

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 79103153.7

(51) Int. Cl.³: **D 21 H 3/12**
C 07 C 103/00

(22) Anmeldetag: 27.08.79

(30) Priorität: 01.09.78 DE 2838270
30.12.78 DE 2856858

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.03.80 Patentblatt 80/6

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

(71) Anmelder: BAYER Aktiengesellschaft
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: von Bonin, Wulf, Dr.
Mendelssohnstrasse 30
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: Müller, Friedhelm, Dr.
zum Hahnenberg 62
D-5068 Odenthal(DE)

(72) Erfinder: Bäumgen, Heinz
Buchenweg 10
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: Leiritz, Karl, Dr.
Hofstrasse 15
D-4019 Monheim 1(DE)

(54) **Leimungsmittel für Papier und mit demselben geleimtes Papier.**

(57) Papierleimungsmittel in Form wäßriger Zubereitungen von mit Epichlorhydrin quaternierten, durchschnittlich dibasischen Amiden von a) Fettsäuren mit Schmelzpunkten über 30°C, und b) aminen der Formel



in der R und R' C₂-C₃-Alkylreste und n 1 - 6 bedeuten, und/oder technischen Gemischen dieser Amine, die als Begleitstoffe cyclische und/oder verzweigte Amine mit dem gleichen Siedebereich enthalten können.

EP 0 008 761 A1

- 1 -

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Kb/W

ZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

Leimungsmittel für Papier

Die vorliegende Erfindung betrifft Leimungsmittel für
Papier in Form wässriger Zubereitungen von speziellen
Quaternierungsprodukten basischer Fettsäureamide, die
sich von Fettsäuren mit Schmelzpunkten von über 30°C
5 und Polyalkylenpolyaminen und/oder deren technischen
Gemischen ableiten.

Als konventionelles Masseleimungsmittel für Papier
werden die sogenannten Harzleime auf Abietinsäurebasis
verwendet. Da diese Leimungsmittel jedoch nicht allen
10 Ansprüchen genügen, z.B., indem sie Alaun als Zusatz-
mittel erfordern, hat man inzwischen andere, nicht auf
den Zusatz von Alaun angewiesene Masseleimungsmittel
entwickelt, wie z.B. Fettsäureanhydride bzw. Ketene,
Isocyanate oder Chlorcarbonylderivate von Fettsäuren.
15 Allen diesen Leimungsmitteln ist gemeinsam, daß sie
schwierig emulgierbar sind, daß meistens kationische
Zusatzstoffe mitverwendet werden müssen, um eine zu-

friedenstellende Leimung zu erzielen, und daß diese Leimungsmittel in wäßriger Emulsion nur beschränkt bei Raumtemperatur lagerfähig sind, da die Keten-, Anhydrid- oder Isocyanatgruppen wasserempfindlich sind. Auch

5 Stearinsäure oder Umsetzungsprodukte von aliphatischen Aminen mit Maleinanhydrid sind als Masseleimungsmittel verwendbar, erreichen aber gute Wirksamkeiten nur bei hohen Einsatzmengen bzw. erfordern Alaunzusätze.

Gemäß DOS 1 771 243 können auch Umsetzungsprodukte aus

10 polymeren Fettsäuren und Polyaminen, wenn sie mit einer genau definierten Menge Epichlorhydrin umgesetzt werden, als Masseleimungsmittel verwendet werden. Der Masseleimungseffekt ist jedoch bei diesen Substanzen nur schwach ausgebildet, während sie sich gut für

15 die Oberflächenleimung eignen.

Es wurde nun gefunden, daß sich durchschnittlich noch zwei basische Aminogruppen enthaltende Amide aus oligomeren Alkylenaminen mit mehr als 2-N-Atomen und/oder deren technischen Gemischen und bei Raumtemperatur festen

20 C₁₀-C₂₆-Fettsäuren, insbesondere C₁₂-C₁₈-Fettsäuren, wie Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure, wobei letztere bevorzugt ist, in Form ihrer in Gegenwart von Wasser hergestellten Quaternierungsprodukte mit (bezogen auf Aminogruppen im Amid) 0,5 - 1 Äquivalent

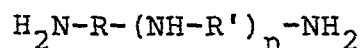
25 Epichlorhydrin hervorragend als Leimungsmittel, vor allem als Masseleimungsmittel eignen, insbesondere, wenn ihren wäßrigen Zubereitungen 0,05 - 5 Gew.-% eines Elektrolyten (bezogen auf Feststoff) zugesetzt worden ist.

