

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **85810407.8**

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **D 21 D 3/00**  
**D 21 H 3/02, C 07 C 103/34**  
**C 07 C 103/58, C 07 C 103/76**

22 Anmeldetag: **09.09.85**

30 Priorität: **13.09.84 CH 4377/84**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**19.03.86 Patentblatt 86/12**

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

71 Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**  
**Klybeckstrasse 141**  
**CH-4002 Basel(CH)**

72 Erfinder: **Bernheim, Michael, Dr.**  
**Sonnenweg 3**  
**D-8901 Aystetten(DE)**

72 Erfinder: **Meindl, Hubert, Dr.**  
**Kornfeldstrasse 77**  
**CH-4125 Riehen(CH)**

72 Erfinder: **Rohringer, Peter**  
**Sechsjuchartenstrasse 1**  
**CH-4124 Schönenbuch(CH)**

54 **Verfahren zur Herstellung von alkalisch- oder neutralgeleimtem Papier oder Karton mit anionischen, hydrophoben Leimungsmitteln und kationischen Retentionsmitteln.**

57 Anhydridgruppenfreie Leimungsmittel, welche zum Teil bekannte und zum Teil neue Verbindungen darstellen, die eine einzige N,N-C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alk(en)ylamidgruppe als hydrophoben Substituenten und mindestens eine anionische Gruppe aufweisen, insbesondere N,N-C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Dialk(en)ylhalbamide einer Dicarbonsäure, Tricarbonsäure oder Sulfoncarbonsäure oder deren Salze eignen sich besonders gut dazu, zusammen mit handelsüblichen Retentionsmitteln in einem Verfahren zur Massenleimung von Papier oder Karton bei einem PH-Wert von mindestens (6,5) der Faserstoffsuspension in Abwesenheit von z.B. Aluminiumsulfat oder in einem Verfahren zur Oberflächenleimung von Papier eingesetzt zu werden.

**EP 0 174 911 A1**

CIBA-GEIGY AG  
Basel (Schweiz)

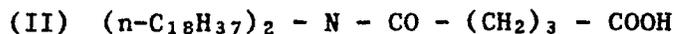
1-15067/+

Verfahren zur Herstellung von alkalisch- oder neutralgeleimtem  
Papier oder Karton mit anionischen, hydrophoben Leimungsmitteln  
und kationischen Retentionsmitteln

---

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von in der Masse alkalisch- oder neutralgeleimtem Papier oder Karton, das darin besteht, dass man der einen pH-Wert von mindestens 6,5 aufweisenden Faserstoffsuspension ein anionisches, hydrophobes Leimungsmittel und ein kationisches Retentionsmittel hinzugibt, wobei das Leimungsmittel z.B. eine N,N-Dialkylamidgruppe mit vorzugsweise 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und mindestens eine acide Gruppe, z.B. eine Carboxylgruppe, enthält.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift 2 459 165 ist ein Verfahren zur Herstellung von sauer geleimtem Papier oder Karton bekannt, das darin besteht, dass man der einen pH-Wert von 3,5 bis 6,5 aufweisenden, Aluminiumsulfat enthaltenden Faserstoffsuspension ein anionisches, hydrophobes Leimungsmittel und ein kationisches Retentionsmittel hinzugibt, wobei das Leimungsmittel z.B. eine N,N-Dialkylamidgruppe mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und eine acide Carboxylgruppe enthält, und insbesondere der Formel



entspricht.

