

Die Herstellung „naßfester“ Papiere durch Zusatz von Kunstharzen zur Papiermasse

Von Dipl.-Ing. H. WILFINGER, BASF, Ludwigshafen/Rh.

Der für Papier neue technologische Eigenschaftskomplex der Naßfestigkeit wird erläutert und definiert. An den chemischen Grundtypen Polyäthylenimin, Harnstoffharze und Melaminharze werden die verschiedenen Handelsprodukte unter bes. Berücksichtigung der auf dem deutschen Markt erschienenen Handelsmarken beschrieben und ihre Anwendung sowie die erhaltenen Ergebnisse mitgeteilt.

Einleitung

Von der Einführung der Harzleimung durch Illig 1807 bis zum Beginn des zweiten Weltkrieges, waren an Papier, sofern man das Verhalten bei der Benetzung mit Wasser in Betracht zieht, grundsätzlich nur zwei Qualitäten bekannt:

1) Saugfähiges, ungeleimtes Papier. In dieser Form fällt das Papier immer an, wenn man bei der Herstellung keine besonderen Zusätze verwendet (z. B. Filterpapier).

2) Geleimtes Papier. Hierbei bewirkt die Leimung, das heißt der Zusatz von Harzseife (Wachsseife) und deren Fällung im Papierstoff mit schwefelsaurer Tonerde, die Beschreibbarkeit durch Tinte und eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegen das Durchdringen von Wasser.

Kennzeichnend für beide Papierarten ist, daß sie den Zusammenhalt des Gefüges und damit ihre mechanische Festigkeit bei längerem Lagern im Wasser verlieren, d. h. der Faserverband löst sich wieder in Einzelfasern auf.

Die „Naßfestigkeit“ stellt einen neuen Qualitätsbegriff dar, der in Deutschland vor dem Beginn des zweiten Weltkrieges nur von einigen oberflächenimprägnierten Spezialsorten, z. B. Hydrolid, bekannt war. Man versteht darunter eine gewisse Widerstandsfähigkeit des Papiergefüges gegen den Einfluß des Wassers; d. h., die mechanischen Festigkeiten bleiben bei vollkommener Durchtränkung mit Wasser zu etwa 30–50% erhalten.

Dieser Effekt zeigt sich in:

1) erhöhter Naßzug- und Naßberstfestigkeit nach einer Wasserlagerungszeit, welche genügt, den Sättigungszustand der Durchtränkung herbeizuführen,

2) guter Naßabriebfestigkeit,

3) Schwierigkeit der Auflösung und Wiederverarbeitung der Abfälle.

1) und 2) sind erwünscht und anwendungstechnisch sehr wertvoll, 3) dagegen ist unerwünscht. Man hat jedoch mit Erfolg daran gearbeitet, das Problem der Ausschuß- und Abfallwiederverarbeitung von naßfesten Papieren zu lösen¹⁾.

Entsprechend der verfahrenstechnischen Entwicklung setzte auch die Bearbeitung der Meßtechnik ein. Brecht²⁾ lieferte durch Definition der Begriffe und Erforschung der Grundlagen das Fundament zur einwandfreien meßtechnischen Erfassung der „Naßfestigkeit“. Für die Messung der Naßabriebfestigkeit existiert allerdings in Deutschland nur ein Apparatetyp³⁾, der aber noch nicht allgem. benutzt wird.

Die beschriebene Naßfestigkeit existiert sowohl für „geleimte“ als auch „ungeleimte“ Papiersorten.

Man unterscheidet demnach:

a) Naßfest, ungeleimtes Papier.

z. B. ein Rohpapier für die Imprägnierung mit einer wäßrigen Kunstharzemulsion oder Latex in der Kunstlederindustrie. Dieses Papier muß hoch saugfähig und voluminös sein, da es viel von der Tränklösung aufnehmen muß, darf aber in der Imprägniermaschine nicht abreißen.

b) Naßfest, geleimtes Papier.

z. B. Sackpapier, welches beim Feuchtwerden nicht an Festigkeit verlieren soll, gleichzeitig aber auch kein Wasser durchlassen darf.

Produkte zur Herstellung naßfester Papiere durch Zusatz zur Papiermasse

Sämtliche Verfahren, bei welchen dem Papierstoff Produkte vor der Bildung des Papierblattes zugesetzt werden, haben ihre Vorläufer in der Papierimprägnierung. Der Grund ist, daß es

nur wenige Stoffe gibt, welche aus der hochverdünnten wäßrigen Papierfasersuspension an der Faser fixiert bzw. von dieser absorbiert werden können. Dagegen kann man Papier in ähnlicher Weise wie Textilgewebe mit Lösungen sämtlicher in Wasser löslicher oder emulgierbarer Chemikalien tränken, die überschüssige Flüssigkeit abpressen und trocknen. Trotz dieser scheinbar einfachen Arbeitsweise hat sich die Papierimprägnierung nur in den Fällen durchgesetzt, in welchen ein hochqualifiziertes Produkt technisch nicht anders erzeugt werden kann. Die Nachbehandlung des fertigen Papiers fällt aus dem Rahmen des Herstellungsprozesses heraus, da sie die Einschaltung eines zweiten Arbeitsganges und einer eigenen, in einem Papierherstellungsbetrieb meist nicht vorhandenen, maschinellen Einrichtung erfordert. Man war daher zu allen Zeiten bestrebt, sämtliche Manipulationen, so u. a. auch das Färben des Papiers in den Holländer, d. i. das Maschinenaggregat, in dem der Papierstoff aufbereitet und mit Zusätzen gemischt wird, zu verlegen. Trotzdem können aus oben erwähntem Grund die Holländerverfahren nie ganz getrennt von den Imprägnierverfahren behandelt werden.

