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

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 093 321**
A1

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **83103831.0**

(51) Int. Cl.³: **D 21 H 3/02**

(22) Anmeldetag: **20.04.83**

(30) Priorität: **03.05.82 DE 3216414**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.11.83 Patentblatt 83/45

(84) Benannte Vertragsstaaten:
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: **Beck, Ulrich, Dr.**
Weiherstrasse 17
D-5303 Bornheim 3(DE)

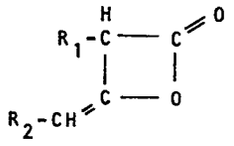
(72) Erfinder: **Mummenhoff, Peter, Dr.**
Silesiusstrasse 76
D-5000 Köln 80(DE)

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

(54) Leimungsmittel auf Basis von Ketendimeren.

(57) Wäßrige Leimungsmittel, insbesondere Papierleimungsmittel die

a) Ketendimere der Formel



(I)

in welcher die Substituenten R_1 und R_2 gleich oder verschieden sein können und für Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen,

b) aminmodifizierte Stärke,

c) hydrophobe Verbindung(en), die eine oder mehrere gegenüber OH Gruppen im pH-Bereich 2 bis 6 reaktive funktionelle Gruppen enthalten, und

d) gegebenenfalls weitere Hilfsmittel enthalten.

EP 0 093 321 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen Er-by-c

Leimungsmittel auf Basis von Ketendimeren

Die vorliegende Erfindung betrifft wäßrige Leimungsmittel auf der Basis von Ketendimeren, aminmodifizierter Stärke und gegebenenfalls weiteren Hilfsmitteln.

Ein gravierender Nachteil von Ketendimeremulsionen, wie sie in der Deutschen Patentschrift 1 148 130 beschrieben werden - sie enthalten Ketendimere und aminmodifizierte Stärke - besteht darin, daß zur Erreichung einer brauchbaren Leimungswirkung zusätzlich ein Fixiermittel eingesetzt werden muß. Ein weiterer Nachteil der Leimung mit Ketendimeremulsionen besteht darin, daß die vollständige Leimungswirkung sich nur dann in der Trockenstufe der Papiermaschine ausbildet, wenn mit großem Energieaufwand getrocknet wird.

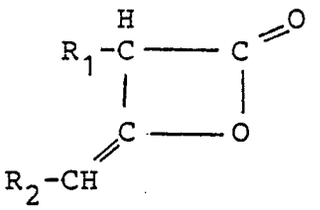
Aufgabe der Erfindung war daher die Herstellung von wirksameren und gegebenenfalls problemloser anwendbaren Leimungsmitteln auf der Basis von Ketendimeren.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß dem Ketendimer (I) vor dem Emulgieren eine geringe Menge hydrophober Ver-

bindungen zugesetzt wird, die eine gegenüber OH-Gruppen im pH-Bereich 2 bis 6 reaktive funktionelle Gruppe enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind wäßrige Leimungsmittel auf der Basis von

a) Ketendimeren der Formel



(I)

in welcher die Substituenten

R_1 und R_2 gleich oder verschieden sein können und für Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen,

b) aminmodifizierter Stärke

und

c) gegebenenfalls weiteren Hilfsmitteln,

dadurch gekennzeichnet, daß dem Ketendimer hydrophobe Verbindung(en) zugesetzt werden, die eine oder mehrere gegenüber OH-Gruppen im pH-Bereich 2 bis 6 reaktive

funktionelle Gruppen enthalten, wobei auf 1000 Gew.-Teile Ketendimer (I) vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Mol reaktive funktionelle Gruppen eingesetzt werden.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist das Verfahren zur Herstellung der Leimungsmittel-Präparationen, dadurch gekennzeichnet, daß man die hydrophobe Verbindung dem geschmolzemem Ketendimer zumischt und beide gemeinsam gegebenenfalls unter Zusatz von oberflächenaktiven Stoffen (wie z.B. Emulgatoren und Dispergatoren) und weiteren Hilfsmitteln in die wäßrige vorzugsweise 1-12 %ige Lösung einer aminmodifizierten Stärke gibt. Vorzugsweise werden wäßrige Dispersionen oder Emulsionen hergestellt.