Bekanntlich müssen beim Herstellen von sauer geleimtem Papier wesentliche Nachteile in Kauf genommen werden, wie z.B. die ungenügende Lagerfähigkeit und mechanische Festigkeit des sauer geleimten Papiers, die während des Herstellungsverfahrens anfallenden, sauren Abwässer und der allfällige Aufwand an relativ kostspieligen Füllmitteln wie z.B. Kaolin oder Montmorillonit, die wegen des sauren pH-Wertes der Faserstoffsuspensionen gegebenenfalls eingesetzt werden müssen. Der saure pH-Wert der Faserstoffsuspension kann auch Korrosionsschäden an empfindlichen Papiermaschinen verursachen und schliesst zudem den Einsatz von preisgünstigen Füllmitteln, wie z.B. Calciumcarbonat, insbesondere Kreide, aus. Da Kreide einen hohen Weissgrad des geleimten Papiers bewirkt, muss im Verfahren zur Herstellung von sauer geleimtem Papier nötigenfalls unverhältnismässig viel optischer Aufheller eingesetzt werden, um einen genügend hohen Weissgrad zu erreichen. Schliesslich sei erwähnt, dass gemäss deutscher Offenlegungsschrift 2 459 165 relativ hohe Einsatzmengen des Leimungsmittels, z.B. solcher der Formel (I) oder (II) benötigt werden, um saure Faserstoffsuspensionen zu Papier zu verarbeiten.

Diese Nachteile werden umgangen, sofern im erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung von alkalisch- oder neutralgeleimtem Papier der pH-Wert der Faserstoffsuspension auf mindestens 6,5 in Abwesenheit von Säuren, z.B. Schwefel- oder Ameisensäure, oder vor allem von z.B. latent sauren Sulfaten, wie z.B. Aluminiumsulfat (Alaun) eingestellt wird. Insbesondere wird mit verhältnismässig wenig Leimungsmittel geleimtes Papier erhalten, das eine erhöhte Lagerfähigkeit aufweist

Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft somit ein Verfahren zum Alkalisch- oder Neutralleimen von Papier oder Karton, d.h. ein Verfahren zur Herstellung von alkalisch- oder neutralgeleimtem Papier oder Karton, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man zu wässrigen, cellulosehaltigen, gegebenenfalls füllmittelhaltigen Faserstoffsuspensionen, die in Abwesenheit von Säuren oder latent sauren Sulfaten wie z.B. Aluminiumsulfat einen pH-Wert von mindestens 6,5, vorzugsweise mindestens 7,0 aufweisen, mindestens

- (A) ein anhydridgruppenfreies Leimungsmittel, welches eine einzige N,N-Dialkyl- oder N,N-Dialkenylamidgruppe mit jeweils mindestens 6 Kohlenstoffatomen im Alkyl- oder Alkenylrest als hydrophoben Substituenten und mindestens eine anionische, in Salzform vorliegende oder acide (saure), d.h. freie Gruppe aufweist und
- (B) ein polymeres, kationisches Retentionsmittel
- in beliebiger Reihenfolge oder gleichzeitig hinzugibt.

Weitere Erfindungsgegenstände bilden

- die wässrigen Zusammensetzungen zur Durchführung des Papierleimungsverfahrens, die, sofern das Leimungsmittel (A) und das Retentionsmittel (B) in beliebiger Reihenfolge zur Faserstoffsuspension separat gegeben werden, neben fakultativen üblichen Zusätzen das Leimungsmittel (A) allein, das mindestens teilweise in Form von Salzen vorliegt, oder, sofern das Leimungsmittel (A) und das Retentionsmittel (B) zur Faserstoffsuspension gleichzeitig gegeben werden, sowohl das gegebenenfalls mindestens teilweise in Salzform vorliegende Leimungsmittel (A) als auch das Retentionsmittel (B) neben fakultativen, üblichen Zusätzen enthalten.
- nach dem erfindungsgemässen Verfahren geleimtes Papier oder geleimter Karton und
- die Verwendung des Leimungsmittels (A) der angegebenen Art zum Leimen von Papier oder Karton.

Teilweise stellen die angegebenen Leimungsmittel (A) neue Verbindungen dar, welche zusammen mit dem Verfahren zu deren Herstellung ebenfalls weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung bilden.