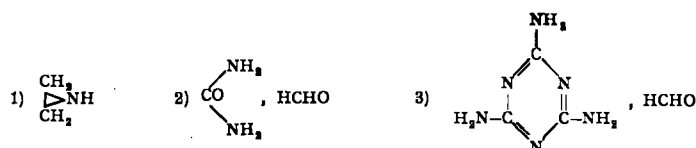
Für die Herstellung naßfester Papiere durch Zusatz zur Papiermasse sind z. Zt. drei Grundtypen von Produkten bekannt:

1) Polymerisationsprodukte des Äthylenimins⁴⁾

2) Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte⁵⁾

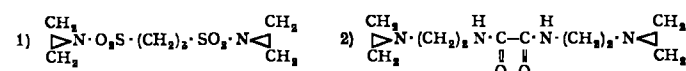
3) Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte⁶⁾

Die Reihenfolge bei der Aufzählung erfolgt nach steigendem Molekulargewicht der jeweiligen Monomeren:

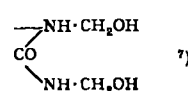


Bevor diese Harztypen gefunden wurden, fehlte es nicht an Versuchen, bes. bei Harnstoff und Melamin, deren niedrig molekulare, wasserlöslichen Vorkondensate durch Imprägnierung auf das Papier zu bringen und dort zur wasserunlöslichen Stufe auszukondensieren.

Bei Äthylenimin ist ein Experimentieren mit dem reaktionsfähigen Monomeren schon wegen dessen physiologischer Reizwirkung nicht ratsam. Dagegen wurden Versuche mit einer Reihe von niedrigmolekularen bifunktionellen Verbindungen, welche an den Enden ihrer Molekeln je einen Äthylenimin-Ring aufweisen, durchgeführt. Z. B.:



Aus der Harnstoff-Gruppe war lange vor Verwendung der hochkondensierten Harze die Verwendung des Dimethylolharnstoffes



in Verbindung mit einem sauren Katalysator für die Papierimprägnierung bekannt. Dasselbe gilt für die entspr. Methylol-Verbindung des Melamins.

Bei den letzteren Produkten stellt sich beim Imprägnieren aber ein geradezu katastrophaler Rückgang der Knick- und Falzfestigkeit ein. Die Papiere sind wohl sehr gut naßfest,

¹⁾ D. D. Niemeyer, Paper. Trade J. 124, Nr. 14, 142 [1947].

²⁾ Brecht, „Die Messung der Naßfestigkeit von Papieren“. Papier, 1, 126 [1947].

³⁾ Doerr, „Riebfestigkeitsprüfer“. Dieser Apparat wurde in der Papier-technischen Abteilung der BASF, Ludwigshafen a. Rh. entwickelt und verwendet.

⁴⁾ DRP. 758570, Franz. Pat. 884560, Belg. Pat. 446575, Norw. Pat. 68131, Span. Pat. 158494.

⁵⁾ Brit. Pat. 502724 (21. 3. 1939), Brit. Pat. 523185 (8. 7. 1940).

⁶⁾ US-Pat. 2345543 (A. P. Wohnstedler u. W. M. Thomas, Cyanamid Corp.).

⁷⁾ DRP. 405516 u. 418050.

verlieren aber auf Grund ihrer Brüchigkeit jegliches praktische Interesse. Die Imprägnierung mit bifunktionellen Äthylenimin-Verbindungen hingegen zeigt im wesentlichen dieselben Effekte, wie der unten beschriebene Zusatz von polymerem Äthylenimin zur Papiermasse.

Der zweite Weltkrieg brachte neue technische Probleme. Sowohl in Deutschland als auch in den Vereinigten Staaten und England wurden fast gleichzeitig Produkte für die Herstellung naßfester Papiere durch Zusatz zur Papiermasse erarbeitet. In Deutschland brachte die Entdeckung der Effekte von Polyäthylenimin⁸⁾ eine technisch vollkommene Lösung des Problems der Herstellung naßfester Filterpapiere und ähnlicher Qualitäten.

In den Vereinigten Staaten wurde 1943 erstmalig öffentlich von Maxwell⁹⁾ über die Anwendung von Melaminharzen zu diesem Zweck berichtet. Melaminharze sind grundsätzlich für „naßfest“ geleimt und ungeleimt anwendbar, obwohl Maxwell einschränkend bemerkt, daß die Saugfähigkeit ungeleimter Papiere durch die Behandlung mit Melaminharz leicht zurückgeht. In Deutschland und in der Schweiz wurden die Melaminharze nach Beendigung des Krieges bearbeitet und entsprechende Handelsprodukte geschaffen¹⁰⁾.

Parallel mit den Melaminharzen lief die Entwicklung der Harnstoffharze¹¹⁾. Auf dem deutschen Markt erschien 1949 ein Harnstoffharz¹²⁾ für die Herstellung naßfester Papiere, nachdem unmittelbar nach dem Kriege schon ein ähnliches Kunstharz als Harzstreckungsmittel für die Papierleimung in den Handel gebracht worden war.

Polymerisationsprodukte des Äthylenimins bzw. aus Amininen mit zwei-basischen Säuren¹³⁾

Grundsätzlich hinsichtlich Anwendungstechnik und Chemismus unterscheidet sich von der Arbeitsweise mit Melamin- bzw. Harnstoffharzen die Naßverfestigung von Papier durch Zusatz von Polyäthylenimin zur Papiermasse. Dieses Verfahren stellt eine Teillösung dar, da es vorwiegend zu der Herstellung „ungeleimter“ also „saugfähiger naßfester“ Papierqualitäten angewandt wird.