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

Als Substituenten R_1 und R_2 der Formel (I) stehen gesättigte, ungesättigte und/oder cyclische Kohlenwasserstoffreste, z.B. Alkyl-, Alkenyl-, Aralkyl-, Alkylaryl- oder Alkylcycloalkylgruppen.

Technisch interessante Ketendimere werden aus Fettsäuren mit 12 bis 22, insbesondere mit 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.

Weitere bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Leimungsmittel einsetzbare Ketendimere sind z.B. Phenylketendimer, Benzylketendimer und Decylketendimer.

Als hydrophobe, gegenüber OH-Gruppen im pH-Bereich 2 bis 6 reaktive Gruppen enthaltende Verbindungen kommen solche in Betracht, die aus einem hydrophoben Molekülteil und einer oder mehreren funktionellen Gruppen aufgebaut sind.

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

Funktionelle Gruppen, die sich unter den genannten Bedingungen mit OH-Gruppen umsetzen lassen, sind Säurehalogenide, Säureanhydride, Imidsäurehalogenide, Isocyanate oder Carbamoylhalogenide, wobei Säurehalogenide, Carbonsäureanhydride und Isocyanate bevorzugt werden.

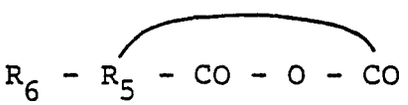
Als hydrophobe, gegenüber OH-Gruppen reaktive Verbindungen eignen sich auch solche Verbindungen, die selbst auch zur Leimung eingesetzt werden können. Die bei den erfindungsgemäßen Präparationen erzielte Leimungswirkung ist jedoch größer als die Summe der Leimungswirkungen der einzelnen Bestandteile.

Bevorzugt anwendbare Säureanhydride umfassen Kolophoniumanhydrid (US-Patentschrift 3 582 464), Anhydride der Struktur

$$R_3 - CO - O - CO - R_4$$

worin

R_3 und R_4 geradkettige oder verzweigte Alkyl-, Alkenyl-, Aralkyl- oder Alkylarylreste mit mehr als etwa 14 Kohlenstoffatomen, sind und Anhydride der Struktur



worin

R_5 ein Dimethylen- oder Trimethylenrest und
R_6 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 (Deutsche Offenlegungsschrift 2 710 071) und Oligomere aus Maleinsäureanhydrid und polymerisierbaren Olefinen (Deutsche Offenlegungsschriften 2 947 174 und 2 804 202, US-Patentschrift 3 244 767).

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

Weiterhin sind Diisocyanate wie beispielsweise Hexamethylendiisocyanat, 2,2,3-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethylcyclohexan, Bis-(4-isocyanato-cyclohexyl)-methan, 1,3-Diisocyanatobenzol, 1,4-Diisocyanatobenzol, Toluylen-2,4-diisocyanat, Toluylen-2,6-diisocyanat, 1,3-Bisisocyanatomethylbenzol, 1,4-Bisisocyanatomethylbenzol, Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan, 2,2-Bis-(4-isocyanatophenyl)-propan oder deren Gemische geeignet. Bevorzugt werden Kolophoniumisocyanat, Hexadecylisocyanat und Octadecylisocyanat.

Geeignete Säurehalogenide leiten sich von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen ab, wie Dodecanoylhlorid, Dodecanoylbromid, Tetradecanoylchlorid, Tetradecanoylbromid, Hexadecanoylchlorid, Hexadecanoylbromid, Octadecanoylchlorid, Octadecanoylbromid, Ölsäurechlorid, Ölsäurebromid, Arachinsäurechlorid und können auch im Gemisch eingesetzt werden.

