel und/oder Naßfestmittel enthalten.

Vorzugsweise enthalten die Papierleimungsmittel die Polyaluminiumhydroxychloride in handelsüblicher wäßriger Lösung mit einem Gehalt von 8 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid. Das Gesamtgemisch enthält vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-% derartiger Polyaluminiumhydroxychlorid-Lösungen.

Dieses Ergebnis war völlig überraschend, da der Fachmann zunächst davon ausgehen mußte, daß beim Zusammengeben der Kolophonium-Dispersion mit den Polyaluminiumhydroxychloriden als Fällungsmittel eine vorzeitige Ausfällung erfolgt, die zu völlig unbrauchbaren Ergebnissen führt. Keinesfalls konnte erwartet werden, daß derartige Mischungen aus Leimungsmitteln und Fällungsmitteln, die gegebenenfalls auch die Retentions-und/oder Fixierungsmittel und/oder Naßfestmittel enthalten, überhaupt noch homogen auf und in das Fasermaterial eingebracht werden können und damit zur Leimung des Papiers führen.

Es hat sich weiterhin gezeigt, daß bei Verwendung der erfindungsgemäßen Gemische aus Papierleimungsmittel und Fällungsmittel wesentlich bessere und zuverlässigere Ergebnisse bei der Leimung erzielt werden können und sich das Verfahren zur Herstellung von geleimten Papieren dabei leichter und zuverlässiger durchführen läßt.

Die weitere Aufgabe der Erfindung, nämlich ein Verfahren zur Herstellung von geleimten Papieren unter Verwendung von Kolophonium-Dispersionen und Polyaluminiumhydroxychloriden als Fällungsmittel zu verbessern, wird dadurch gelöst, daß die Kolophonium-Dispersionen bereits vor dem Einsatz mit den Polyaluminiumhydroxychloriden vermischt werden.

Überraschenderweise ist es möglich und sogar bevorzugt, diesen Gemischen auch bereits die Retentions-und/oder Fixierungsmittel und/oder Naßfestmittel zuzugeben.

Als Kolophonium-Dispersionen werden entweder herkömmlich unverstärkte Dispersion aus Kolophoniumharz oder die herkömmlich verstärkten Harzleim-Dispersionen verwendet, die aus maleinsäureanhydrid-oder fumarsäuremodifiziertem

Kolophonium oder Kohlenwasserstoffharz meist unter Zusatz von Schutzkolloiden oder oberflächenaktiven Substanzen hergestellt werden. Der Mengenanteil dieser Harzleimdispersion in dem erfindungsgemäßen Papierleimungsmittel beträgt 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-%. Diese Kolophonium-Dispersionen sind im Handel erhältlich und besitzen üblicherweise einen Feststoffgehalt von 10 bis 50 Gew.-%.

Vorzugsweise enthalten die neuen Papierleimungsmittel bereits Retentions-und/oder Fixierungsmittel und/oder Naßfestmittel. Diese Zusätze bestehen im allgemeinen aus wäßrigen Lösungen oder Dispersionen beispielsweise von Polyamin-Epichlorhydrin-harzen, Polyamid-Epichlorhydrin-harzen, Polyacrylamiden, Polyethylenimin, Kondensationsprodukten aus Formaldehyd mit Harnstoff oder Dicyandiamid oder Melamin oder Gemischen dieser Lösungen und Dispersionen. Der Mengenanteil dieser Zusätze beträgt 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 15 Gew.-%. Auch hierbei handelt es sich meist um Handelsprodukte.

Die Polyaluminiumhydroxychloride sind ebenfalls Handelsprodukte, die bisher insbesondere zur Fällung und Ausflockung gelöster Bestandteile von Abwässern eingesetzt wurden. Gemäß den oben genannten Patentschriften ist es möglich, sie auch anstelle von Alaun als Fällungsmittel oder bei künstlichen Leimungsmitteln als Retentionsmittel einzusetzen. Bei der praktischen Erprobung haben sich jedoch erhebliche Schwierigkeiten und Störungen gezeigt. Überraschenderweise wurde aber jetzt festgestellt, daß diese Polyaluminiumchloride üblichen Kolophonium-Dispersionen zugesetzt werden können, ohne daß es zur Ausflockung oder Ausfällung des Harzes kommt, oder hierbei völlig unbrauchbare Gemische entstehen. Überraschenderweise sind derartige Gemische in der Lage, in einem breiten pH-Bereich Papier, Pappe und Karton einwandfrei und differenziert zu leimen. Die pH-Unempfindlichkeit ist so groß, daß sogar der Zusatz von Alaun nicht stört, obwohl erfindungsgemäß gerade auf den Einsatz von Alaun verzichtet werden kann.

Die erfindungsgemäßen Papierleimungsmittel sind im Gegensatz zu den synthetischen Leimungsmitteln in der Lage, minderwertige Ausgangsmaterialien wie Altpapier und holzhaltige Fasern einwandfrei zu verleimen.

