

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 83100331.4

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: D 21 H 3/02

22 Anmeldetag: 15.01.83

30 Priorität: 30.01.82 DE 3203189

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
10.08.83 Patentblatt 83/32

64 Benannte Vertragsstaaten:  
AT DE FR GB IT

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

72 Erfinder: Schröer, Wolf-Dieter, Dr.  
Körnerstrasse 5  
D-5090 Leverkusen 1(DE)

72 Erfinder: Probst, Joachim, Dr.  
Humperdinckstrasse 42  
D-5090 Leverkusen 1(DE)

72 Erfinder: Kolb, Günter, Dr.  
Heinrich-von-Kleist-Strasse 7  
D-5090 Leverkusen 1(DE)

72 Erfinder: Beck, Ulrich, Dr.  
Weiherstrasse 17  
D-5303 Bornheim 3(DE)

72 Erfinder: Mummenhoff, Peter, Dr.  
Silesiusstrasse 76  
D-5000 Köln 80(DE)

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

54 Leimungsmittel und seine Verwendung.

57 Ein Leimungsmittel, das auf 10 Gew. -Teile hydrophober, zellulosereaktiver Leimungsstoffe 1 bis 60 Gew. -Teile eines Fixier- und Leimungsbeschleunigungsmittels sowie 0 bis 80 Gew. -Teile üblicher Hilfsmittel enthält, wobei das Fixier- und Leimungsbeschleunigungsmittel ein aus linearen oder verzweigten Kohlenstoffketten aufgebautes Polymer ist, an das primäre, sekundäre oder tertiäre Amino- und/oder quartäre Ammoniumgruppen direkt oder über Seitenketten gebunden sind, zeigt eine durchgreifende und schnelle Leimungswirkung, insbesondere in der Masseleimung von Papier.

**EP 0 085 330 A1**

0085330

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
Zentralbereich  
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk  
Jo/bc/c

### Leimungsmittel und seine Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Leimungsmittel auf der Basis eines hydrophoben, zellulosereaktiven Leimstoffes in Kombination mit einem Fixier- und Leimungsbeschleunigungsmittel und seine Verwendung zur Herstellung geleimter Papiere.

Die Leimung von Papier mit hydrophoben, zellulosereaktiven Leimungsmitteln ist bekannt. Die DE-PS 1 148 130 beschreibt wäßrige Emulsionen, die Ketendimere zusammen mit aminmodifizierter Stärke enthalten. Die DE-OS 2 951 507  
10 offenbart Emulsionen, die aus einem Ketendimeren, einem anionischen Dispergiermittel und einem kationischen Harz, das als Reaktionsprodukt aus Epichlorhydrin und einem Polyaminopolyamid oder Kondensat von Cyanamid oder Dicyanamid mit Polyalkylenpolyaminen erhalten wird, und Wasser  
15 bestehen. In der DE-OS 2 710 061 wird beschrieben, daß die Kombination der genannten Polykondensate mit Ketendimeremulsionen die Ausbildung der Leimungswirkung außerhalb der Papiermaschine verbessern. Die DE-OS 2 710 060  
20 offenbart die leimungsbeschleunigende Wirkung von Umsetzungsprodukten aus polymeren Diallylamin und Epichlorhydrin, die sich jedoch nur in großer Verdünnung mit der Ketendimeremulsion kombinieren lassen. In der

DE-OS 2 514 128 werden Emulsionen beschrieben, die die Kombination von Ketendimeren und Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylcaprolactam enthalten, jedoch auch die Mitverwendung eines Fixiermittels erfordern.

5 Neben den hydrophoben zellulosereaktiven Leimungsmitteln auf Basis von Ketendimeren sind auch hydrophobe zellulose-reaktive Leimungsmittel auf der Basis von Anhydriden, beispielsweise in US-PS 3 582 464, DE-OS 2 710 061,  
2 947 174 und 2 804 202 sowie in US-PS 3 244 767 und auf  
10 der Basis von Isocyanaten (beispielsweise DE-OS 2 710 061) beschrieben.

Ein gravierender Nachteil der hydrophoben zellulosereaktiven Leimungsmittel besteht darin, daß zusätzlich ein Fixier- und ein Leimungsbeschleunigungsmittel eingesetzt  
15 werden müssen, um eine brauchbare Leimungswirkung zu erzielen. Ein weiterer Nachteil, insbesondere der Leimung mit Ketendimeremulsion, besteht darin, daß die vollständige Leimungswirkung sich nicht in der Trockenstufe der Papiermaschine entwickelt und sich außerhalb der Papiermaschine  
20 auch nur sehr langsam entfaltet.

Die bisher vorgeschlagenen Zusätze zu hydrophoben zellulose-reaktiven Leimungsmitteln haben diese Nachteile nicht in ausreichendem Maße beseitigen können.