Sie werden als wäßrige Lösungen, Suspensionen oder Emulsionen, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen Leimungsmitteln, eingesetzt.

- Wie gefunden wurde, führen die entsprechenden Verbindungen, z.B. bei Verwendung der bei etwa 69°C schmelzenden Stearinsäure, zu einem guten Masseleimungsmittel, während analoge, unter Verwendung der bei Raumtemperatur flüssigen Ölsäure hergestellte Verbindungen nur unzureichend wirksam sind.
- 10 Gegenstand eines älteren Vorschlags (Patentanmeldung P 28 19 039.8) sind Leimungsmittel für Papier in Form einer Zubereitung von Salzen und/oder Quaternierungsprodukten von basischen Fettsäureamiden, die sich von Fettsäuren mit Schmelzpunkten von über 30°C ableiten.
- 15 Die vorliegende Erfindung stellt demgegenüber eine erhebliche Verbesserung dar, weil die erfindungsgemäße Quaternierung von durchschnittlich dibasischen Umsetzungsprodukten von kristallinen Fettsäuren mit linearen Polyaminen der allgemeinen Formel $H_2N-(R'NH)_n-RNH_2$
- 20 und/oder deren technischen Gemischen in Gegenwart von Wasser mit ungefähr stöchiometrischen Mengen von Epichlorhydrin überraschenderweise zu Produkten führt, deren Wirksamkeit deutlich verbessert ist, d.h., man erreicht gute Leimungswirkung bei erheblich verminderten
- 25 Aufwandmengen an linearem Amin. Die Verwendung technischer Amingemische hat außerdem den Vorteil, daß aufwendige Trennprozesse zur Bereitstellung der gereinigten

linearen Amine eingespart werden können. Ein weiterer Vorteil liegt in der erfindungsgemäß möglichen Mitverwendung von Elektrolytzusätzen, die überraschenderweise zu einer erheblich herabgesetzten Viskosität
5 der wäßrigen Leimungsmittelzubereitung ohne wesentlichen Wirkungsverlust führt und somit eine verbesserte Handhabbarkeit bei gegebener Konzentration bewirkt.

Erfindungsgegenstand sind demgemäß Papierleimungsmittel, bestehend aus einer wäßrigen Zubereitung quaternierter
10 basischer Fettsäureamide, dadurch gekennzeichnet, daß man durchschnittlich dibasische Amide von Fettsäuren mit Schmelzpunkten über 30°C und Aminen der allgemeinen Formel



15 und/oder deren technischen Gemischen verwendet, wobei

R und R' gleich oder verschieden sind und einen Alkylenrest mit 2 oder 3 C-Atomen bedeuten, und
n = 1 - 6 ist, und die technischen Amine in Mengen von bis zu 80 Gew.-% Begleitstoffe enthalten können,
20 die im wesentlichen aus cyclischen und/oder verzweigten Aminen bestehen, die etwa den gleichen technischen Siedebereich besitzen, wie z.B. tert. Aminoalkylamine oder Aminoalkylpiperazine, die Amide mit 0,5 - 2,0 Äquivalent Epichlorhydrin (bezogen auf Aminogruppen im basischen
25 Amid) in Gegenwart von Wasser quaterniert und dann gegebenenfalls mit weiterem Wasser auf Feststoffkonzentrationen von 5 - 40 Gew.-% verdünnt.

- 5 -

Die vorerwähnten Begleitstoffe der technischen Amine enthalten außerdem noch in untergeordneter Menge unidentifizierte Nebenprodukte, die die Herstellung und Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Leimungsmittel jedoch
5 nicht beeinträchtigen.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung besteht darin, daß man der wäßrigen erfindungsgemäßen Leimungsmittelzubereitung (bezogen auf Feststoff) 0,05 - 5 Gew.-% eines Elektrolyten zusetzt.

- 10 Geeignet als Fettsäurebasis sind Fettsäuren oder natürliche und/oder synthetische Fettsäuregemische mit 10 - 26, bevorzugt 12 - 18 C-Atomen und Schmelzpunkten über 30°C, insbesondere Stearinsäure bzw. Stearinsäure enthaltende Fettsäuren oder Fettsäuregemische. Es können jedoch
15 auch andere Fettsäuren wie etwa Talg-, Kokos-, Palmitin-, Abietin-, Arachin- und Behensäure oder hydrierte Ölsäure bzw. sonstige durch z.B. Oxosynthese o.ä. Verfahren zugängliche Fettsäuren in Betracht gezogen werden.