Polyäthylenimin wird durch Polymerisation des überaus reaktionsfähigen Äthylenimins $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{NH} \end{matrix}$ in Gegenwart schwacher Säuren¹⁴⁾ hergestellt. Ungelenkt führt diese Polymerisationsreaktion zu einem wasserunlöslichen Polymerisat, für welches bis heute noch kein technisches Interesse besteht. Durch eine besondere Arbeitsmethodik ist es gelungen, die Polymerisation abubrechen, bevor die Schwelle zur Wasserunlöslichkeit überschritten wird, und durch Verdünnung mit Wasser zu einem stabilen stark basisch reagierenden Produkt von unbeschränkter Lagerfähigkeit zu gelangen¹⁵⁾. Dieses Produkt zeigt beim Zusatz zur Papiermasse außerordentlich interessante Effekte:

1) Polyäthylenimin zieht auf die Papierfaser auf, ähnlich wie ein direktziehender Farbstoff. Dieses Aufziehvermögen steht, wie durch die bisherigen Untersuchungen festgestellt wurde, im direkten Verhältnis zu dem Gehalt der Zellstoff-Faser an Hemicellulosen.

2) Die Entwässerungsgeschwindigkeit gemahlener Papierstoffe auf dem Papiermaschinensieb wird erhöht; Polyäthylenimin wirkt dehydrierend.

3) Die Fähigkeit der Faser, in der wässrigen Suspension feinst verteilte Pigmente in dem auf dem Papiermaschinensieb gebildeten Papierblatt zurückzuhalten, wird deutlich gesteigert.

4) Die basischen Gruppen des Polyäthylenimins bleiben auch nach der Adsorption des Produktes durch die Zellstoff-Faser reaktionsfähig. Dies geht daraus hervor, daß saure Wollfarbstoffe wasserecht auf der sonst damit nicht anfärbaren Cellulosefaser fixiert werden.

⁸⁾ Das Handelsprodukt wurde unter der Bezeichnung Polymin P von der I.G.-Farbenindustrie A.G., Frankfurt a. M. erstmalig 1940 in den Handel gebracht. Polymin P = 50proz. wässrige Lösung von Polyäthylenimin.

⁹⁾ C. S. Maxwell, Paper Trade J. Nr. 19, 39 [1943]; Tappi Section 207.

¹⁰⁾ Madurit, Marken der Cassella-Farbwerte Mainkur, Frankfurt a. M.-Fechenheim. Ciba 286 der Ciba A.G., Basel.

¹¹⁾ E. A. Bevan, Chem. and Ind. 81, Nr. 24, 261 [1942]; K. W. Britt, Paper Ind. Paper World 26, 37 [1946]; Chem. Ind. 55, 734 [1944]; H. B. Freemann, Paper Mill News 67, 10, Nr. 33 [1944]; M. S. Kantrowitz u. E. W. Spencer, Paper Ind. Paper World 26, 595 [1944]; C. H. Pottenger, Paper Trade J. 120, 29, Nr. 23 [1945]; R. W. Stafford, W. M. Thomas, E. F. Williams u. N. T. Woodberry, Paper Trade J. 120, 51, Nr. 16 [1945]; A. F. Toat, World Paper Trade Rev. 125, 1096 [1946]; A. Malagrin, Papeterie 68, 266 [1947].

¹²⁾ Urecol K der Badischen Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.

¹³⁾ Wilfinger, Papier 2, 265 [1948].

¹⁴⁾ DRP. 665 791.

¹⁵⁾ Polymin P, z. Zt. durch die Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., im Handel erhältlich.

⁵⁾ Das mit Polyäthylenimin angefertigte Papier zeigt typische „Naßfestigkeit“.

Der bereits angedeutete, grundsätzliche Unterschied der Anwendung zwischen den in der Folge beschriebenen Harnstoff- und Melaminharzen und Polyäthylenimin besteht darin, daß eine saure Reaktion der Papierfasersuspension den Effekt von Polyäthylenimin herabmindert, während ein p_H -Wert um 4,5 die Optimalbedingung für das Zustandekommen der Naßverfestigung bei Harnstoff- und Melaminharzen darstellt. Es ist daher nicht üblich, bei der Verwendung von Polyäthylenimin zu leimen, da die hierzu benutzte Harzseife mit schwefelsaurer Tonerde gefällt werden muß, wodurch der p_H -Wert sinkt. So erklärt sich, daß Polyäthylenimin nur für naßfeste, saugfähige Papiere verwendbar ist.

Eine weitere sehr günstige Eigenschaft des Polyäthylenimins ist, daß das Zustandekommen der Naßfestigkeit nicht an die Trocknung des Papierblattes bei höherer Temperatur gebunden ist. Wenn also eine Nachpolymerisation des Polyäthylenimins im Papier stattfindet, so dürfte diese nur durch den Wasserentzug eingeleitet werden, was bei der Reaktionsfähigkeit von Äthylenimin grundsätzlich denkbar wäre.

Die in der Papierfabrikation praktisch angewandten Mengen an Polyäthylenimin, bezogen auf das Trockengewicht der Papierfaser, sind relativ gering. Etwa 0,5 bis 1 kg Polyäthylenimin auf 100 kg trockenen Papierstoff genügen, um eine für die meisten Verwendungszwecke genügende Naßfestigkeit zu erzielen. Adipinsäure und Triäthylentetramin, um 190° kondensiert, liefern ein Produkt mit dem Polyäthylenimin analogen Eigenschaften, jedoch nur etwa dem halben Wirkungswert. Diese Tatsache würde darauf hindeuten, daß die naßverfestigende Wirkung basischer Hochpolymerer mit der Häufigkeit des basischen Stickstoffatoms in der Molekel zusammenhängt.

Harnstoffharze

Kondensationsprodukte von Harnstoff und Formaldehyd

Während noch 1941 Liander¹⁶⁾ der Herstellung von Harnstoffharzen für Massezusatz skeptisch gegenüberstand, hat die Entwicklung der nächsten Jahre gezeigt, daß der Chemiker auf diesem Gebiet die anfänglichen Schwierigkeiten überwunden hat. In der Literatur sind die Fortschritte durch die Publikationen von Taft¹⁷⁾, Lindberger¹⁸⁾, Myers und Morin¹⁹⁾ sehr gut zu verfolgen. Von den folgenden Arbeiten sind die von Lars Hendrikson und Börje Steenberg²⁰⁾ besonders hervorzuheben, weil sie viel Grundsätzliches über den Aufbau der Harze und die Beziehungen zwischen Retention im Papierstoff und den Naßverfestigungseffekt bringen.