Als wesentliches Merkmal weisen die erfindungsgemäss verwendeten Leimungsmittel (A) im allgemeinen 1, 2 oder 3 anionische Gruppen auf, die in der Regel als acide Carboxyl-, Hydroxyl- oder Sulfo- gruppen vorliegen, wobei Sulfo- gruppen und vor allem Carboxylgruppen bevorzugt sind. Leimungsmittel, die zwei oder vor allem nur eine solche anionische Gruppe aufweisen, sind bevorzugt. Solche Gruppen liegen vorzugsweise als Salze, z.B. als Amin-, Ammonium- oder

Natriumsalze in wässrigem Medium bei den pH-Werten von mindestens 6,5, vorzugsweise mindestens 7,0 der Faserstoffsuspensionen vor und können während der Papierherstellung gegebenenfalls Anionen bilden. Unter den genannten Bedingungen können andererseits auch die kationischen Retentionsmittel (B) Kationen bilden. Die Fähigkeit der Leimungsmittel und der Retentionsmittel, bei den Bedingungen der Papierherstellung Anionen bzw. Kationen zu bilden, kann auch als anionaktiv bzw. kationaktiv bezeichnet werden. Somit können die anionischen Leimungsmittel und die kationischen Retentionsmittel auch anionaktive Leimungsmittel bzw. kationaktive Retentionsmittel genannt werden.

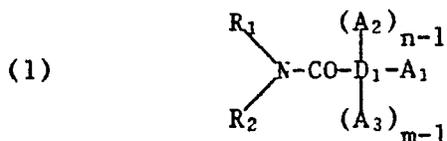
Als weiteres kennzeichnendes Merkmal weisen die Leimungsmittel (A) als hydrophoben Substituenten eine einzige N,N-Dialkyl- oder N,N-Dialkenylamidgruppe auf. Die beiden Alkyl- oder Alkenylreste in diesen N,N-Dialkyl- oder N,N-Dialkenylgruppen weisen unabhängig voneinander jeweils mindestens 6, vor allem 6 bis 22, vorzugsweise 11 bis 22, insbesondere 16 bis 20 Kohlenstoffatome auf. Alkylreste sind gegenüber Alkenylresten bevorzugt. Die hydrophoben Substituenten leiten sich im allgemeinen von ungesättigten oder vor allem gesättigten, sekundären Fettaminen ab. Hierbei sind symmetrische, sekundäre Amine, in welchen die beiden Alkenyl- oder Alkylreste identisch sind, gegenüber den asymmetrischen, sekundären Aminen mit zwei voneinander verschiedenen Alkyl- oder Alkenylresten bevorzugt. Die Fettamine leiten sich ihrerseits wiederum von ungesättigten oder vor allem gesättigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-, vorzugsweise C<sub>11</sub>-C<sub>22</sub>-, insbesondere C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub>-Fettsäuren ab. Bei diesen handelt es sich z.B. um Capron-, vorzugsweise Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin- oder Myristolein-, Palmitolein-, Elaeostearin-, Clupanodonsäure, insbesondere Oel-, Elaidin-, Eruka-, Linol- und Linolensäure. Hierbei kommt der Palmitin-, Stearin-, Oel- und Behensäure eine besondere Bedeutung zu, wobei Palmitin- und vor allem Stearinsäure im Vordergrund des Interesses stehen. Auch gut zugängliche, technische Gemische dieser Fettsäuren kommen in Betracht. Synthetische Fettsäuren, die z.B. durch Oxosynthese herstellbar sind, werden von der angegebenen Definition auch umfasst.

Als bevorzugte, symmetrische, sekundäre Amine, von denen sich die N,N-Dialkyl- oder N,N-Dialkenylamidgruppen der erfindungsgemäss verwendeten Leimungsmittel ableiten, seien z.B. Dihexylamin, Dioctylamin (auch Dicaprylamin genannt) und vor allem Didodecyl-, Dihexadecyl- und Dioctadecenylamin (auch Dilauryl-, Dipalmityl- und Dioleylamin genannt) erwähnt.