- Als Amine und/oder technische Amingemische zur Herstellung der basischen Fettsäureamide kommen vorzugsweise Polyethylenpolyamine, etwa Diethylentriamin, Triethylentetraamin, Tetraethylenpentamin und Pentaethylenhexamin in Betracht. Geeignet sind auch die entsprechenden Propylenamine. Von besonderem Interesse
25 ist technisches Triethylentetraamin.

- 6 -

Als in den technischen Polyethylenpolyaminen, die im allgemeinen destillativ gereinigt sind, vorkommende Begleitstoffe, kommen aufgrund ihres ähnlichen Siedeverhaltens z.B. in Betracht: Aminoethylpiperazin, Tris-
5 aminoethylamin, N,N'-Bisaminoethylpiperazin, aminoethylierte N-Aminoethylpiperazine in Form verschiedener Isomerer sowie eine Reihe nicht identifizierter sonstiger Verunreinigungen in Mengen von zumeist unter 10 Gew.-%. Die Gehalte an der formelmäßigen linearen Verbindung
10 sollen mindestens 20 Gew.-% betragen und vorzugsweise über 40 Gew.-% liegen. Es können auch Gemische von technischen Polyalkylenpolyaminen verschiedener Siedebereiche verfahrensgemäß eingesetzt werden.

Für die Überführung in Quaternierungsprodukte verwendet man Epichlorhydrin, in Mengen von 0,5 - 2 Äquivalent, bevorzugt 0,5 - 1,5 Äquivalenten, bezogen auf im basischen Amid enthaltene Aminogruppen. Der Einsatz größerer Epichlorhydrinmengen ist zwar ohne weiteres möglich, führt jedoch zu keiner signifikanten Wirkungs-
20 steigerung.

Andere Quaternierungsmittel wie Dimethyl- oder Diethylsulfat, Propansulton, Benzylchlorid, Alkylenoxyde oder Chloracetamid sind zwar von geringerem Interesse, können jedoch gegebenenfalls auch in Betracht gezogen werden.

25 Bezogen auf die eingesetzte Aminmenge, werden die Fettsäuren zur Darstellung der Amidvorstufe für die er-

findungsgemäßen Leimungsmittel in solchen Mengen eingesetzt, daß das resultierende basische Amid pro Molekül durchschnittlich etwa zwei basische Aminogruppen enthält, d.h. z.B., es werden pro Mol Triethylentetra-
5 amin etwa zwei Mol Stearinsäure zur Reaktion gebracht.

Die Herstellung der basischen Amide kann nach verschiedenen, dem Fachmann geläufigen Methoden erfolgen, beispielsweise sehr einfach dadurch, daß man stöchiometrisch berechnete Mengen Stearinsäure und Amin, gegebenenfalls
10 unter Stickstoff, auf 180 bis 220°C erhitzt und das bei der Amidbildung entstehende Wasser langsam abdestilliert. Die Säurezahlen des Amidierungsproduktes sollen unter 20, vorzugsweise unter 5 liegen.

Anschließend kann die Schmelze der entstandenen basischen
15 Amide nach Abkühlung auf einen geeigneten Temperaturbereich, z.B. in der Nähe der etwa zwischen 60 und 130°C liegenden Schmelzpunkte der Amide in Wasser mit dem Quaternierungsmittel umgesetzt werden und wird dann nach 0,5-10h Reaktionszeit, vorzugsweise noch warm, gegebenenfalls mit einer
20 weiteren Menge Wasser unter weiterem Rühren bei 60 - 130°C über 0,1 - 10 h, in eine 5 - 40 gew.-%ige, vorzugsweise 10 - 25 gew.-%ige, Suspension bzw. Emulsion übergeführt. Das geschieht im allgemeinen durch einfaches Rühren, gegebenenfalls auch unter Einsatz mechanischer
25 Emulgiervorrichtungen.