Einen guten Überblick über anwendungstechnische Gesichtspunkte geben die Ausführungen von F. L. Hudson und J. T. Stewart²¹⁾, die November 1947 hierüber berichten.

Das grundsätzliche Problem bei der Entwicklung von für die Papierindustrie geeigneten Harnstoff-Harzen bestand darin, die Kondensation bei einem faseraffinen und gleichzeitig gut wasserlöslichen Produkt abubrechen.

Die allgem. Angaben im einschlägigen Schrifttum über die Herstellung von Harnstoffharzen durch Kondensation von Harnstoff und Formaldehyd sind so zahlreich, daß es zu weit gehen würde, darauf im einzelnen einzugehen. Bereits erwähnt wurde das Reaktionsprodukt von 1 Mol Harnstoff und 2 Mol Formaldehyd bei basisch geführter Kondensation, der Dimethylolharnstoff, welchem in der Textilindustrie als Appreturmittel (Verbesserung der Knitterfestigkeit) ein Verwendungsgebiet erstand, wogegen er für die Papierindustrie kaum in Frage kommt (vgl. oben, Hinweis auf nachteilige Beeinflussung der Falzfestigkeit). Die sauer geführte Kondensations-Reaktion führt zu wasserunlöslichen Harzen, welche in der Kunststoffindustrie ihren Platz einnehmen. Die Stabilisierung einer noch gut wasserlöslichen Kondensationsstufe von genügender Faseraffinität, um auf den Papierstoff im Holländer aufzuziehen, und gleichzeitig genügender Reaktionsfähigkeit, um im fertigen Papier weiterzukondensieren, war eine Problemstellung, die nur durch ein sehr eingehendes Studium sämtlicher Kondensationsbedingungen gelöst werden konnte.

¹⁶⁾ H. Liander, Svensk Papperstidn. 44, 481 [1941].

¹⁷⁾ P. B. Taft, Paper Trade J. 112, Nr. 10, 34 [1941].

¹⁸⁾ Lindberger, Svensk Papperstidn. 45, 397, Nr. 19 [1942].

¹⁹⁾ R. J. Myers u. G. V. N. Morin, Paper Trade J. 117, 27, Nr. 23 [1943].

²⁰⁾ Lars Hendrikson u. Börje Steenberg, Svensk Papperstidn. 50, 547, Nr. 23 [1947].

²¹⁾ F. L. Hudson u. J. T. Stewart: Proc. Techn. Sect. Paper Makers Assoc. 28, 603 [1947].

Lars Hendrikson und Börje Steenberg²²⁾ untersuchen einerseits sauer mit Bisulfit, andererseits basisch mit Aminen modifizierte Harze, kommen aber zu keinem eindeutigen Ergebnis, welchem Verfahren der Vorrang einzuräumen ist.

In Deutschland wurde die nach den schweren Störungen des Krieges einsetzende Entwicklung des Harnstoffharzgebietes vorerst stark dadurch gebremst, daß mangels Stärkeprodukten unmittelbar nach dem Kriege der Strom der modifizierten wasserlöslichen Harze in die Klebstoffindustrie floß. Immerhin wurde bereits seit 1945 ein mit Bisulfit modifiziertes Harnstoffharz, solange das Kolophonium noch knapp war, in größtem Umfang als Harzstreckungsmittel in der Papierindustrie verwendet²³⁾. Erst nach 1948 wurden in der Industrie der Harnstoffharze neue Kapazitäten frei und Mitte 1949 erschien das erste Harnstoff-Harz für die Herstellung naßfester Papiere durch Zusatz zur Papiermasse im Handel²⁴⁾. Daher fehlen im Fachschrifttum der deutschen Papierindustrie Publikationen über die Anwendung von Harnstoffharzen, während diese im Ausland sehr häufig zu finden sind.

Die graduellen Unterschiede hinsichtlich des Wirkungswertes der auf dem Weltmarkt angebotenen Harnstoffharztypen festzustellen, ist nicht Aufgabe der vorliegenden Ausarbeitung. Man muß sich darauf beschränken, die Eigenschaften zu charakterisieren, welche sämtlichen Produkten gemeinsam zu sein scheinen.

Die Handelsform der Harnstoffharze ist im allgem. eine wässrige, oder auch wässrig-alkoholische Harzlösung von einer Konzentration, die in weiten Grenzen (zwischen 40 und 70% Festgehalt) schwankt. Die Verbreitung ist vom Herstellungsort aus gesehen beschränkt, nicht nur wegen des hohen zu transportierenden Wasseranteiles, sondern auch, weil die Produkte nur beschränkt lagerfähig sind. Abweichungen kommen vor. Es existieren auch pulverförmige Harze im Handel, doch wurde festgestellt, daß durch die Trocknung die Reaktionsfähigkeit und damit die Höhe des Naßverfestigungseffektes leidet.

Die graduelle Faseraffinität wird in der Literatur im allgem. sehr uneinheitlich beurteilt. Man kann kein generelles Urteil fällen, sondern muß entsprechende Untersuchungen für jedes Handelsprodukt vornehmen. Jedenfalls kann für sämtliche Harnstoffharze, welche dem Papierstoff im Holländer zugesetzt werden, das grundsätzliche Vorhandensein einer Affinität zur Zellstoff-Faser angenommen werden.

Hinsichtlich der Anwendungstechnik stimmen die Angaben bei den verschiedenen Handelsformen weitgehend überein.

Als Grundbedingung für die naßverfestigende Wirkung der Harze wird in der Papiermasse ein p_H -Wert von etwa 4–4,5 und beim Trocknen eine Papiertemperatur von 120–130° C gefordert. Der Grund hierfür ist, daß Harnstoffharze (dasselbe gilt auch für die unten beschriebenen Melaminharze) im Papier weiter- bzw. auskondensieren müssen. Hierzu bedarf es als Einleitung der Kondensation der sauren Reaktion im Papier, welche durch den Zusatz von schwefelsaurer Tonerde eingestellt wird, und einer über 100° C liegenden Härtungstemperatur.