Als Füllstoff wurde nämlich bisher in erster Linie Kaolin verwendet. In zunehmendem Maße wird aber auch Kreide, d.h. Calciumcarbonat als Füllstoff verwendet. Dieser Füllstoff ist gegen Alaun und Säure empfindlich, so daß es zu unerwünschten Umsetzungen, Verklebungen, Ausfällungen und sonstigen Betriebsstörungen kommt. Insbeson-

dere bei Verwendung von Altpapier muß heute in zunehmendem Maße damit gerechnet werden, daß erhebliche Mengen von Kreide im Produkt vorhanden sind, welche bei der sauren Fixierung zu den genannten Störungen führt. Die erfindungsgemäßen Papierleimungsmittel können zumindest im pH-Bereich zwischen 3,5 und 9,0 einwandfrei eingesetzt werden. Vorzugsweise werden sie im neutralen Bereich eingesetzt, da in diesem Bereich erfahrungsgemäß die optimalen mechanischen Eigenschaften des geleimten Papiers entstehen. Die erfindungsgemäßen Papierleimungsmittel weisen den weiteren Vorteil auf, daß sie anwendungsfertig herstellbar sind. Sie sind ausreichend lange stabil und können gewünschtenfalls in jedem beliebigen Verhältnis mit Wasser verdünnt werden. Gegenüber herkömmlichen Papierleimungsmitteln unter Verwendung von Alaun wirken die neuen Papierleimungsmittel weniger korrosiv, sie führen zu verringerten Ablagerungen am Sieb, in den Filzen und den übrigen Maschinenteilen und bilden keinen Schaum im Stoffsystem.

Die erfindungsgemäßen Papierleimungsmittel werden vorzugsweise kontinuierlich kurz vor dem Stoffauflauf der Papier- oder Kartonmaschine in den Stoffstrom eindosiert. Bei dieser Arbeitsweise gelingt es, mechanische Einflüsse auszuschalten und ein Maximum an Leimungswirkung zu erreichen. Diese kontinuierliche Dosierung erlaubt es, rasch auf den Leimungseffekt Einfluß nehmen zu können, wenn dies erforderlich ist. Die Leimung kann somit sehr differenziert eingestellt werden von der Halb-Leimung bis zur Voll-Leimung.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Produktes ist relativ einfach. Sie kann beispielsweise erfolgen, in dem man die einzelnen Komponenten in einen Rührbehälter einleitet. Die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten ist nicht kritisch. Vorzugsweise wird jedoch die Kolophonium-Dispersion (Harzleim-Dispersion) vorgelegt und dann die Lösung des Polyaluminiumhydroxychlorids zugeleitet. Dabei ist jedoch darauf zu achten, daß die Dosiergeschwindigkeit und die Rührgeschwindigkeit so eingestellt werden, daß eine Agglomeration vermieden wird. Die dritten und weiteren Komponenten, nämlich Retentionsmittel, Fixiermittel und Naßfestmittel werden gleichzeitig oder nacheinander der Mischung unter weiterem Rühren zugegeben. Die erfindungsgemäßen Papierleimungsmittel sind flüssig und liegen in Dispersionsform vor.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Produkte zur Leimung von Papier, Pappe und Karton erfolgt in der Stoffmasse. Die Zugabestelle kann zwischen Pulper oder Holländer bis kurz vor dem

Stoffauflauf liegen. Die Einsatzmenge wird meist zwischen 0,5 und 2% Festharz bezogen auf trockenen Faserstoff gewählt. Der damit erzielbare Leimungsgrad liegt dann zwischen 15 und 35 Cobb₆₀.

In den nachfolgenden Beispielen sind einige typische Rezepturen sowie ihre Anwendung näher beschrieben.

Beispiel 1

In einem Rührbehälter, versehen mit einem Rührer und Zuleitungen wird 200 g Harzleimdispersion (Kolophonium-Dispersion) mit einem Feststoffgehalt von 15 Gew.-% vorgelegt. Unter ständigem Rühren werden 200 g Polyaluminiumhydroxychlorid mit einem Al₂O₃-Gehalt von 10 Gew.-% zudosiert. Die Dosiergeschwindigkeit und Rührgeschwindigkeit werden so eingestellt, daß eine Agglomeration der beiden Komponenten vermieden wird. Nach der Beendigung der Zudosierung des Polyaluminiumhydroxychlorids wird noch eine halbe Stunde weiter gerührt, bis eine homogene Mischung entstanden ist. Das so hergestellte flüssige Produkt hat einen Feststoffgehalt von 22,5 Gew.-%. Das Mischverfahren kann auch umgekehrt werden, wobei das Polyaluminiumhydroxychlorid vorgelegt und die Harzdispersion zugemischt wird. Die Dispersion ist ca. 3 Wochen stabil.

Beispiel 2

In der gleichen Apparatur wie im Beispiel 1 werden 200 g Harzleim-Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 15 Gew.-% vorgelegt. Unter ständigem Rühren werden 150 g Polyaluminiumhydroxychlorid mit einem Al₂O₃-Gehalt von 10 Gew.-% zugemischt. Anschließend gibt man 50 g Polyamidoamin-Epichlorhydrinharz als 20%-ige Dispersion zu (Luresin/BASF). Nach weiterem Rühren von 30 Min. erhält man ein flüssiges Produkt mit einem Feststoffgehalt von 21,25 Gew.-%. Die Reihenfolge der Zusammengabe der drei Komponenten kann beliebig variiert werden. Die Dispersion ist mindestens 6 Wochen stabil.