Eine im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens liegende Variante besteht darin, daß man eine untergeordnete, d.h.

unter 50 Gew.-% der insgesamt benötigten Epichlorhydrinmenge liegende Menge des Quaternierungsmittels dem geschmolzenen basischen Amid vor der ersten Wasserzugabe zusetzt. Hierdurch wird in situ ein Emulgiermittel
5 erzeugt, das die Verteilung des unmittelbar vor der Hauptquaternierungsreaktion zugesetzten Wassers im Reaktionsmedium erleichtert.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, wenn die bei der Quaternierungsreaktion anwesende Wassermenge geringer
10 ist als die späterhin in der wäßrigen Leimungsmittelzubereitung enthaltene Wassermenge, da man dann die Einstellung der gewünschten Leimungsmittelkonzentration optimal mit der Elektrolytzugabe kombinieren kann. Es hat sich vielfach als ausreichend und verfahrenstechnisch
15 sinnvoll erwiesen, zunächst nur ca. 100 - 900 Gew.-%, bezogen auf eingesetzte Menge des basischen Amids, an Wasser während der Quaternierung zuzusetzen. Ohne Wasserezusatz erhält man jedoch überraschenderweise Endprodukte mit verminderter Wirksamkeit.

20 Im Bereich der Feststoffgehalte über 10 Gew.-% haben die beschriebenen wäßrigen Leimungsmittelzubereitungen oftmals eine breiige Konsistenz, die zu Handhabungsschwierigkeiten führen kann. Erfindungsgemäß können dann den Zubereitungen 0,05 - 5, vorzugsweise 0,1 - 1 Gew.-%
25 (bezogen auf Feststoff), an Elektrolyten zugesetzt werden. Das geschieht am zweckmäßigsten in der letzten Ver-

dünnungsstufe der Leimungsmittelzubereitung, indem man die gewünschte Elektrolytmenge in für die abschließende Verdünnung vorgesehenen Wasser auflöst und so einbringt. Obgleich es auch möglich ist, den Elektrolyten
5 von vornherein bzw. bereits bei der ersten oder zweiten Wasserzugabe zuzusetzen, hat es sich am wirkungsvollsten erwiesen, den Elektrolyten möglichst am Schluß des Verdünnungsprozesses einzuarbeiten. Hierdurch erhält man Zubereitungen, die bei Feststoffgehalten über 10 Gew.-%
10 dünnflüssigen Charakter haben und nicht nachdicken.

Als Elektrolyte kommen neben organischen Salzen wie Ammonium- oder Alkali-formiaten, -acetaten, -benzoaten, -phosphonaten oder -sulfonaten vorzugsweise anorganische Salze wie Ammonchlorid, Kaliumchlorid, Calciumchlorid,
15 Zinkchlorid, Aluminiumchlorid oder insbesondere Natriumchlorid in Betracht, obgleich auch lösliche Chloride, Nitrate, Sulfate, Phosphate, Carbonate anderer Elemente und auch die Säuren oder Basen selbst prinzipiell geeignet sind. Oft gibt auch schon hartes oder mineral-
20 haltiges Leitungswasser ausreichende Effekte.

Die erhaltenen gebrauchsfertigen wäßrigen Zubereitungen der Leimungsmittel haben Feststoffkonzentrationen von 5 bis 40, vorzugsweise von 10 bis 25 Gew.-%. Diese Zu-

- 10 -

bereitungen werden bei ihrer Anwendung auf die dann erforderlichen Konzentrationen weiter verdünnt, z.B. auf Konzentrationen unter 0,5 Gew.-%, wie sie bei der Papierleimung üblich sind.

- 5 Die erfindungsgemäßen Leimungsmittel haben den Vorteil, bei sehr guter Wirksamkeit in Form ihrer wäßrigen Zubereitungen unbegrenzt lagerstabil zu sein, sowie auch keine Zusätze von Alaun oder einem kationischen oder anionischen Hilfsmittel zu erfordern, obgleich ein Zu-
- 10 satz solcher Hilfsmittel, z.B. auf Basis kationischer Stärke, quaternierten Polyaminen, quaternierten Polyamid-aminen, quaternierten basischen Formaldehydharzen, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Ligninsulfonsäuren, Stärken und Polysacchariden verschiedener Genese,
- 15 Pullulan, Chitosan, Polymerisaten oder Copolymerisaten von (Meth)Acrylsäure, Malein-, Fumar-, Itaconsäure oder sonstigen Polymeren und Copolymeren mit gegebenenfalls in Salzform vorliegenden Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen, Kollagen, Gelatine, Alginaten und Karagenaten,
- 20 durchaus in Betracht zu ziehen und möglich ist. Ihre Wirksamkeit wird durch Weißtöner und kationische oder insbesondere anionische Farbstoffe nicht verschlechtert, sondern eher verbessert. Die wäßrigen Zubereitungen lassen sich zudem ohne Emulgierhilfsmittel herstellen.
- 25 Die Leimungsmittel sind allein oder in Kombination mit anderen Leimungsmitteln besonders gut geeignet zur Masseleimung von Papier, können selbstverständlich aber auch zur Oberflächenleimung eingesetzt werden. Sie können