Gemeinsam ist weiter allen Harnstoffharzen, daß der Maximal-effekt der Naßfestigkeit nicht sofort nach dem Verlassen der Papiermaschine, sondern erst nach einer Nachreifungs- oder Alterungsperiode des Papiers von etwa 2–4 Wochen erreicht wird.

Für Prüfzwecke kann dieser Prozeß durch ein kurzfristiges Erhitzen auf Temperaturen über 100° C abgekürzt werden. Die Vorschläge über die Einhaltung einer Standardzeit sind verschieden. Bei den Arbeiten des Verf. wurde gefunden, daß eine Stunde Erhitzen auf 110° C genügt, die Höchstwerte der Naßfestigkeit zu entwickeln. Für rasche Betriebskontrollen genügt bei dem deutschen Harnstoffharz 5 min Erwärmung im Trockenschrank auf 130° C.

Die Höhe des mit Harnstoffharzen zu erreichenden Naßverfestigungseffektes dürfte sich an der Höchstgrenze des nach diesen Naßverfestigungsverfahren in der Papiermasse Erreichbaren bewegen. Die Angaben über die aufzuwendenden Harzmengen schwanken zwischen 3 und 5% Festsubstanz an Harnstoffharz, bezogen auf absolut trockenen Faserstoff. Allerdings reagieren nicht alle Faserstofftypen in derselben Weise auf den Harnstoffharz-Zusatz und es ergeben sich in dieser Hinsicht gewisse Unterschiede zu Polyäthylenimin und Melaminharzen.

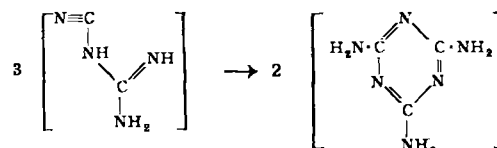
Der deutsche Handelstyp Urecol K hat sich von besonders guter Wirksamkeit auf Natronzellstoff erwiesen, weswegen er das Augenmerk der Papiersackfabrikanten, die diesen Rohstoff vorwiegend verwenden, auf sich gelenkt hat. Es sind aber auch Pergamentersatz- und Cellulosepapiere in den verschiedensten Variationen mit Harnstoffharz hergestellt worden. Die Erfahrungen haben gezeigt, daß das in Deutschland entwickelte Harnstoffharz einen etwas breiteren Verwendungsbereich besitzt als die amerikanischen Typen, welche als den verschiedenen Papierrohstoffen angepaßte Handelsmarken existieren.

Allgemein sei festgestellt, daß Harnstoffharze auf Grund ihrer Eigenheit, im sauren p_H -Bereich angewendet werden zu müssen, sowohl für ungeleimte saugfähige, als auch geleimte Papierqualitäten zur Erhöhung der Naßfestigkeit angewandt werden können. Das Gewicht liegt allerdings auf der Seite der geleimten Papiere, weil bei den ungeleimten Sorten Filterpapiere und -Pappen den breitesten Raum einnehmen. Bei diesen ist aber sowohl der notwendige Zusatz an schwefelsaurer Tonerde, als auch die hohe Trocknungstemperatur aus qualitativen Gründen unerwünscht.

Melaminharze

Kondensationsprodukte von Melamin und Formaldehyd

Melamin, das Trimere des Cyanamids wird aus Cyanamid, Dicyandiamid und neuerdings durch Erhitzen von Harnstoff und Ammoniak hergestellt²⁵⁾. Der Herstellungsprozeß aus dem in der Industrie des Kalk-Stickstoffs anfallenden Dicyandiamid, welcher in Europa in großem Maßstab technisch durchgeführt wird, vollzieht sich nach folgendem Schema:



Melamin kann analog wie Harnstoff mit Formaldehyd kondensiert werden, jedoch mit dem grundlegenden Unterschied, daß man kein für den Einsatz in der Papierindustrie fertiges, faseraffines Harz aufbauen kann. Bei sämtlichen für die Naßverfestigung von Papier bekannten Melaminharzen handelt es sich um wasserlösliche Vorkondensate, die im Gegensatz zu den Harnstoffharzen mit sehr hohem Trockengehalt in den Handel kommen²⁶⁾. Das Molverhältnis Melamin zu Formaldehyd schwankt bei diesen Produkten je nach ihrer Provenienz. Allen gemeinsam ist jedoch das Verfahren zu ihrer Aktivierung für den Zusatz zum Papierstoff, welches darin besteht, daß eine wässrige, etwa 10 bis 20proz. Lösung des Melaminharzes mit einer vorgeschriebenen Menge Säure versetzt und hierdurch ein Fortschreiten der Kondensation eingeleitet wird. Nach einer gewissen Zeit ist dann die Vergrößerung der Harzmolekeln so weit fortgeschritten, daß das Produkt faseraffin wird. In diesem Zustand kann das Harz dem Papierstoff beigegeben und von diesem fast quantitativ adsorbiert werden.

Wieder tritt wie durch den Zusatz von Äthylenimin und Harnstoff-Derivaten eine bedeutende Verbesserung der Naßfestigkeit ein.