Seiner guten Zugänglichkeit wegen kommt dem Dioctadecylamin (auch Distearylamin genannt) eine besondere Bedeutung zu. Vor allem technische, handelsübliche Gemische der Fettamine der angegebenen Art kommen in Frage. So steht z.B. ARMEEN® 2 HT, das ein technisches Amingemisch mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 darstellt, das als Hauptkomponente Distearylamin neben anderen symmetrischen und asymmetrischen sekundären Aminen als Nebenkomponenten enthält, wobei diese Nebenkomponenten z.B. Oleyl-, Lauryl- und Palmitylreste aufweisen, im Vordergrund des Interesses.

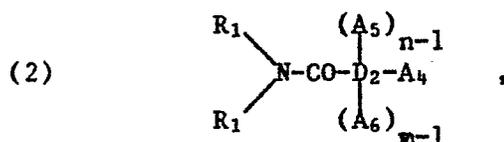
Symmetrische und asymmetrische, sekundäre Amine der angegebenen Art sind aus den entsprechenden, vorstehend erwähnten Fettsäuren nach an sich bekannten Methoden erhältlich, indem die Fettsäure z.B. mit Ammoniak zum Nitril als Zwischenprodukt und anschliessend durch katalytische Hydrierung zum sekundären Amin umgesetzt wird.

Die als Komponente (A) erfindungsgemäss verwendeten Leimungsmittel, welche 1 oder 2 anionische Gruppen der angegebenen Art und eine einzige N,N-Dialkyl- oder N,N-Dialkylenamidgruppe der angegebenen Art aufweisen, stellen im allgemeinen N,N-C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Dialkyl- oder N,N-C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Dialkenylhalbamide einer Dicarbonsäure, Tricarbonsäure oder Sulfoncarbonsäure oder deren Salze dar, die vorzugsweise der Formel



entsprechen, worin  $A_1$ ,  $A_2$  und  $A_3$  unabhängig voneinander jeweils eine anionische, d.h. in Salzform vorliegende oder acide, d.h. freie Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfogruppe,  $D_1$  einen aromatischen oder cycloaliphatischen, zweiwertigen, gegebenenfalls durch Halogen substituierten Rest mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls verzweigtes Alkylen oder Alkenylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander jeweils Alkyl oder Alkenyl mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und  $n$  und  $m$  unabhängig voneinander jeweils 1 oder 2 bedeuten.

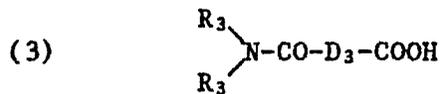
Aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Leimungsmittel der Formel (1), worin  $A_1$  für eine Sulfo- oder vor allem Carboxylgruppe und  $A_2$  und  $A_3$  für eine Hydroxyl- oder Carboxylgruppe stehen und worin die 2 Alkyl- oder Alkenylreste der hydrophoben Amidgruppe identisch sind, werden weiter bevorzugt und entsprechen demgemäss der Formel



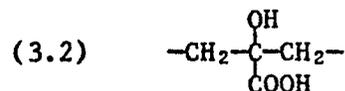
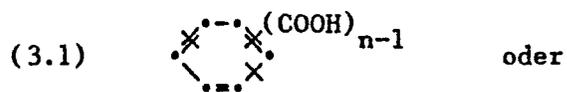
worin  $A_4$  eine Sulfo- oder Carboxylgruppe,  $A_5$  und  $A_6$  unabhängig voneinander jeweils eine Hydroxyl- oder Carboxylgruppe, die in Salzform als anionische Gruppen oder als acide d.h. freie Gruppen vorliegen,  $D_2$  Naphthylen, Phenylen, Di- oder Tetrahydrophenylen, Cyclohexylen, Norbornenylen, Hexachlornorbornenylen,  $C_2$ - $C_4$ -Alkenylen oder  $C_2$ - $C_6$ -Alkylen bedeuten und  $R_1$ ,  $n$  und  $m$  die angegebenen Bedeutungen haben.