Aufgabe der Erfindung war daher die Herstellung von Leimungsmitteln auf der Basis von hydrophoben zellulosereaktiven Leimungsstoffen, die durch Einsatz neuer Fixier-

mittel eine verbesserte und schnellere Leimung zeigen.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß als Fixier- und Leimungsbeschleunigungsmittel ein aus linearen oder verzweigten Kohlenstoffketten aufgebautes Polymer, an das primäre, sekundäre oder tertiäre Amino- und/oder quartäre Ammoniumgruppen direkt oder über Seitenketten gebunden sind, verwendet wird.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Leimungsmittel auf Basis hydrophober, zellulosereaktiver Leimungsstoffe, Fixiermittel und gegebenenfalls weiteren Hilfsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß auf 10 Gew.-Teile hydrophober, zellulosereaktiver Leimungsstoffe 1 bis 60 Gew.-Teile eines Fixier- und Leimungsbeschleunigungsmittels sowie 0 bis 80 Gew.-Teile üblicher Hilfsmittel eingesetzt werden, wobei das Fixier- und Leimungsbeschleunigungsmittel ein aus linearen oder verzweigten Kohlenstoffketten aufgebautes Polymer ist, an das primäre, sekundäre oder tertiäre Amino- und/oder quartäre Ammoniumgruppen direkt oder über Seitenketten gebunden sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der vorstehend genannten Leimungsmittel zum Leimen von Papier, insbesondere zur Masseleimung von Papier.

Hydrophobe, cellulosereaktive Leimungsmittel sind an sich bekannt. Es handelt sich um Anhydride, Isocyanate und Ester, wobei insbesondere die Ketendimeren gebräuchlich sind.

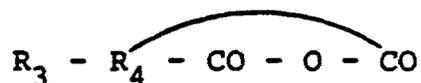
Als hydrophobe Reste, die die reaktiven Gruppen tragen kommen Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- und Alkylarylgruppen in Frage.

5 Gebräuchliche Anhydride umfassen Kolophoniumanhydrid (US-PS 3 582 464), Anhydride der Struktur



worin  $R_1$  und  $R_2$  geradkettige oder verzweigte Alkyl-, Aralkyl- oder Alkylarylreste mit mehr als etwa 14 Kohlenstoffatomen sind, und Anhydride der Struktur

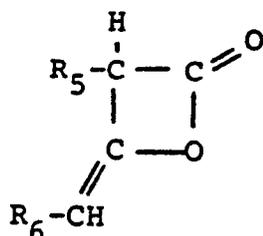
10



worin  $R_4$  ein Dimethylen- oder Trimethylenrest und  $R_3$  ein Rest aus der Gruppe Alkyl-, Alkenyl, Aralkyl- oder Aralkenylrest mit mehr als 7 Kohlenstoffatomen ist, z.B. substituierte cyclische Dicarbonsäureanhydride wie Bernstein- und Glutarsäureanhydride (DE-OS 2 710 061) und Oligomere aus Maleinsäureanhydrid und polymersierbaren Olefinen. (DE-OS 2 947 174 und 2 804 202, US-PS 3 244 767).

20 Übliche Isocyanate (DE-OS 2 710 061) sind z.B. solche, die Kohlenwasserstoffreste mit wenigstens 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 14 bis 36 Kohlenstoffatomen enthalten, wie Kolophoniumisocyanat, Hexadecylisocyanat, Oktadecylisocyanat, 6-Phenyldecylisocyanat (DE-OS 2 710 061).

Zu den Estern zählen die Ketendimeren der Formel



in der  $\text{R}_5$  und  $\text{R}_6$  Kohlenwasserstoffreste mit 8 - 30 Kohlenstoffatomen sind, die auch ungesättigte und/oder cyclische Kohlenwasserstoffgruppen enthalten können, z.B. gesättigte oder ungesättigte Alkyl-, Aralkyl-, Alkylaryl- oder Alkylcycloalkylgruppen. Technisch interessante Ketendimere werden aus Fettsäuren mit 12 bis 22, insbesondere 14 bis 20 Kohlenstoffatomen erhalten. Besonders geeignet sind technische Fettsäuregemische, wie technische Stearinsäure, die als Hauptkomponenten Stearin- und Palmitinsäure enthalten und Fettsäuregemische, die natürlich vorkommenden Fetten entstammen, z.B. Kokosnußöl, Babassuöl, Palmkernöl, Palmöl, Olivenöl, Erdnußöl, Rapsöl, Rindertalg, Schmalz und Walfett. Die Herstellung der Ketendimeren aus den Fettsäuren erfolgt über die daraus erzeugten Fettsäurechloride, aus denen durch Chlorwasserstoffabspaltung mit tertiären Aminen die Ketendimeren erhalten werden können.

Die neuen Fixier- und Leimbeschleunigungsmittel werden hergestellt, indem man Aminogruppen und/oder Ammoniumgruppen enthaltenden Vinylverbindungen für sich oder in Kombination mit anderen Vinylverbindungen homo-, co- oder

pfropfpolymerisiert oder indem man in Homo-, Co- und  
Pfropfpolymerisate Aminogruppen einführt, beispielsweise  
durch Umsetzung von Homo-, Co- oder Pfropfpolymeren, die  
reaktive Gruppen enthalten, mit Diaminen, deren eine  
5 Aminogruppe eine primäre oder sekundäre Aminogruppe ist,  
oder indem man Amidgruppen enthaltende Homo-, Co- oder  
Pfropfpolymeren in an sich bekannter Weise aminoformyliert  
oder indem man aus Homo-, Co- oder Pfropfpolymeren, die  
mit Schutzgruppen versehene Aminogruppen enthalten, die  
10 Schutzgruppen abspaltet oder indem man Homo-, Co- oder  
Pfropfpolymeren mit tertiären Aminogruppen in an sich be-  
kannter Weise quaterniert.