nicht nur bei kreidehaltigen oder kaolinhaltigen
Papieren verwendet werden, sondern auch bei solchen,
die keinen oder einen andersartigen Füllstoff ent-
halten, wie z.B. Talkum oder Gips. Ebenso sind sie zur
5 Leimung von cellulosischen Materialien wie Pappe,
Textilmaterial, Karton oder Holzspanplatten bzw. Dämm-
platten oder Leder geeignet.

Im folgenden soll die Erfindung beispielshaft erläutert
werden; die angegebenen Teile und Prozente beziehen sich
10 auf das Gewicht, sofern nichts Anderes vermerkt ist.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Es wird ein dem in der Beschreibung erwähnten älteren Vorschlag entsprechendes Leimungsmittel hergestellt (Patentanmeldung P 28 19 039.8).

5 Leimungsmittel 2

146 Teile Triethylentetramin werden mit 569 Teilen Stearinsäure unter Stickstoff 5 h auf 180°C unter Rückfluß erhitzt. Dann wird unter gutem Rühren alles bei dieser Temperatur Flüchtige abdestilliert. Man läßt nun
10 auf 95°C abkühlen und fügt eine Lösung von 90 Teilen Essigsäure in 5 210 Teilen Wasser, das auf ca. 90°C vorerhitzt wurde, unter gutem Rühren zu dem gebildeten basischen Amid hinzu. Es bildet sich eine Emulsion, die unter Rühren abgekühlt wird. Sie kann direkt als Lei-
15 mungsmittel eingesetzt werden. Der Festgehalt beträgt ca. 10 %.

Beispiel 2Herstellung des basischen Amids

170 Teile Stearinsäure werden aufgeschmolzen und mit
20 43,8 Teilen Triethylentetramin verrührt (Molverhältnis ca. 2 : 1). Dann wird unter N₂ die Temperatur auf 190°C erhöht und alles Flüchtige abdestilliert. Nach 6 h ist eine Säurezahl von 1,9 erreicht. Der Schmelzbereich des Amids liegt bei 87 - 107°C.

Herstellung des Leimungsmittels A

480 Teile des basischen Amids werden bei 120°C aufgeschmolzen und dann mit 240 Teilen Wasser verrührt, wobei sich unter schwachem Rückfluß eine breiige Mischung bildet. Dann rührt man möglichst schnell 86,4 Teile Epichlorhydrin (ca. 0,67 Mol/Aminogruppe) hinzu und läßt 1 h unter schwachem Rückfluß rühren. Dann setzt man 1080 Teile Wasser hinzu und läßt eine weitere Stunde unter schwachem Rückfluß rühren. Nunmehr läßt man den erhaltenen Brei auf ca. 50°C abkühlen und setzt dann eine Lösung von 5,6 Teilen NaCl (0,5 % bez. auf Feststoff) in 967 Teilen Wasser hinzu. Man erhält eine bei Raumtemperatur dünnflüssige, ca. 20%ige Emulsion, die als Leimungsmittel verwendet wird.

Beispiel 315 Leimungsmittel B

201 Teile basisches Amid nach Beispiel 2 werden bei 120°C mit 3,7 Teilen Epichlorhydrin 30 Min. lang verrührt. Dann werden 1252 Teile auf ca. 95°C vorerhitztes Wasser hinzugesetzt, dann 32,3 Teile Epichlorhydrin. Man rührt 1,5 h bei schwachem Rückfluß, wobei eine dickflüssige Emulsion entsteht, die einen Feststoffgehalt von 16 % aufweist und auf ca. 30°C abgekühlt wird. Zur Herstellung einer dünnflüssigen Einstellung wird jetzt mit einer Lösung von 2,3 Teilen NaCl in 92 Teilen Wasser auf 15 % Feststoffgehalt verdünnt. Die Emulsion kann als Leimungsmittel eingesetzt werden.