Hierzu bedarf es wieder einer deutlich sauren Reaktion des Papierstoffes (p_H 4–4,5) und möglichst weit über 100° C liegender Temperaturen bei der Papiertrocknung, die in normal gebauten Papiermaschinen ohne weiteres erreicht werden können. Die sofort nach dem Verlassen der Papiermaschine erreichbare Naßfestigkeit liegt im allgem. höher als bei den Harnstoffharzen. Da sich in den Endwerten Harnstoff- und Melaminharze ungefähr die Wage halten, ist der Zuwachs an Naßfestigkeit bei der Nachreifung also geringer. Über die mit dem deutschen Handelsprodukt²⁷⁾ erzielten praktischen Erfolge und über die Anwendungstechnik für Melaminharze existieren in der deutschen Fachpresse umfassende Angaben aus dem Zentrallaboratorium der Aschaffburger Zellstoffwerke von Lagally²⁸⁾. Diese Arbeiten, von 1946

²⁵⁾ Herstellung aus Cyanamid DRP. 715761; aus Dicyandiamid Schweiz.-Pat. 209503; aus Harnstoff DRP. 689444.

²⁶⁾ Wohnsiedler Verfahren, I. c.

²⁷⁾ Madurit M 4 extra der Cassella Farbwerke Mainkur, Frankfurt a. M.-Fechenheim.

²⁸⁾ Lagally, Papier, 3, 192, 428 [1949].

²²⁾ I. c.

²³⁾ Urecol P flüssig, von der Badischen Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. nach Kriegsende in den Handel gebracht.

²⁴⁾ Urecol K, I. c.

bis 1948 durchgeführt, setzen sich noch nicht mit der Entwicklung auf dem Harnstoffharzgebiet auseinander, da der erste Handeltyp in Deutschland erst nach diesem Zeitpunkt erschienen ist.

Melaminharze kommen sowohl für „naßfest-saugfähige“ als auch „naßfest-geleimte“ Papiersorten in Frage. Die speziellen Verwendungsbereiche gehen aus der unten gegebenen Übersicht hervor.

Die anzuwendenden Mengen Melaminharz bewegen sich um 3 kg auf 100 kg trockenen Papierstoff, hängen aber von Fall zu Fall vom Verwendungszweck des Papiers ab.

Anwendungsgebiete für naßfeste Papiere

a) Naßfeste, ungeleimte (saugfähige) Papiersorten.

Die Entwicklung dieser neuen Papierqualität hat sich vor allem bei der Herstellung von Filtermaterial befruchtend ausgewirkt. Für viele Verwendungszwecke schieden Papierfilter von vornherein aus, da sie bei der Durchtränkung mit Wasser nicht mehr den gestellten Festigkeitsanforderungen entsprachen, obwohl an sich die Scheidefähigkeit des Papierfiltermaterials sehr geschätzt worden wäre. So z. B. zeigte sich bei der Filtration von Treibstoffen der Übelstand, daß die darin enthaltenen Wasser- spuren in das Filter abwanderten und dessen Bruch verursachten. Diesem Mangel wurde durch „naßfeste“ Filterpapiere abgeholfen. Man hat auch schon von verschiedenen Seiten naßfeste Kaffee- filter in den Handel gebracht und damit gute Erfahrungen erzielt.

Bei Filtern für technische Zwecke, welchen früher mit einer Gewebeeinlage die nötige Gefügesteigkeit verliehen werden mußte, kommt man heute mit einer naßfesten Filterqualität zurecht.

Zahlreich sind in der Technik die Fälle, in welchen aus einem bestimmten Grunde Papiere mit wässerigen Lösungen oder Emulsionen imprägniert werden müssen. Die Naßfestigkeit ist in diesem Fall für die Verarbeitbarkeit solcher Papiere in schnell- laufenden Imprägniermaschinen eine Bedingung, der erst nach Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung naßfester, saug- fähiger Papiere entsprochen werden konnte.

Weiterhin ergaben sich durch eine konsequente Ausnutzung des Naßfestigkeits-Eigenschaftenkomplexes noch andere technische Anwendungsmöglichkeiten. Z. B. wurde eine naßabriebfeste und gleichzeitig gut saugfähige Pappe mit Erfolg als Einlageso- hle herausgebracht, welche sich besonders beim Tragen von Gummi- schuhen sehr gut bewährt hat. In der Schweiz wird unter der Handelsbezeichnung Resart-Putzkrepp ein naßfestes, saug- fähiges Krepp-Papier verkauft, welches im Haushalt vielfach Verwendung findet. In den USA werden naßfeste, saugfähige Papiere für Papierhandtücher, Papierwaschlappen und ähn- liche Zwecke benutzt.

b) Naßfeste, geleimte Papiersorten.

In dieser Form wird das naßfeste Papier vor allem in der Verpackungsmaterial herstellenden Industrie verwendet. Der Mehrlagen-Papiersack für den Versand von Kali und syntheti- schem Dünger konnte durch Benutzung naßfester Papiere enorm verbessert werden. Bild 1 zeigt einen normalen 4-lagigen (Innen- lage bituminiert) Papiersack, der mit 50 kg Füllgut beschwert, in Wasser eingehängt, nach 24 h an der Benetzungsgrenze ab- gerissen ist. Dieselbe Sackqualität mit nur einer naßfesten Außenbahn (mit Harnstoffharz behandelt) hielt diese Prozedur 5 Wochen, ohne abzureißen, aus (Bild 2).

In Deutschland haben noch nicht alle Verbraucher die Vor- teile der naßfesten Papierqualität erkannt. Es ist aber zu er- warten, daß noch manches Anwendungsgebiet für naßfeste Pa- piere, bes. in der chemischen Industrie, erschlossen werden kann.

In den USA setzte die Entwicklung neuer Verpackungstypen auf Basis naßfester Papiere 1943 ein.

Bezeichnend für die Einstellung der amerikanischen Kriegsindustrie ist das Schlagwort: „Papier ist in der Feuerlinie“²⁹⁾. Die Propaganda bemächtigte sich der neuen Entwicklung in großem Stil. So ist aus dieser Zeit das auch in der deutschen Nachkriegs- presse veröffentlichte gelungene Experiment bekannt, verschiedene mit Mehl gefüllte Papiersäcke über die Niagara Falls hinunterzuschicken, um deren Eignung zu beweisen.