Aminogruppen enthaltende Monomere sind beispielsweise N,N-  
Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate und N,N-Dialkylaminoalkyl  
15 (meth)acrylamide wie N,N-Dimethylaminoethylacrylat, N,N-  
Dimethylaminoethylmethacrylat, N,N-Diethylaminoethylacry-  
lat, N,N-Diethylaminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylamino-  
ethylacrylamid, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylamid, N,N-  
Diethylaminoethylacrylamid und N,N-Diethylaminoethylmeth-  
20 acrylamid, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, N-Vinylimidazol  
und methylsubstituierte N-Vinylimidazole sowie N,N-disub-  
stituierte Vinylbenzylamine und  $\beta$ -Dialkylaminoethylsty-  
role. Bevorzugt sind N,N-Dimethylaminoethylacrylat, N,N-  
Dimethylaminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethyl-  
25 acrylamid, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylamid. Besonders  
geeignet sind die beiden erstgenannten Acrylate.

Ammoniumgruppen einführende Monomere können durch Umset-  
zung der vorstehend genannten Aminogruppen enthaltenden  
Monomeren mit gebräuchlichen Quaternierungsmitteln erhal-  
30 ten werden. Es seien beispielsweise Trimethylammonium-

ethyl(meth)acrylat, Trimethylammoniumethyl(meth)acrylamid und N,N-Dimethyl-N-(2,3-epoxypropyl)-ammoniumethyl(methacrylamid), N,N-Dimethyl-N-(2,3-epoxypropyl)-ammoniumethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethyl-N-(3-chlor-2-hydroxypropyl)ethylammonium(meth)acrylamid, N,N-Dimethyl-N-(3-chlor-2-hydroxypropyl)ethylammonium(meth)acrylat genannt.

Als reaktive Gruppen, die in einer Sekundärreaktion ganz oder teilweise in an sich bekannter Weise mit Diaminen umgesetzt werden können, seien Anhydrid-, Ester-, Amid-, Nitrid- und Halogenalkylgruppen genannt. Sie können mit Hilfe von Monomeren wie Maleinsäureanhydrid, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Acrylsäureanhydrid, Chlorethylvinylether, p-Chlormethylstyrol eingeführt werden.

Für die Umsetzungen mit den reaktiven Gruppen geeignete Diamine sind beispielsweise N,N-Dimethylaminopropylamin, N,N-Dimethylaminoethylamin, N,N-Diethylaminopropylamin, N,N-Diethylaminoethylamin, N-(Aminoethyl)piperazin und N-(Aminopropyl)-piperazin.

Monomere, die geschützte Aminogruppen enthalten, aus denen die Aminogruppen erst nach der Polymerisation ganz oder teilweise in an sich bekannter Weise freigesetzt werden, sind Vinylamide wie N-Vinylformamid, N-Methyl-N-vinylformamid, N-Vinylacetamid und N-Methyl-N-vinylacetamid, Vinylimide, z.B. N-Vinylsuccinimid und N-Vinylphthalimid, N-Vinylcarbamidsäureestern, z.B. O-tert.-Butyl-N-vinylcarbonat und O-Methyl-N-vinylcarbammat.

Monomere, die mit den vorstehend genannten, Aminogruppen einführenden, Monomeren co- oder pfropfpolymerisiert werden können, sind solche, die zu hydrophoben Fragmenten in Co- oder Pfropfpolymeren führen, z.B. Olefine wie Ethylen, Propylen, Isobutylen und Diisobutylen, Diene wie Butadien und Isopren, Vinylverbindungen wie Styrol, p-, m- bzw. o-Methylstyrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und p-, m- bzw. o-Chlorstyrol, Vinylether, Vinylester wie Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, (Meth)acrylate wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, Acrylnitril und Methacrylnitril.

Die Copolymerisation kann in Substanz oder bevorzugt in Lösung erfolgen und sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich oder im Monomerzulaufverfahren durchgeführt werden. Besonders bevorzugt sind kontinuierliche und Monomerzulaufverfahren.

Bei letzteren wird das Lösungsmittel vorgelegt, auf die Polymerisationstemperatur eingestellt und das Monomergemisch gleichzeitig mit dem Initiator in das Lösungsmittel eingetroppt. Nach einiger Zeit wird nachaktiviert und die Reaktion bis zu einem Umsatz von ca. 99,0 bis 99,9 % vervollständigt.

Die Polymerisationstemperaturen können zwischen 50 und 150°C liegen, bevorzugt zwischen 60 und 100°C. Sie richten sich selbstverständlich nach der Art des verwendeten Initiators und dessen Halbwertzeit.