In Formel (2) ist Phenylen gegenüber den anderen Definitionen von  $D_2$  und eine Carboxylgruppe gegenüber einer Sulfogruppe als Definition von  $A_4$  bevorzugt. Falls Phenylen für  $D_2$  steht, bedeuten  $m$  vorzugsweise 1,  $n$  sowohl 1 als auch 2 und  $A_5$  vorzugsweise eine Carboxylgruppe. Falls  $C_2$ - $C_4$ -Alkenylen für  $D_2$  steht, bedeuten  $n$  und  $m$  vorzugsweise 1. Hingegen bedeuten sowohl  $n$  als auch  $m$  vorzugsweise 2, sofern  $C_2$ - $C_6$ -Alkylen für  $D_2$  steht, wobei  $A_5$  und  $A_6$  vorzugsweise voneinander verschieden sind. Ferner weisen die beiden Alkyl- oder

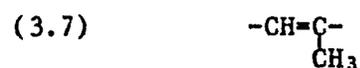
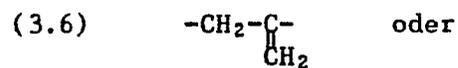
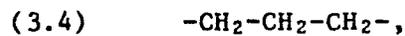
Alkenylreste der hydrophoben Amidgruppe vorzugsweise 16 bis 22 Kohlenstoffatome auf. Demgemäss stehen als Komponente (A) des erfindungsgemässen Verfahrens eingesetzte Leimungsmittel gegebenenfalls in Salzform vorliegende Verbindungen im Vordergrund des Interesses, welche der Formel



entsprechen, worin  $D_3$  einen gegebenenfalls in Salzform vorliegenden, zweiwertigen Rest der Formel

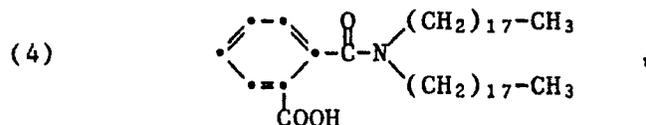


oder einen zweiwertigen Rest der Formel



und  $R_3$  Alkyl oder Alkenyl mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen und  $n$  1 oder 2 bedeuten.

Als spezifische Vertreter der Leimungsmittel der Formel (3) seien z.B. solche der Formeln





Vor allem bei separater Zugabe (in beliebiger Reihenfolge) des Leimungsmittels (A) und des Retentionsmittels (B) zur Faserstoff-suspension beim erfindungsgemässen Verfahren zum Leimen von Papier oder Karton ist es zweckmässig, das Leimungsmittel mindestens teilweise in Salzform einzusetzen. Solche Salze können bei Bedarf dadurch erhalten werden, dass man die Leimungsmittel (A) nach erfolgter Herstellung durch Zugabe u.a. eines Alkylamins oder Alkanolamins mit insgesamt höchstens 6 Kohlenstoffatomen, z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Monoethanolamin, Diethanolamin, vor allem durch Zugabe von Ammoniak oder eines Alkalimetallhydroxides, beispielsweise Kalium- oder vor allem Natriumhydroxid, in der Regel in wässrigem Medium bei Raumtemperatur (etwa 15 bis etwa 25°C) in die entsprechenden Salze ganz oder teilweise überführt. Zweckmässigerweise wird ein Alkalimetallhydroxid, z.B. Kalium- oder vor allem Natriumhydroxid oder insbesondere Ammoniak in der Regel in Form ihrer verdünnten, etwa 1 bis 10 gewichtsprozentigen, wässrigen Lösungen verwendet. Zweckmässig wird in der Regel höchstens 3 Mol, vor allem 0,1 bis 1,5, insbesondere 0,9 bis 1,1 Mol Ammoniak oder Alkalimetallhydroxid pro vorhandene acide Gruppe des Leimungsmittels eingesetzt. Die als Salze vorliegenden Leimungsmittel weisen somit z.B. acide Carboxyl-, Hydroxyl- oder Sulfogruppen auf, die mindestens teilweise in die Gruppen  $-\text{COO}^{\ominus}\text{M}^{\oplus}$ ,  $-\text{O}^{\ominus}\text{M}^{\oplus}$  oder  $\text{SO}_3^{\ominus}\text{M}^{\oplus}$  überführt werden, worin  $\text{M}^{\oplus}$  die entsprechenden Amin-, Ammonium- oder Alkali-metall-Kationen bedeutet.