Für Streichrohpapiere soll der Kunstharzzusatz nach amerikanischen Angaben (vgl. Hudson und Steward³⁰⁾) von beson- derem Vorteil sein, da dadurch eine wesentliche Geschwindigkeits-

erhöhung und damit Produktionssteigerung der Streichmaschinen ermöglicht werden soll. Bei Leim- oder Gelatine- strichen sollen außerdem die Formalin-Reste des Kunstharzes eine Härtung des Striches bewirken.



Bild 1

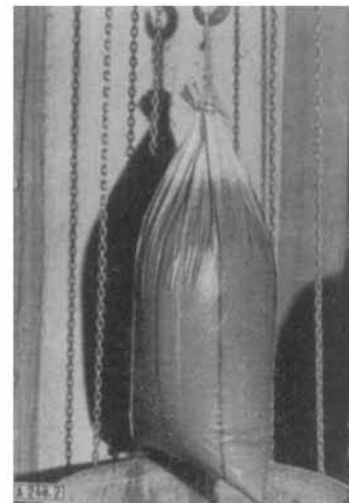


Bild 2

Nicht mehr wegzudenken ist die Kunstharzveredlung heute für Landkartenpapiere, die während des Krieges von den Vereinigten Staaten ausschließlich aus naßfestem Papier angefer- tigt worden sind. In diese Reihe gehören auch Banknoten und Wertpapiere, bei welchen der Vorteil der naßfesten Papier- qualität auf der Hand liegt.

Normales Pergamentersatzpapier oder im Kleinhandel „Butterbrotpapier“ genannt, hat trotz guter Fettdichtigkeit den Nachteil, daß es eine sehr geringe Naßfestigkeit besitzt. Beim Einschlagen von feuchter Ware bleibt das Papier auf dieser kleben und reißt. Das in der Schweiz und auch in Deutschland im Han- del erscheinende naßfeste Pergamentersatzpapier beginnt sich auf Grund seines wesentlich verbesserten Gebrauchswertes immer mehr durchzusetzen.

Nicht vergessen werden darf ein großes Verwendungsgebiet, welches allerdings z. Zt. in Deutschland mehr in den Hintergrund getreten ist. Es ist dies die Verwendung von naßfestem Roh- papier für die Herstellung von Papiergarn.

Mechanismus der Naßverfestigung

Die Ansichten über die Ursachen der Naßfestigkeit sind noch nicht ganz einheitlich.

Die Affinität zur Faser ist eine Eigenschaft, die allen Produk- ten zur Verbesserung der Naßfestigkeit gemeinsam ist. Sie stellt eine „conditio sine qua non“ für die Anwendung dar. Damit ist aber nicht gesagt, daß jedes faseraffine Produkt die Naßfestigkeit verbessert.

Feststeht, daß durch Melaminharze die Adhäsion zwischen den Fasern, nicht dagegen die Naßfestigkeit der Einzelfasern verbessert wird. Den Beweis hierfür führten Salley und Block- mann³¹⁾ dadurch, daß sie die Bruchlast im Zerreißapparat bei der Einspannlänge 0 messen. Es wurde festgestellt, daß diese, welche ein Maß für die Festigkeit der Einzelfaser darstellt, in nassem Zustand kaum verbessert wird, während die Erhöhung der Naß- reißkraft bei einer gewissen Einspannlänge deutlich in Erschei- nung tritt. Die Verbesserung der Adhäsion dürfte auf eine irre- versible Entquellung der Papierfaser zurückzuführen sein, welche bei Polyäthylenimin sofort nach dem Zusatz zur Papier- masse, bei Harnstoff- und Melaminharzen erst als Folge der Nach- kondensation im Papier auftritt.

Diese Hypothese wird unterstützt durch Lars Hendrikson und Börje Steenberg³²⁾, die bei mit Harnstoffharzen behandelten Pa- pieren eine Verbesserung der Filtriergeschwindigkeit nachwiesen, was sehr gut vermittels einer Verminderung des Porenschlusses durch Faserquellung erklärt werden könnte.

²⁹⁾ Zannmeyer, Paper Trade J., 117, Nr. 1, 25 [1943].

³⁰⁾ l. c.

³¹⁾ D. J. Salley u. A. F. Blockmann, Paper Trade J. 126, 35 [1947].

Daß das Kunstharz nicht verklebend im Sinne einer Verleimung auf die Papierfasern wirkt, beweist die obere Grenze der Naßfestigkeit, die auch durch Zusatz höchster Kunstharzmengen nicht überschritten werden kann.

Die Entquellungshypothese wird wesentlich unterstützt durch die Beobachtung, daß man die Naßfestigkeit ohne Zusatz von Chemikalien thermisch durch Erhitzen des Papiers auf ca. 150° C erhöhen kann²²⁾.

Über die möglichen Reaktionen von Polyäthylenimin, Harnstoffharzen und Melaminharzen mit der Cellulose könnte man nur Vermutungen aussprechen, da einwandfrei experimentelle Unterlagen noch nicht existieren. Gemeinsam ist den drei Harztypen das basische Stickstoffatom, welches bestimmt eine gewisse Rolle spielt.

So wurde durch den Verf. bei dem Kondensationsprodukt aus Triäthylen-tetramin und Adipinsäure ein Zurückgehen der Naßverfestigung durch Verminderung des basischen Stickstoffanteiles in der Molekel nachgewiesen. Es steht jedoch noch nicht fest, ob der Einfluß des basischen Stickstoffs nur ein mittelbarer ist, d. h. daß die Faseraffinität mit ihm in Zusammenhang steht.

Eine sehr interessante Beziehung zwischen Aufziehvermögen und Zellstoffqualität wurde bei Polyäthylenimin (vgl. Wilfinger¹³⁾) und bei Melaminharz (vgl. Lagally²³⁾) gefunden. Beide Harze haben zu den durch 17,5proz. Natronlauge herauslösbaren Bestandteilen der technischen Zellstoffe eine wesentlich höhere Affinität als zu chemisch reiner Cellulose. Damit ist eine Erklärung dafür gefunden, daß der Grad der Naßverfestigung auf den unterschiedlichen Rohstoffen verschieden ausfällt.