Beispiel 4Leimungsmittel C

- 201,6 Teile basisches Amid nach Beispiel 2 werden bei 120°C mit 3,7 Teilen Epichlorhydrin 30 Min. verrührt.
- .5 Dann setzt man 70 Teile Wasser und anschließend 32,3 Teile Epichlorhydrin hinzu und rührt bei 100 - 120°C 1 h. Anschließend setzt man 1182 Teile auf ca. 95°C vorerhitztes Wasser hinzu und rührt die gebildete Emulsion ca. 1 h unter schwachem Rückfluß. Man kühlt auf ca. 40°C ab
- 10 und versetzt die breiige Emulsion mit einer Lösung von 1,2 Teilen NaCl in 92 Teilen Wasser, wobei eine dünnflüssige ca. 15%ige Leimungsmittelzubereitung entsteht.

- Als Beurteilungskriterium für die Leimungsmittel wird die sogenannte Tinten-Schwimmprobe benutzt: Man legt
- 15 einen mit dem zu testenden Mittel ausgerüsteten Papierstreifen auf die Oberfläche einer mit Normtinte gemäß DIN 53 126 gefüllten Schale und prüft die Zeit, die vergeht, bis die Tinte auf die dem Betrachter zugekehrte Seite des aufgelegten Papiers durchschlägt. Dieser Test
- 20 liefert bei standardisierter Durchführung eine sehr gute Beurteilungsmöglichkeit für verschiedene Leimungsmittel.

- Die erfindungsgemäßen Leimungsmittel sind gegenüber den Reaktivleimungsmitteln des Standes der Technik nahezu unbegrenzt in wässriger Zubereitung lagerstabil und somit
- 25 technisch vorteilhaft. Der Vergleich mit Harzleim (Leimungsmittel 1) zeigt als weiteren technischen Vorteil der erfindungsgemäßen Leimungsmittel deren gute Wirksamkeit. Ein

noch wesentlicherer Vorteil ergibt sich daraus, daß die Leimungsmittel auf alaunfreien und kreidehaltigen und gegebenenfalls Aufheller enthaltenden Papieren, auf denen Harzleim nur wenig wirksam ist, ihre gute Wirksamkeit entfalten. Die erfindungsgemäßen Leimungsmittel werden daher auch beispielhaft auf alaunfreiem, kreidehaltigen Papier geprüft.

In 200 ml Leitungswasser werden 5 g einer Mischung aus 50 g Fichten-Sulfitzellstoff, 50 g Buchen-Sulfatzellstoff und 25 g Kreide aufgeschlämmt. Dann werden x % des Leimungsmittels (Feststoff bezogen auf Zellstoff plus Füllstoff) hinzugeführt. Dann wird ohne Zusatz eines Fixiermittels mit Wasser auf ca. 1 Liter aufgefüllt und auf einem Blattbildner das Papierblatt hergestellt. Dieses wird abgesaugt, abgepresst und auf einem Trockenzylinder bei 100°C 5 Min. getrocknet. Aus dem Blatt werden für die Tintenschwimmprobe Streifen (2 cm x 6 cm) geschnitten und ausgeprüft.

Es wurden folgende tabellarisch aufgeführten Tintenschwimmzeiten gefunden. Als Vergleich diente ein alaunhaltiges, mit handelsüblichem Harzleim geleimtes Prüfungspapier.

Tabelle 1

<u>Beispiel Nr.</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>
Vergleich	xx	xx	xx	oo			
Leimungsmittel 1		1	1	2	A	B	C
Einsatzmenge(%)	1	0,5	0,3	0,65	0,40	0,50	0,40
Zeit (Min.)	20	9	2	15	15	15	15

Die Ergebnisse der Tintenschwimmprobe zeigen die deutlich bessere Leimungswirkung der erfindungsgemäßen Leimungsmittel auf kreidehaltigem Papier.

5 Beispiel 12

Die Prüfung erfolgt wie in Beispiel 11, das Papier enthält jedoch Kaolin anstelle von Kreide. Man mißt eine Tintenschwimmzeit von 10 Minuten.

Beispiel 13

- 10 Die Prüfung erfolgt wie in Beispiel 9. Das Papier enthält jedoch Talkum anstelle von Kreide. Man mißt eine Tintenschwimmzeit von 12 Minuten.

Beispiel 14

Die Prüfung erfolgt wie in Beispiel 10. Das Papier enthält jedoch Holzschliff anstelle von Buchen-Sulfatzellstoff. Man mißt eine Tintenschwimmzeit von 11 Min.