Bevorzugte Leimungsmittel (A) der angegebenen Art weisen Molekulargewichte von etwa 250 bis etwa 1000, vorzugsweise etwa 500 bis etwa 750 und infolge ihres Gehaltes an mindestens einer aciden Gruppe der angegebenen Art eine Säurezahl (mg KOH/g Substanz) von etwa 55 bis etwa 320, vorzugsweise etwa 70 bis etwa 180 auf.

Wie bereits angegeben, stellen die im erfindungsgemässen Papierleimungsverfahren als Komponente (A) eingesetzten Leimungsmittel zum Teil an sich bekannte und zum Teil an sich neue Verbindungen dar, die nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.



worin  $R_1$  und  $R_2$  voneinander verschieden oder vorzugsweise gleich sind und jeweils Alkyl oder Alkenyl mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit Trimellitsäureanhydrid, Citronensäure, Itaconsäureanhydrid oder Citraconsäureanhydrid in der Regel in etwa äquimolaren Mengen umgesetzt.

Im erfindungsgemässen Papierleimungsverfahren wird neben dem neuen, vorstehend beschriebenen, anionischen oder aciden Leimungsmittel (A) stets ein polymeres, kationisches Retentionsmittel (B) eingesetzt, welches in der Regel ein Molekulargewicht von mindestens etwa 1000, vorzugsweise etwa 2000 bis etwa 2'000'000 aufweist. Retentionsmittel mit Molekulargewichten im Bereich von 10'000 bis 100'000 sind besonders bevorzugt. Grundsätzlich kommt jedes handelsübliche Retentionsmittel für seinen Einsatz im erfindungsgemässen Verfahren in Betracht. Als Beispiele herkömmlicher Retentionsmittel (B), die sich besonders gut dazu eignen, zusammen mit dem Leimungsmittel (A) im erfindungsgemässen Papierleimungsverfahren eingesetzt zu werden, seien Polyalkylenimine; Epihalogenhydrin-Addukte von Umsetzungsprodukten aus Polyalkylenpolyaminen und aliphatischen Dicarbonsäuren; Epihalogenhydrin-Addukte von Umsetzungsprodukten aus Polyalkylenpolyaminen, Dicyandiamid und gegebenenfalls unveresterten oder mit Alkanolen veresterten, organischen Dicarbonsäuren; Umsetzungsprodukte aus Dicyandiamid, Formaldehyd, Ammoniumsalzen starker anorganischer Säuren und Alkylendiaminen oder Polyalkylenpolyaminen; kationisch modifizierte Stärken oder Kohlenhydrate aus Johannisbrot- oder Guarkernmehl; Copolymerisate auf Basis von Polyamid-Aminen und Umsetzungsprodukte aus Epihalogenhydrinen und polymerisierten Diallylaminen erwähnt.

Bevorzugte Epichlorhydrin-Addukte von Umsetzungsprodukten aus Polyalkylenpolyaminen und aliphatischen Dicarbonsäuren sind z.B. in der britischen Patentschrift 865 727, Epichlorhydrin-Addukte aus Umsetzungsprodukten aus Dicyandiamid und Diethylentriamin oder Triethylentetramin z.B. in der deutschen Offenlegungsschrift 2 710 061 und in der britischen Patentschrift 1 125 486, Epichlorhydrin-Addukte von Umsetzungsprodukten aus Diethylentriamin,