Als Initiatoren kommen die bei Polymerisationen üblichen Radikale liefernden Verbindungen in Frage, z.B. Azoverbindungen wie Azoisobutyronitril oder Peroxide wie t-Butylperpivalat, t-Butylper-2-ethylhexanoat, Benzoylperoxid, t-Butylperbenzoat, Di-t-butylperoxid und Cumolhydroperoxid. Sie werden in Mengen von 0,1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das anfängliche Monomergemisch eingesetzt. Bevorzugt sind Mengen von 0,5 bis 4 Gew.-%.

Als Reaktionsmedium für die Polymerisation in Lösung kommen Wasser oder mit Wasser mischbare und nicht mischbare organische Lösungsmittel in Betracht. Hierzu sind Alkohole wie Ethanol, Isopropanol, Ketone wie Aceton, Ethylmethylketon, Methylisobutylketon, Ester wie Methylglykolacetat sowie Dioxan, N-Dimethylformamid und Aromaten wie Benzol, Toluol und Xylol geeignet.

Um möglichst wenig Lösungsmittel in die endgültige wäßrige Lösung einzubringen, empfiehlt sich eine Polymerisation in hoher Lösungskonzentration von ca. 50 bis 90 Gew.-% des Endpolymeren. Im Anschluß an die Polymerisation kann eine Quaternierung der N,N-Dialkylaminogruppen, vorteilhaft in dem schon zur Polymerisation verwendeten Lösungsmittel, durchgeführt werden.

Geeignete Quaternierungsmittel sind beispielsweise Alkyl- und Aralkylhalogenide wie Methylchlorid, Methylbromid, Butylbromid und Benzylchlorid, weitere Halogenverbindungen wie Propargylchlorid, Allylchlorid und Chloressigsäure-

ethylester, Epihalogenhydrine wie Epichlorhydrin, Epibromhydrin, geeignete Ester wie Dimethylsulfat und p-Toluolsulfonsäuremethylester und Epoxide wie Ethylenoxid und Propylenoxid.

- 5 Es ist auch möglich, Mischungen dieser Quaternierungsmittel einzusetzen. Bevorzugt sind Epihalogenhydrine, insbesondere Epichlorhydrin.

10 Die Quaternierungsmittel werden den Polymerisatlösungen in solchen Mengen zugesetzt, daß auf ein Moläquivalent Aminogruppe 0,1 bis 2,0 Mol Quaternierungsmittel entfallen. Bevorzugt sind Molverhältnisse von 1:0,2 bis 1:1,2 (Aminogruppe : Quaternierungsmittel). Die Quaternierungen erfolgen zwischen 25 und 160°C, bevorzugt bei 40 bis 80°C. Die Reaktionszeiten liegen zwischen 0,5 und 10 Stunden.

- 15 Um wasserlösliche kationische Polymerisate zu erhalten, werden noch wasserlösliche organische oder anorganische Säuren zugesetzt, die die nicht quaternierten freien Aminogruppen protonieren. Als Säuren kommen in Betracht: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure, Salz-
- 20 säure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure. Besonders bevorzugt sind Ameisensäure, Essigsäure und Salzsäure. Die Säuren werden in Mengen von 50 bis 500 Molprozent, bezogen auf die im Polymerisat gebundenen tertiären Aminogruppen, zugegeben. Bevorzugt sind 100
- 25 bis 300 Molprozent Säure. Im Falle des Epichlorhydrins als Quaternierungsmittel unterbricht man durch diese Säurezugabe gleichzeitig Polyadditionen und daraus folgende Gelierungsreaktionen.

- Als Lösungsmittel für die Polykationen dient im allgemeinen Wasser. Nach Auflösen der Polymeren hierin liegen etwa 10 bis 30 Gew.-%ige, bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%ige Lösungen vor. Die darin noch enthaltenen organischen Lösungsmittel sollten destillativ entfernt werden, wenn sie mit dem Reaktivleimungsmittel reagieren bzw. wenn sie mit Wasser keine homogenen Mischungen bilden. Hierunter fallen insbesondere Alkohole sowie Aromaten und längerkettige Ketone.
- 10 Bevorzugt werden solche Homo-, Co- und Pfropfpolymeren, die aus hydrophoben und hydrophilen Monomerbausteinen aufgebaut sind, wobei das Verhältnis von hydrophoben zu hydrophilen Monomerbausteinen so gewählt wird, daß in Wasser emulgierbare oder in Wasser lösliche Polymere erhalten werden.
- 15 Bevorzugt sind als Fixier- und Leimungsbeschleunigungsmittel insbesondere Copolymeren aus N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylaten und/oder -amiden und/oder Alkyl(meth)acrylaten, Styrol, Isobutylen, Diisobutylen, Vinylacetat und/oder Acrylnitril; ferner Umsetzungsprodukte von
- 20 Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und Styrol und/oder Diisobutylen mit einem Gemisch von 0 bis 50 Mol-% Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin und/oder Cyclohexylamin und 100 bis 50 Mol-% (bezogen auf die primäre Aminogruppe) N,N-Dimethylaminopropylamin und/oder N-
- 25 (Aminoethyl)piperazin und anschließende Quaternierung bis zu einem Quaternierungsgrad von 0 bis 100 %; schließlich die Produkte partieller Hydrolyse von Copolymeren aus

N-Vinylacetamid, N-Methyl-N-vinylacetamid oder O-Methyl-N-vinylcarbammat und Vinylacetat.