5 Beispiel 15 (Vergleichsbeispiel)

Man stellt ein basisches Amid gemäß Beispiel 2 her, bei dessen Synthese jedoch das Molverhältnis Stearinsäure zu Amin jetzt bei 3:1 liegt.

- Die Verarbeitung dieses Amides analog der Herstellung von
- 10 Leimungsmittel A,B oder C führt zu Emulsionen, die bei Einsatzmengen gemäß Beispiel 5-11 von weniger als 1 % Tintenschwimmzeiten unter 2 Min. erbringen und als ungeeignet anzusehen sind.

Beispiel 16

- 15 Eine Mischung von 710 Teilen Stearinsäure und 189 Teilen Tetraethylenpentamin (Molverh. ca. 2,5:1) wird analog Beispiel 2 zum Amid umgesetzt. Die Säurezahl beträgt 3,8, das Schmelzintervall 65-66°C.

Leimungsmittel D

- 20 240 Teile des Amids werden bei ca. 100°C mit 120 Teilen Wasser und 65 Teilen Epichlorhydrin (ca. 1 Mol/Aminogruppe) 1 h gerührt. Dann setzt man 593 Teile Wasser hinzu und rührt eine weitere Stunde bei schwachem Rückfluß. Dann setzt man 305 Teile Wasser hinzu und läßt unter Rühren

auf ca. 45°C abkühlen. Zur Herstellung einer dünnflüssigen Emulsion wird dann mit einer Lösung von 1,5 Teilen NaCl in 203 Teilen Wasser auf einen Feststoffgehalt von ca. 18 % verdünnt. Diese Emulsion wird als 5 Leimungsmittel eingesetzt.

Eine gemäß Beispiel 9-11 durchgeführte Leimungsprüfung ergibt bei 0,45 % Einsatzmenge eine Tintenschwimmzeit von 16 Min.

Die folgenden Beispiele werden nunmehr mit technischen Aminen durchgeführt:

Amin: techn. Triethylentetramin:

	linearer Anteil (Gew.-%)	verzweigter Anteil (Gew.-%)	Piperazin- Anteil (Gew.-%)	sonstige Anteile
E	46,6	24,2	26,0	Rest
F	67,0	12,7	8,7	"
G	70,4	14,4	9,0	"
H	73,4	10,9	7,3	"

techn. Tetraethylenpentamin:

	linearer Anteil (Gew.-%)	verzweigter Anteil (Gew.-%)	Piperazin- Anteil (Gew.-%)	sonstige Anteile
I	45,9	16,2	32,2	Rest

techn. Diethylentriamin:

K	97,2	-	1,7	"
---	------	---	-----	---

Beispiel 17

Aus diesen Aminen E - K wird gemäß Beispiel 2 mit gleicher Rezeptur das basische Amid hergestellt.

Die Weiterverarbeitung der Amide, deren Säurezahlen
5 sämtlich unter 5 liegen, geschieht in folgender Weise:

201,6 Teile Amid werden bei 120°C geschmolzen, dann unter Abkühlung auf 80°C mit 1252 Teilen heißem Wasser verrührt. Die gebildete Suspension wird bei 80°C mit 36 Teilen Epichlorhydrin versetzt und dann 2 h bei 80°C gerührt,
10 wobei sich eine feinteilige Suspension bildet.

Dann wird die Temperatur auf ca. 40°C gesenkt und das breiige Material unter gutem Rühren mit einer Lösung von 1,15 Teilen NaCl in 92 Teilen Wasser versetzt. Es bildet sich eine dünnflüssige feinteilige Suspension, die einen
15 Feststoffgehalt von ca. 15 % hat und als Leimungsmittel E - K verwendbar ist.

Es wurden folgende tabellarisch aufgeführten Tintenschwimmzeiten gefunden. Als Vergleich diente ein alaunhaltiges, mit handelsüblichem Harzleim (Leimungsmittel 1)
20 geleeimtes Prüfpapier.

Tabelle 2

Beispiel Nr.	18	19	20	21	22	23	24	25
Vergleich	xx	xx	xx					
Leimungsmittel	1	1	1	E	F	G	H	I
Einsatzmenge (%)	1	0,5	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Zeit (Min.)	20	9	2	15	16	18	18	15

Die Ergebnisse der Tintenschwimmprobe zeigen deutlich die gute Leimungswirkung der erfindungsgemäßen mit
5 technischen Amingemischen hergestellten Leimungsmittel auf kreidehaltigem Papier.