Wiederverarbeitung des Papiermaschinen-ausschusses und der naßfesten Papierabfälle

Bei der Technologie der „naßfesten“ Papiere ist die Wiederverarbeitung der Abfälle und des Altpapiers schwierig. Normales Altpapier ist durch Einweichen in Wasser, verbunden mit einer gelinden mechanischen Bearbeitung ohne weiteres zu defibrillieren. Naßfestes Papier dagegen erfordert einen gewissen Energieaufwand. Zumindest muß das wieder zu verarbeitende Papier mit kochendheißem Wasser eine Zeitlang behandelt werden. Harnstoffharze sind im allgem. durch kochendes Wasser zu hydrolysieren, während Melaminharz-Papiere und Polyäthylenimin-Papiere in saurem Medium behandelt werden müssen, um durch Kollern und Bearbeitung im Holländer wieder zerfasert werden zu können. Schlimmer verhält sich ein Altpapier, das geringe Anteile an naßfestem Ausschuss enthält, da dieser leicht übersehen wird und als Stippe in dem Wiederverarbeitungsprodukt in Erscheinung tritt. Es wird sich daher bei einer Ausweitung der Fabrikation naßfester Papiere in Deutschland empfehlen, die naßfeste Papierqualität z. B. durch Färbung oder Aufdruck zu kennzeichnen.

Der Umfang, welchen die Produktion von naßfesten Papierarten im Ausland angenommen hat, deutet darauf hin, daß man die Schwierigkeiten bei der Wiederverarbeitung des Altpapiers, welche besonders von Seiten der Papierindustrie in die Diskussion hereingezogen werden, nicht überschätzen darf.


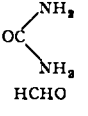
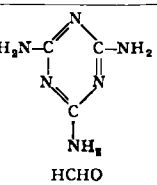
Wenn Bursztyn²³⁾ im Oktober 1948 angibt, daß im United Kingdom 50000 t naßfestes Papier mit Harnstoffharz und 1500 t mit Melaminharz behandelt pro Jahr erzeugt wurden, so ist anzunehmen, daß die Wiederverarbeitung von Abfällen und Altpapier keine unüberwindlichen Schwierigkeiten darstellt.

²²⁾ Franz. Pat. Nr. 828018.

²³⁾ Bursztyn, World Paper Trade Rev. 130, 105–111 [1948].

Zusammenfassung

Übersicht über die wichtigsten Eigenschaften und die Anwendung.

	Polyäthylenimin	Harnstoffharze	Melaminharze
Ausgangsprodukt:			
Äußere Form des polymeren Handelsproduktes	hochviscose Lsg. 50% Festsubstanz	im allgem. Harzlösung sehr unterschiedl. Viscos., selten als Pulver 40–70% Festsubstanz	fest als Pulver oder granuliert 2–4% Feuchtigkeit
Lagerfähigkeit	unbegrenzt	begrenzt	prakt. unbegrenzt
Anwendung	Zusatz d. wässrigen Lsg. des Produktes zum Holländer	bei niedrig viscosen Prod. direkter Holländerzusatz; bei hochviscosen Prod. nach vorheriger Lösen in Wasser	nach Vorreife d. mit Säure versetzten wässrigen Lsg., Zusatz zum Holländer
Optimaler pH-Bereich in der Papierfaser-suspension	alkalisch	sauer	sauer
Optimale Trocknungstemperatur des Papiers	normal (Trocknungstemp. ohne wesentlichen Einfluß)	ca. 120–130° C	ca. 120–130° C
Anwendung	ungeleimte hochsaugfähige Papiere	ungeleimte und geleimte Papiere	ungeleimte und geleimte Papiere

Hinsichtlich der Höhe der erzielbaren Naßfestigkeit, welche bei allen Produkten auch eine Verbesserung der Trockenfestigkeit (gemessen bei 65% Luftfeuchtigkeit und 20° C) im Gefolge hat, können Angaben nur unter größtem Vorbehalt gegeben werden. Auf diesem Gebiet besteht eine Abhängigkeit der erzielbaren Verbesserung von der Art des Papierrohstoffes. Auch bestehen qualitative Unterschiede zwischen den Handelstypen der Harze. Innerhalb großer Grenzen kann man angeben, daß mit den oben beschriebenen hochpolymeren Produkten Naßfestigkeiten erreicht werden können, welche etwa 30–50% der Festigkeit im lufttrockenen Zustand betragen.

Abschließend kann festgestellt werden, daß durch die feinen qualitativen Schattierungen, welche dem Naßverfestigungseffekt durch Auswahl des geeigneten Harztypes gegeben werden können, eigentlich Anwendungsgebiete für sämtliche Produkte gegeben sind. So stellen Lars Hendrikson und Börje Steenberg bei einer Gegenüberstellung von Harnstoff- und Melaminharzen fest:

„Melaminharze führen im allgemeinen mit ungebleichtem Sulfatkraftzellstoff zu keinen sehr guten Ergebnissen, wohl aber mit Sulfitzellstoffen. Die höchsten Werte sind mit Holzstoff und Haderstoff erreicht worden. Diese Tatsache läßt die beiden Arten von Harzen auf vielen Verwendungsgebieten nicht miteinander in Wettbewerb treten“.

Dies gilt natürlich nur für die den Autoren zugänglichen Harztypen. Diesbezügliche Vergleiche der deutschen Harztypen existieren z. Z. in der Literatur noch nicht. Es soll mit der obigen Feststellung nur angedeutet werden, daß ein Nebeneinanderbestehen der verschiedenen Harzarten durchaus möglich ist.

Von Fall zu Fall wird auch die hier nicht diskutierte Preisfrage eine gewisse Rolle spielen.

Eingeg. am 4. Februar 1950.

[A 248]