Beispiel 3

In gleicher Weise wie im Beispiel 2 beschrieben wird ein Papierleimungsmittel hergestellt unter Zusatz von 50 g einer Dispersion aus Formaldehyd und aliphatischen Amiden (Levogen PNK/Bayer) oder Fixiermittel (FP/BASF). Die Dispersion ist mindestens 6 Wochen stabil.

Beispiel 4

In gleicher Weise wie im Beispiel 2 beschrieben wird ein Papierleimungsmittel hergestellt unter Zusatz von 50 g Polyethylenimininen (Polymin-Typen/BASF). Die Dispersion ist mindestens 6 Wochen stabil.

Beispiel 5

Zur Prüfung der Wirksamkeit der in den Beispielen 1 bis 4 beschriebenen Produkte wurden Probenblätter hergestellt. Dazu wurde eine Zellstoff verwendet, der aus 50% gebleichtem Sulfitzellstoff

und 50% gebleichtem Sulfatzellstoff bestand. Dieser Stoff wurde mit Stadtwasser aufgeschlagen, auf 40°SR gemahlen und auf 2% Stoffdichte gebracht. Unter Zugabe von 20% Kreide als Füllstoff und entsprechender Menge an Leimungsmittel gemäß den Beispielen 1 bis 4 wurden die Probenblätter mittels Rapid-Köthen-Gerät hergestellt. Zur Prüfung des Leimungsgrades wurde die Cobb-Methode (60 Sek.) angewendet. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Leimungsmittel aus Beispiel Nr.	Menge (% atro)	pH	Cobb ₆₀
1	1,5	7,3	27
2	1,5	7,3	26
3	1,5	7,3	26
4	1,5	7,3	26

Zum Vergleich wurde ein Probeblatt mit 1% atro Harzdispersion und 2% Alaun hergestellt. Dies wies einen Cobb-Wert von 35 auf.

Ansprüche

1. Papierleimungsmittel auf Basis von Kolophonium-Dispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Polyaluminiumhydroxychloride und gegebenenfalls Retentions-und/oder Fixierungsmittel und/oder Naßfestmittel enthalten.

2. Papierleimungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyaluminiumhydroxychloride in Form wäßriger Lösungen mit einem Gehalt von 8 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid eingesetzt werden.

3. Papierleimungsmittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Polyaluminiumhydroxychloridlösung 5 bis 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgemisch beträgt.

4. Papierleimungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Retentionsmittel, Fixiermittel und Naßfestmittel 1 bis 20 Gew.-% wäßriger Lösungen oder Disper-

sionen von Polyamin-Epichlorhydrin-harzen, Polyamid-Epichlorhydrin-harzen, Polyacrylamiden, Polyethylenimininen, Kondensationsprodukten aus Formaldehyd mit Harnstoff oder Dicyandiamid oder Melamin oder Gemischen dieser Lösungen und Dispersionen enthalten.

5. Papierleimungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Kolophoniumdispersion herkömmlich unverstärkte Dispersionen aus Kolophonium oder herkömmlich verstärkte Harzleim-Dispersionen verwendet werden, die aus maleinsäureanhydrid-oder fumarsäure-modifiziertem Kolophonium oder Kohlenwasserstoffharz, gegebenenfalls unter Zusatz von Schutzkolloiden oder oberflächenaktiven Substanzen hergestellt werden.

6. Verwendung von Papierleimungsmitteln gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, zur Herstellung von geleimten Papieren ohne Zusatz von Alaun oder anderen zusätzlichen Fällungsmitteln.

7. Verfahren zur Herstellung von geleimten Papieren unter Verwendung von Kolophonium-Dispersionen und Polyaluminiumhydroxychloriden als Fällungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die Kolophonium-Dispersionen bereits vor dem Einsatz

mit den Polyaluminiumhydroxychloriden vermischt werden.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gemisch aus Kolophonium-Dispersion und Polyaluminiumhydroxychloriden auch bereits die Retentions-und/oder Fixierungsmittel und/oder Naßfestmittel zugegeben werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

6



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	GB-A-2 050 453 (TENNECO CHEMICALS) * Insgesamt *	1,5,7	D 21 H 3/00
A	DE-C- 897 648 (ZSCHIMMER & SCHWARZ) * Insgesamt, insbesondere Seite 2, Zeilen 111-114 *	1,5,7	
A	EP-A-0 123 708 (KLEBSTOFFWERKE COLLODIN) * Insgesamt *	1,4-6,8	
P,X	GB-A-2 159 183 (ROE LEE PAPER CHEMICALS) * Insgesamt *	1-3,5-7	
E	WO-A-8 602 677 (EKA) * Insgesamt *	1-8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			D 21 H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 18-07-1986	Prüfer NESTBY K.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			