Beispiel 26

Die Prüfung erfolgt wie in Beispiel 24, das Papier enthält jedoch Kaolin anstelle von Kreide. Man mißt
10 eine Tintenschwimmzeit von 12 Minuten.

Beispiel 27

Die Prüfung erfolgt wie in Beispiel 23. Das Papier enthält jedoch Talkum anstelle von Kreide. Man mißt eine Tintenschwimmzeit von 12 Minuten.

Beispiel 28

Die Prüfung erfolgt wie in Beispiel 24. Das Papier enthält jedoch Holzschliff anstelle von Buchen-Sulfatzellstoff. Man mißt eine Tintenschwimmzeit von 11 Minuten.

5 Beispiel 29

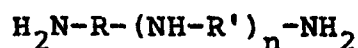
994 Teile Stearinsäure (3,5 Mol) werden mit 206 Teilen technischem Diethylentriamin (ca. 2 Mol) unter Rühren und Abdestillieren des Reaktionswassers unter N_2 6 h bei $200^{\circ}C$ umgesetzt. Man erhält ca. 1115 Teile Amid,
10 Schmelzpunkt $87-98^{\circ}C$, Säurezahl 1,5.

201,6 Teile des basischen Amids werden auf $120^{\circ}C$ gebracht, dann setzt man 1250 Teile $80^{\circ}C$ warmes Wasser hinzu und rührt 30 Minuten bei $80^{\circ}C$. Nach Zusatz von 36 Teilen Epichlorhydrin wird 2 h bei $80^{\circ}C$ quaterniert
15 und dann nach Abkühlung auf $35^{\circ}C$ mit einer Lösung von 1,15 Teilen NaCl in 92 Teilen Wasser versetzt. Die entstandene dünnflüssige Emulsion ist anschließend als
Leimungsmittel einsetzbar.

Die Leimungsprüfung wird analog Beispiel 21 - 25 durch-
20 geführt und ergibt eine Tintenschwimmzeit von 18,5 Minuten.

Patentansprüche

- 1) Papierleimungsmittel, bestehend aus einer wäßrigen Zubereitung quaternierter basischer Fettsäureamide, dadurch gekennzeichnet, daß man durchschnittlich
5 di-basische Amide von Fettsäuren mit Schmelzpunkten über 30°C und Aminen der allgemeinen Formel



und/oder deren technischen Gemischen verwendet, wobei

- 10 R und R' gleich oder verschieden sind und einen Alkylrest mit 2 oder 3 C-Atomen bedeuten, und
n einen Wert von 1 - 6 hat,
und die technischen Amine in Mengen von bis zu 80 Gew.-%
15 Begleitstoffe enthalten können, die im wesentlichen aus cyclischen und/oder verzweigten Aminen bestehen, die etwa den gleichen technischen Siedebereich besitzen, die Amide mit 0,5 - 1 Äquivalent Epichlorhydrin (bezogen auf Aminogruppen im basischen Amid) in Gegenwart von Wasser quaterniert und dann gegebenenfalls
20 mit weiterem Wasser auf eine gewünschte Feststoffkonzentration verdünnt.

- 2) Papierleimungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man der wäßrigen Leimungsmittelzubereitung 0,05 - 1 Gew.-% (bezogen auf Feststoff) eines Elektrolyten zusetzt.
- 5 3) Leimungsmittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Fettsäure Stearinsäure oder Stearinsäure enthaltende Gemische mit Schmelzpunkten über 30°C verwendet.
- 10 4) Leimungsmittel nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Amin Polyethylenpolyamine verwendet.
- 15 5) Leimungsmittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Amin technische Polyethylenpolyamingemische verwendet, die neben den linearen Hauptkomponenten auch verzweigte und/oder cyclische Amine enthalten.
- 6) Leimungsmittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Amin technisches Triethylentetraamin verwendet.
- 20 7) Leimungsmittel nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Elektrolyten Natriumchlorid verwendet.
- 8) Geleimtes und gegebenenfalls Aufheller enthaltendes Papier, behandelt mit einem Leimungsmittel gemäß Anspruch 1 bis 7.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0008761

Nummer der Anmeldung

EP 79 10 3153

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	DE - B - 1 012 165 (AMERICAN CYANA MID) * Insgesamt *	1,3,4, 6,8	D 21 H 3/12 C 07 C 103/00
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			D 21 H 3/12
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: mchtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument S: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 04-12-1979	Prüfer NESTBY