Weiterhin sind Dicarbonsäuredihalogenide geeignet, die sich von Dicarbonsäuren mit wenigstens 8 C-Atomen

ableiten, wie beispielsweise Korksäuredichlorid, Korksäuredibromid, Azelainsäuredichlorid, Azelainsäuredibromid, Trimethyladipinsäuredichloride, Sebacinsäuredichlorid, Sebacinsäuredibromid, Dodecansäuredichlorid, Dodecansäuredibromid, Dimerfettsäuredichloride, Dimerfettsäuredibromide, sowie Gemische dieser Verbindungen.

Unter den Säurehalogeniden sind die Säurechloride bevorzugt, insbesondere geeignet sind Hexadecanoylchlorid, Octadecanoylchlorid, Ölsäurechlorid und Dimerfettsäuredichloride.

Die hydrophoben Verbindungen werden in solcher Menge den Ketendimeren zugemischt, daß, falls sie Leimungswirkung besitzen, sie selbst noch keinen wesentlichen Beitrag zur Leimung leisten. Die zugesetzten hydrophoben Verbindungen vermögen die Leimungswirkung der Ketendimeren im überadditiven Maße im Sinne eines Synergismus zu verstärken. Die Menge der zugesetzten hydrophoben Verbindungen ist von deren Molgewicht abhängig, da es darauf ankommt eine bestimmte Anzahl von reaktiven Gruppen dem Ketendimeren zuzumischen. Auf 1000 Gew.-Teile Ketendimer sind 0,1 bis 1,0 Mol reaktive Gruppen ausreichend. Die bevorzugte Einsatzmenge beträgt 0,2 bis 0,7 Mol reaktive Gruppen pro 1000 Gew.-Teile Ketendimer.

Unter Hilfsmittel werden im Sinne der vorliegenden Erfindung beispielsweise oberflächenaktive Stoffe (Emulgatoren oder Dispergatoren) Lösungsmittel, Verdicker, Biocide, z.B. Fungizide und Antischaummittel verstanden.

Die Emulsionen werden z.B. durch Emulgieren der geschmolzenen Mischung aus Ketendimer (I) und hydrophober Verbindung, der etwa 5-35 % eines flüssigen Kohlenwasserstoffs, wie Toluol, Cyclohexan, Octan oder Kohlenwasserstoffgemische zugesetzt werden können, in der wäßrigen, 1 bis 12 %igen Lösung einer aminmodifizierten Stärke bei Temperaturen von 30 bis 90°C hergestellt, wobei als oberflächenaktive Stoffe 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 erhält, und Kombinationen von zwei oder mehr der genannten oberflächenaktiven Stoffe verwendet werden können. Bevorzugt sind anionische oberflächenaktive Stoffe.

Die Mengen der oberflächenaktiven Stoffe werden so bemessen, daß über lange Zeit stabile Präparationen erhalten werden. Die bei der Umsetzung erhaltenen Präparationen werden auf den gewünschten Ketendimergehalt (vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%) verdünnt. Die Stabilität der wäßrigen Emulsionen kann durch Einstellen auf einen sauren pH-Wert erheblich gesteigert werden. In der Regel wird mit Mineralsäure oder C_1-C_4-Carbonsäure ein pH-Wert von 2,0 bis 5,5 vorzugsweise 3,0 bis 4,5 eingestellt.

Die erfindungsgemäßen Leimungsmittel enthalten vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% Ketendimer und 0,5 bis 4 Gew.-% aminmodifizierte Stärke (bezogen auf das Gesamtgewicht der Leimungsmittelpräparation). Als aminmodifizierte Stärke sei beispielhaft kationische Kartoffelstärke aufgeführt.