Besonders bevorzugte Fixier- und Leimungsbeschleunigungsmittel sind chemisch einheitlich, d.h. von möglichst geringer Heterogenität, aufgebaute statistische Terpolymerisate bestehend aus

- a) 8 - 20 Gew.-% N,N-Dimethylaminoethylacrylat und/oder N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat,
- b) 45 - 80 Gew.-% Styrol und
- 10 c) 8 - 35 Gew.-% Acrylnitril

wobei die Dimethylaminogruppen des Terpolymerisats protoniert, gegebenenfalls auch ganz oder teilweise quaterniert sind.

Die Bestimmung der Heterogenität der chemischen Zusammensetzung kann durch Probenentnahme während der Polymerisation und anschließender Bestimmung der Zusammensetzung durch Elementaranalyse, durch OH-Zahl-Bestimmung etc. erfolgen. Auch durch Fällungsfractionierung, z.B. mit dem Lösungsmittel/Fällungsmittel-System Aceton/Petrolether ist eine Charakterisierung der chemischen Heterogenität möglich. Die sowohl mittels der gemessenen Copolymerisationsparameter berechneten als auch die experimentell gefundenen Heterogenitätsparameter  $\rho_i$  liegen hierbei zwischen 0 und 0,06, vorzugsweise bei 0,01 bis 0,05. Hierbei sind die  $\rho_i$ -Parameter für jedes Comonomere im Copolymerisat definiert;  $\rho_i$  ist ein Maß für die Streuung und in der Literatur definiert (H.-G. Elias, Makromol. Chem. 104 (1967), S. 142).

Der Vorteil solcher Copolymeren ist eine sehr gute Wasserlöslichkeit auch bei sehr geringem Gehalt an basischen Comonomeren sowie eine ausgezeichnete Emulgatorwirkung.

5 Unter Hilfsmittel werden im Sinne der vorliegenden Erfindung beispielsweise Emulgatoren, Lösungsmittel, Verdicker, Biocide, z.B. Fungizide und Antischaummittel verstanden.

Die Emulsionen werden z.B. durch Dispergieren des hydrophoben cellulosereaktiven Leimstoffs, dem etwa 5 - 35 Gew.-% eines flüssigen Kohlenwasserstoffs, wie Toluol, Cyclohexan, Octan oder Kohlenwasserstoffgemische zugesetzt werden können, in Wasser bei Temperaturen von 30 bis 90°C hergestellt, wobei als Emulgatoren z.B. anionische Dispergiermittel aus der Gruppe der Kresol-Naphtholsulfonsäure-Formaldehyd- oder Phenol-Bisulfit-Harnstoff-Kondensate, nichtionische Emulgatoren, die man durch Anlagerung von Ethylenoxid an Hydroxylgruppen und längere Kohlenwasserstoffreste enthaltende Verbindungen, wie gesättigte und ungesättigte Alkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen oder alkylierte Phenole, Stärken und Kombinationen von zwei oder mehr der genannten Emulgatoren verwendet werden können. Bevorzugt ist die Kombination von anionischen Dispergiermitteln mit kationisch modifizierter Stärke. Die Mengen der Emulgatoren werden so bemessen, daß über lange Zeit stabile Emulsionen erhalten werden, und liegen im Erfahrungsbereich auf dem Fachgebiet. Die Stabilität der wäßrigen Emulsionen kann durch Einstellen auf einen sauren pH-Wert erheblich gesteigert werden. In der Regel wird mit Mineralsäure oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carbonsäuren ein pH-Wert von 2,0 bis 5,5 vorzugsweise 3,0 bis 4,5 eingestellt.

Zur Herstellung des neuen Leimungsmittels wird eine der vorstehend beschriebenen Emulsionen mit einer solchen Menge des Fixier- und Leimungsbeschleunigungsmittels intensiv vermischt, die ausreicht, um die Leimungswirkung des Leimstoffs zu steigern. Es wurde festgestellt, daß 0,1 bis 6 Gewichtsteile pro Gewichtsteil des hydrophoben cellulosereaktiven Leimstoffs in der Emulsion zu guten Ergebnissen führen; bevorzugt sind 0,25 bis 4 Gew.-Teile.

Es kann vorteilhaft sein, den Leimstoff direkt in einer wäßrigen Dispersion oder Lösung des Polymeren zu dispergieren und auf den Zusatz von Emulgatoren zu verzichten.

Die Emulsionen können zur Steigerung der Lagerstabilität Verdicker wie z.B. Stärkederivat, Cellulosederivat, Polycarbonsäuren und Polysulfonsäuren enthalten.

Die erfindungsgemäßen Leimungsmittel enthalten 2 bis 10 Gew.-% an hydrophobem Reaktivleimstoff (bezogen auf Gesamtleimungsmittel).

Völlig überraschend gegenüber dem Stand der Technik (Polykondensate) war die Erkenntnis, daß die Leimungswirkung des hydrophoben cellulosereaktiven Leimstoffs insbesondere von Ketendimeren, schon durch eine solche Zusatzmenge von wasserlöslichen kationischem Copolymerisat, die für sich genommen praktisch keinen Leimungseffekt beim Einsatz in der Papiermasse zeigt, erheblich gesteigert werden kann.