Die erfindungsgemäßen Leimungsmittel können auch in Kombination mit für diesen Zweck üblichen Fixiermitteln angewendet werden. Als derartige Fixiermittel kommen vorzugsweise Naßfestmittel (z.B. auf Polyamidamin-Basis) oder auch Polyacrylamide in Frage. Siehe dazu z.B. Deutsche Offenlegungsschrift 1 906 450 und Deutsche Offenlegungsschrift 1 720 905.

Der Gegenstand der Erfindung wird durch die nachstehend beschriebenen Beispiele näher erläutert.

A) Herstellung der Ketendimeremulsionen

Ein Gemisch aus 300 g kationischer Kartoffelstärke, 25 g Essigsäure und 4675 g Wasser wurde 1 Stunde bei 90-95°C gerührt. Die Mischung wurde auf 60°C gekühlt und 25 g anionisches Dispergiermittel (Kresol-Naphtholsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat) und eine 60°C heiße Schmelze aus 600 g Ketendimer, aus einem Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure hergestellt und a g hydrophober Verbindung b mit einem 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 6 % verdünnt und auf 30°C abgekühlt.

Tabelle I

Emulsion	a	b
1	0	Stearoylchlorid
2	30	Stearoylchlorid
3	60	Stearoylchlorid
4	90	Stearoylchlorid
5	120	Stearoylchlorid
6	0	Stearylisocyanat
7	30	Stearylisocyanat
8	60	Stearylisocyanat
9	90	Stearylisocyanat
10	120	Stearylisocyanat
11	20	2,4-Diisocyanato-1-methylbenzol
12	35	2,4-Diisocyanato-1-methylbenzol

B) Testung der Leimungswirkung

Auf einem Laborblattbildner wurden Papierblätter unter Verwendung der Leimungsmittelemulsionen hergestellt. Aus 100 Teilen Zellstoff (50 % Birkensulfat, 50 % Kiefernsulfat)mit einem Mahlgrad von 30° SR* und 25 Teilen Kreide wurde in Wasser mit ca. 20° dH** eine Pulpe mit einem Festgehalt von 0,5 % hergestellt. Bezogen auf das Pulpentrockengewicht wurden a % Emulsion und anschließend b % Fixiermittel auf Basis Polyamidamin (Nadavin LT$^{(R)}$, Fa. Bayer) zugesetzt. Die gebildeten Bögen wurden bis zu einem Festgehalt von 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^2. Zur Bestimmung des Leimungseffektes wurde der $Cobb_{60}$-Wert (DIN 53 132) ermittelt. Der $Cobb_{60}$-Wert ist ein Maß für die Wasseraufnahme des Papiers. Ein niedrigerer $Cobb_{60}$-Wert entspricht einer höheren Leimungswirkung.

*) Mahlgrad nach Schopper-Riegler (ausgedrückt in ° SR, Bestimmungsmethode nach DIN 54 360)

**) ° dH: Härtegrad des Wassers, angegeben in Grad deutscher Härte.

Tabelle 2

	$Cobb_{60}$					
	b = 0,5		b = 0			
Emulsion	a=1.2	1.4	a=1.2	1.4	1.7	2.0
1	91	85	-	-	62	49
2	34	24	-	-	23	18
3	36	26	-	-	22	18
4	32	21	-	-	19	19
5	34	22	-	-	20	18
6	-	-	51	34	-	-
7	-	-	39	23	-	-
8	-	-	39	22	-	-
9	-	-	38	23	-	-
10	-	-	39	24	-	-
11	-	-	42	24	-	-
12	-	-	36	22	-	-

C) Herstellung von Ketendimer aus Stearin-/Palmitinsäure-gemisch

In 520 g Toluol, das durch Andestillieren getrocknet wurde, wurden 400 g Fettsäurechlorid-Gemisch aus 60 Teilen Stearoyl- und 40 Teilen Palmitoylchlorid gelöst.