Es war auch nicht vorhersehbar, daß sich durch das zuge-  
setzte wasserlösliche kationische Copolymer schon bei  
Trockentemperaturen von 90°C eine fast vollständige Aus-  
bildung der Leimungswirkung erzielen läßt. Die Ausbildung  
5 der Leimungswirkung ist gegenüber Vergleichsprodukten ge-  
mäß DE-OS 2 951 507 deutlich verbessert.

Beispiel 1

Herstellung der kationischen Fixier- und Leimungsbeschleunigungsmittel (A-F)

In einem 2 l-Kolben mit Rührer, Rückflußkühler, Gasein-  
5 und -auslaß werden 50 g Isopropanol vorgelegt. Danach wird  
kräftig mit Stickstoff gespült und auf 80°C erwärmt. Bei  
dieser Temperatur werden die Mischungen I und die Lösungen  
II der Tabelle I innerhalb von 2 Stunden unter Luftaus-  
schluß zudosiert. Dann wird 2 Stunden nachgerührt und mit  
10 III nachaktiviert. Daraufhin wird 12 Stunden bei 80°C ge-  
rührt.

Nach der Polymerisation wird auf die in Tabelle I angege-  
benen Temperaturen abgekühlt und die dort angegebenen  
Mengen an Quaternierungsmitteln (IV) zudosiert. Es wird  
15 3 Stunden nachgerührt und danach mit den ebenfalls in Ta-  
belle I angegebenen Mengen an Essigsäure versetzt. Gleich-  
zeitig wird soviel entionisiertes Wasser zu dem Ansatz zu-  
gegeben, daß eine ca. 20 Gew.-%ige Lösung resultiert. Dann  
wird so lange gerührt, bis eine homogene wäßrige Lösung  
20 entstanden ist. Im Wasserstrahlvakuum werden 100 bis 150 g  
organisches Lösungsmittel und Wasser abdestilliert. Die  
Restgehalte an Aceton und Isopropanol liegen dann deutlich  
unter 0,5 Gew.-%. Danach wird die destillierte Menge durch  
entionisiertes Wasser ersetzt.

25 Die wäßrigen Lösungen besitzen die ebenfalls in Tabelle I  
verzeichneten Eigenschaften.

Herstellung der Fixier- und Leimungsbeschleunigungsmittel  
G und H

---

- 5 G) 123 g Copolymer aus gleichen molaren Anteilen Iso-  
butylen und Maleinsäureanhydrid werden in einem Auto-  
klaven mit 1 g Polyvinylalkohol und 90 g 3-Dimethyl-  
aminopropylamin unter Stickstoff 1 Stunde auf 90°C  
und dann 3 Stunden auf 100°C erhitzt. Nach dem  
Abkühlen wird der Feststoff abzentrifugiert, ge-  
waschen und getrocknet. Für die Emulsionsherstellung  
10 wird eine 10 %ige wäßrige Lösung des Polymeren mit  
pH 3 (Salzsäure) angefertigt.
- H) 60 g Copolymer aus 30 Mol-% O-Methyl-N-vinylcarbamate  
und 70 Mol-% Vinylacetat wurde in 300 g 5 %iger  
wäßriger Salzsäure 15 Stunden auf 80°C erhitzt.  
15 Die abgekühlte Lösung hatte einen Feststoffgehalt  
von 12,5 % und das Polymer eine Grenzviskositäts-  
zahl  $\eta = 1,70$  dl/g (0,9 % NaCl-Lösung).

L 6 A 21 287

Tabelle I

Beschleunigungsmittel	A	B	C	D	E	F
Polymerisationstemperatur [°C]	80	80	80	80	80	80
Quaternierungstemperatur [°C]	40	40	50	40	40	40
I. N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat [g]	27,3	33,8	28	28	28	28
Styrol [g]	78,4	87,1	89	89	89	89
Methylmethacrylat [g]	-	48,4	-	-	-	-
Acrylnitril [g]	-	-	23	23	23	23
n-Butylacrylat [g]	29,7	-	-	-	-	-
II. Azoisobutyronitril [g]	4	4,4	5	5	5	5
Aceton [g]	20	22	26	22	22	22
III. Azoisobutyronitril [g]	1	1	0,6	0,5	0,5	0,5
Aceton [g]	5	5	2,6	3	3	3
IV. Chloressigsäureethylester [g]	-	-	16,4	-	-	-
Epichlorhydrin [g]	16,1	19,9	-	-	5,5	11
V. Essigsäure [g]	20	25	20	20	20	20
Konzentration [Gew.-%]	19,6	23,1	20,7	19,0	20,0	22,2
Viskosität (bei 20°C) [mPa·s]	235	155	-	50	50	50
pH-Wert	3,9	3,9	3,0	4,0	4,0	4,2

1 1 1

Beispiel 2

Herstellung von Ketendimeremulsionen (Variante A)

Ein Gemisch aus 300 g kationischer Kartoffelstärke, 25 g Essigsäure und 4675 g Wasser wurde 1 Stunde bei 90 bis 5 95°C gerührt. Das Gemisch wurde auf 60°C abgekühlt, 600 g Ketendimer, aus einem Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure hergestellt, und 25 g anionisches Dispergiemittel (A) Phenol-Bisulfit-Harnstoff-Kondensat oder B) Kresol-Naphtholsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat) mit einem 10 Schnellrührer eingerührt und das Gemisch zweimal bei 200 bar Druck durch einen Knollenberg-Homogenisator geführt. Das homogenisierte Produkt wurde mit Wasser auf einen Ketendimergehalt von 7,7 Gew.-% verdünnt und auf 30°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde die Lösung des Fixier- 15 und Leimbeschleunigungsmittel zugesetzt und mit Wasser auf einen Ketendimergehalt von 6 Gew.-% verdünnt.