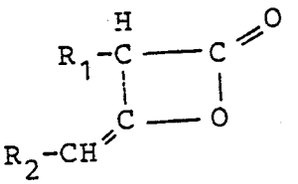
Unter Rühren wurde bei 20 bis 50°C eine Lösung von 145 g Triethylamin in 240 g getrocknetem Toluol zugetropft und die Mischung zwei Stunden auf 50°C erhitzt. Dann wurden bei dieser Temperatur 400 g 50°C warmes Wasser, das 12 g konzentrierte Salzsäure enthielt, zugesetzt und 15 Minuten kräftig gerührt.

Die organische Phase wurde bei 50°C sorgfältig abgetrennt und das Lösungsmittel bei einer Badtemperatur von 50-55°C im Vakuum vollständig abdestilliert. Man erhielt 337 bis 345 g (Ausbeute 96 - 98 % der Theorie) dimeres Keten, das beim Abkühlen kristallisiert. Schmelzpunkt = 52-54°C.

Patentansprüche

1. Wäßrige Leimungsmittel auf Basis von Ketendimeren enthaltend

a) Ketendimere der Formel



(I)

in welcher die Substituenten R_1 und R_2 gleich oder verschieden sein können und für Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen,

b) aminmodifizierte Stärke,

c) hydrophobe Verbindung(en), die eine oder mehrere gegenüber OH-Gruppen im pH-Bereich 2 bis 6 reaktive funktionelle Gruppen enthalten,

und

d) gegebenenfalls weitere Hilfsmittel.

2. Leimungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf 1000 Gew.-Teile Ketendimer der Formel (I) 0,1 bis 1,0 Mol reaktive funktionelle Gruppe eingesetzt wird.

3. Leimungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf 1000 Gew.-Teile Ketendimer der Formel (I) 0,2 bis 0,7 Mol reaktive funktionelle Gruppe eingesetzt wird.

4. Leimungsmittel gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den weiteren Hilfsmitteln um oberflächenaktive Stoffe und/oder Lösungsmittel und/oder Verdicker und/oder Biocide und/oder Antischaummittel handelt.

5. Leimungsmittel gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobe Verbindung als hydrophoben Molekülteil Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- und Alkylarylgruppen und als reaktive Gruppen Säurehalogenid-, Säureanhydrid- oder Isocyanatgruppen enthält.

6. Leimungsmittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobe Verbindung Kolophoniumisocyanat, Hexadecylisocyanat, Octadecylisocyanat oder deren Mischung ist.

7. Leimungsmittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobe Verbindung Hexamethylendiisocyanat, Toluylen-2,4-diisocyanat, Toluylen-2,6-diisocyanat, Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan, 2,2-Bis-(4-isocyanatophenyl)-propan oder deren Mischung ist.

8. Leimungsmittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobe Verbindung Hexadecanoylchlorid, Octadecanoylchlorid, Ölsäurechlorid, Dimerfettsäuredichlorid oder deren Mischung ist.

9. Verfahren zur Herstellung der Leimungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die hydrophobe Verbindung dem geschmolzenen Ketendimer der Formel (I) zumischt und beide gemeinsam, gegebenenfalls unter Zusatz von weiteren Hilfsmitteln, zur wäßrigen Lösung einer aminmodifizierten Stärke gibt.

10. Verwendung von wäßrigen Leimungsmitteln gemäß Anspruch 1 bis 8 zur Leimung von Papier.

0093321

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 83 10 3831

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
X,Y	DE-A-1 546 231 (AMERICAN CYANAMID) * Insgesamt und insbesondere Seite 6, Absatz 2; Beispiele 1,4,9,14 *	1,4,5, 8-10	D 21 H 3/02
D,Y	DE-B-1 148 130 (HERCULES POWDER) * Insgesamt *	1,4,10	
A	US-A-2 901 371 (H.G. ARLT, JR.)		

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)

D 21 H

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	29-07-1983	NESTBY K.

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN

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

EPA Form 1503. 03.82