Tabelle 2

Le A 21 287

Emulsion	Polymerlösung aus Beispiel 1		Dispergiermittel	
	Festgehalt	Festgehalt	Festgehalt	Festgehalt
2a	A	4 ‰	A	0,2 ‰
b	B	4 ‰	A	0,2 ‰
c	C	4 ‰	A	0,2 ‰
d	D	4 ‰	A	0,2 ‰
e	E	4 ‰	A	0,2 ‰
f	F	4 ‰	A	0,2 ‰
g	F	1,8 ‰	A	0,2 ‰
h	F	0,9 ‰	A	0,2 ‰
i	F	0,5 ‰	A	0,2 ‰
j	-	0 ‰	A	0,2 ‰
k	F	4 ‰	A	0,2 ‰
l	G	2 ‰	A	0,2 ‰
m	H	2 ‰	A	0,2 ‰

Beispiel 3

Ketendimeremulsion (Variante B)

Wie in Beispiel 2 beschrieben, wurde eine 6 Gew.-%ige wäßrige Lösung kationischer Stärke hergestellt.

- 5 Jeweils a Teile der Stärkelösung, b Teile Dispergiermittel A, c Teile Essigsäure, d Teile der Polymerlösung F und e Teile Wasser wurden vermischt. In diese Mischung werden bei 60 - 65°C mit einem Schnell-Rührer f Teile eines geschmolzenen Ketendimeren, aus einem Gemisch von Palmitin-  
10 und Stearinsäure hergestellt, eingerührt und das Gemisch zweimal bei 200 bar Druck durch einen Knollenberg-Homogenisator geführt. Die homogenisierte Probe wurde mit Wasser auf einen Ketendimergehalt von 6 Gew.-% verdünnt und auf 30°C abgekühlt.

15 Tabelle 3

<u>Emulsion</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>
3a	-	10	-	400	400	60
b	300	7	5	60	100	60
c	400	7	5	60	-	60
d	300	7	5	-	100	60
e	400	-	5	60	-	60
f	400	-	5	200	-	60
g	-	- <sup>+</sup> )	5	900	-	60
h	-	- <sup>+</sup> )	5	250	-	60

<sup>+</sup>) 20 Teile Emulgator (aus Nonylphenol und 10 Einheiten Ethylenoxid)

Beispiel 4

Auf einem Laborblattbildner werden Papierblätter unter Verwendung der Leimungsmittlemulsionen aus Beispielen 2 und 3 hergestellt. Aus 100 Teilen Zellstoff (50 % Birkensulfat, 50 % Kiefersulfat) mit einem Mahlgrad von 30° SR und 25  
5 Teilen Kreide wurde in Wasser mit ca. 20° dH eine Pulpe mit einem Festgehalt von 0,5 % hergestellt. Bezogen auf das Pulpentrockengewicht wurden 1,4 % Emulsion zugesetzt. Die gebildeten Bögen wurden bis zu einem Festgehalt von  
10 30 - 35 % naßgepreßt und anschließend bei 90 - 93°C auf einem dampfbeheizten Trommeltrockner 4 Minuten getrocknet.

Die Papierblätter hatten ein Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup>. Ein Fixiermittel wurde nicht verwendet.

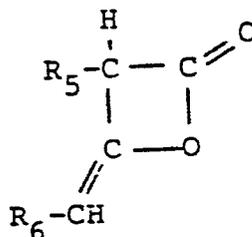
Zur Bestimmung des Leimungseffektes wurde der Cobb<sub>60</sub>-Wert  
15 (DIN 53 132) ermittelt. Einige Papier wurde zusätzlich 5 Minuten bei 120°C nacherhitzt oder 7 Tage bei 22°C gelagert.

Tabelle 4

Beispiel	Emulsion gemäß Beispiel	Cobb <sub>60</sub>
4a	2a	28
b	2b	31
c	2c	29
d	2d	30
e	2e	24
f	2f	22
g	2g	23
h	2h	26
i	2i	29
k	2j	38
l	3a	30
m	3b	21
n	3c	22
o	3d	75
p	3e	26
q	3f	28
r	3g	30
s	3h	31
t	2f	20 (5 Min. 120°C nacher- hitzt)
u	2f	22 (7 Ta- ge bei 20°C ge- lagert)
v	2l	25
w	2m	23

Patentansprüche

1. Leimungsmittel auf Basis hydrophober, zellulose-  
reaktiver Leimungsstoffe, Fixiermittel und gegebe-  
nenfalls weiteren Hilfsmitteln, dadurch gekenn-  
5 zeichnet, daß auf 10 Gew.-Teile hydrophober, zellu-  
losereaktiver Leimungsstoffe 1 bis 60 Gew.-Teile  
eines Fixier- und Leimungsbeschleunigungsmittels  
sowie 0 bis 80 Gew.-Teile üblicher Hilfsmittel  
10 eingesetzt werden, wobei das Fixier- und Leimungs-  
beschleunigungsmittel ein aus linearen oder ver-  
zweigten Kohlenstoffketten aufgebautes Polymer  
ist, an das primäre, sekundäre oder tertiäre Ami-  
no- und/oder quartäre Ammoniumgruppen direkt oder  
über Seitenketten gebunden sind.
- 15 2. Leimungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die reaktiven Gruppen der hydropho-  
ben zellulosereaktiven Leimungsstoffe Anhydrid-,  
Isocyanat- und Estergruppen, und die hydrophoben  
Gruppen Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Ar-  
20 alkyl- oder Arylgruppen sind.
3. Leimungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die hydrophoben, zellulosereaktiven  
Leimungsstoffe Ketendimere der Formel



sind, in der  $R_5$  und  $R_6$  Kohlenwasserstoffreste mit 8 - 30 Kohlenstoffatomen sind, die auch ungesättigte und/oder cyclische Kohlenwasserstoffgruppen enthalten können.

- 5 4. Leimungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Fixier- und Leimbeschleunigungsmittel Copolymere aus N,N-Dialkylaminoethylacrylat, N,N-Dialkylaminoethylmethacrylat, N,N-Dialkylaminoethylacrylamid und/oder N,N-Dialkylaminoethylmethacrylamid und Alkylacrylaten und/oder Alkylmethacrylaten und Styrol, Isobutylen, Diisobutylen, Vinylacetat und/oder Acrylnitril sind.
- 10
5. Leimungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fixier- und Leimungsbeschleunigungsmittel chemisch einheitlich aufgebaute, statistische Terpolymerisate aus
- 15
- a) 8 - 20 Gew.-% N,N-Dimethylaminoethylacrylat und/oder N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat,
- b) 45 - 80 Gew.-% Styrol und
- 20 c) 8 - 35 Gew.-% Acrylnitril

sind, wobei die Summe von a) bis c) stets 100 Gew.-% beträgt und die Dimethylaminogruppen des Terpolymerisats protoniert, gegebenenfalls auch ganz oder teilweise quarterniert sind.

6. Leimungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fixier- und Leimbeschleunigungsmittel durch Umsetzung von Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und Styrol und/oder Diisobutylene mit einem Gemisch von 0 - 50 Mol-% Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin und/oder Cyclohexylamin und 100 - 50 Mol-% (bezogen auf die primäre Aminogruppe) N,N-Dimethylaminopropylamin und/oder N-(Aminoethyl)piperazin und anschließende Quaternierung bis zu einem Quaternierungsgrad von 0 - 100 % erhalten werden.
7. Leimungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fixier- und Leimbeschleunigungsmittel durch partielle Hydrolyse von Copolymeren aus N-Vinylacetamid, N-Methyl-N-vinylacetamid oder O-Methyl-N-vinylcarbammat und Vinylacetat erhalten werden.
8. Leimungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine wäßrige Emulsion mit einem Gehalt an hydrophoben, zellulose reaktivem Leimstoff von 2 bis 10 Gew.-% (bezogen auf Gesamtleimungsmittel) ist.
9. Verwendung des Leimungsmittels gemäß Anspruch 1 zum Leimen von Papier.
10. Verwendung des Leimungsmittels gemäß Anspruch 1 zur Masseleimung von Papier.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>3</sup> )
X	US-A-3 666 512 (R.J. KULICK et al.) * Seiten 1,2; Beispiel 10 *	1,2,8-10	D 21 H 3/02
X	GB-A-1 504 853 (ALLIED COLLOIDS LTD.) * Insgesamt *	1-4,8-10	
D,X	DE-A-2 710 060 (HERCULES) * Insgesamt *	1-3,8-10	
X	DE-B-2 335 756 (KEMANORD A.B.) * Ansprüche 1,4; Spalte 3, Zeilen 24-36; Spalten 5-8 *	1-3,8-10	
X	US-A-3 046 186 (H.G. ARLT JR.) * Seite 1; Spalte 3, Zeile 71 - Spalte 4, Zeile 12; Beispiele 6,7,9 *	1-3,8-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>3</sup> ) D 21 H
X	US-A-2 961 366 (C.A. WEISGERBER) * Insgesamt *	1-3,8-10	
P,X	DE-A-3 105 903 (BASF) * Ansprüche 1,4,6; Seite 6, Zeilen 11-34; Seiten 8-10 *	1,2,4,8-10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28-04-1983	Prüfer NESTBY K.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			Seite 2
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>3</sup> )
P, X	DE-A-3 047 688 (BASF)  * Ansprüche 1,2,5; Seite 12, Zeile 31 - Seite 13, Zeile 2; Seiten 17-19 *  -----	1-4, 8-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>3</sup> )
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28-04-1983	Prüfer NESTBY K.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		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 & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPA Form 1503, 03/82