Dicyandiamid und unveresterten oder vorzugsweise mit Niederalkanolen veresterten Dicarbonsäuren, insbesondere Dimethyladipat, z.B. in der britischen Patentschrift 1 125 486 und Umsetzungsprodukte aus Dicyandiamid, Formaldehyd, Ammoniumsalzen starker anorganischer Säuren und aus Ethylendiamin oder Triethylentetramin, z.B. in der US Patentschrift 3 491 064 beschrieben. Bevorzugte kationisch modifizierte Stärken oder Kohlehydrate aus Johannisbrot- oder Guarkernmehl sind z.B. Alkylenoxyd-Addukte dieser Stärken oder Kohlenhydrate, wobei das eingesetzte Alkylenoxid 2 oder 3 Kohlenstoffatome im Alkylenrest und quaternäre Ammoniumgruppen aufweist oder insbesondere z.B. ein Trimethylglycidylammoniumhalogenid darstellt. Copolymerisate auf Basis von Polyamid-Aminen weisen Molekulargewichte von  $10^3$  bis  $10^5$ , vorzugsweise  $10^3$  bis  $10^4$  auf und sind z.B. aus aliphatischen, gesättigten Dicarbonsäuren mit 2 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Adipinsäure, und Polyalkylenpolyaminen, z.B. Polypropylen- und Polyethylenpolyaminen, insbesondere Dimethylaminohydroxypropyl-diethylentriamin, erhältlich. Sie sind z.B. in CTFA Cosmetic Ingredient Dictionary, 3. Auflage 1982, der Cosmetic Toiletry and Fragrance Association beschrieben. Umsetzungsprodukte aus Epihalogenhydrinen und polymerisierten Diallylaminen weisen bevorzugt Molekulargewichte von 1000 bis 2000 auf und sind z.B. in den US-Patentschriften 3 700 623 und 4 279 794 beschrieben.

Als Retentionsmittel (B), die zur Verwendung zusammen mit den Leimungsmitteln (A) im erfindungsgemässen Papierleimungsverfahren im Vordergrund des Interesses stehen, sei eine mit einem quaternäre Ammoniumgruppen enthaltenden Propylenoxyd modifizierte Mais- oder Kartoffelstärke, deren 25%ige Anschlammung in destilliertem Wasser bei 20°C einen pH-Wert von 4,2 bis 4,6 aufweist, ein Polyethylenimin, das ein Molekulargewicht von 10'000 bis 100'000 aufweist, ein Epichlorhydrin-Addukt eines Umsetzungsproduktes aus Triethylentetramin und Dicyandiamid, ein Epichlorhydrin-Addukt eines Umsetzungsproduktes aus Diethylentriamin, Dicyandiamid und Dimethyladipat, ein Umsetzungsprodukt aus Dicyandiamid, Formaldehyd, Ammoniumchlorid und

Ethylendiamin, ein Epichlorhydrin-Addukt eines Poly-N-methyldiallylamins und ein Copolymerisat aus Adipinsäure und Dimethylamino-hydroxypropyl-diethylentriamin genannt.

Verfahrensgemäss werden bei der Massenleimung von Papier oder Karton in der Regel 0,02 bis 3, vorzugsweise 0,05 bis 3, insbesondere 0,1 bis 0,8 Gewichtsprozent des Leimungsmittels (A) und 0,02 bis 3, vorzugsweise 0,05 bis 3, insbesondere 0,1 bis 0,4 Gewichtsprozent des Retentionsmittels (B), bezogen jeweils auf Trockensubstanz an (A) und (B) und auf den Feststoffgehalt der Faserstoffsuspension, eingesetzt. 0,02 bis etwa 0,05 Gewichtsprozent des Leimungsmittels (A) und des Retentionsmittels (B) reichen nur für das sogenannte "size press control", das mit konventionellen Leimungstests nicht erfassbar ist (vgl. z.B. Artikel "Control and Understanding of Size Press Pickup" von D.R. Dill in der Zeitschrift TAPPI (Proceedings of the Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Band 57, Nr. 1 vom Januar 1974, Seiten 97-100). Die Faserstoffsuspension, zu welcher die Leimungsmittel (A) und die Retentionsmittel (B) gegeben werden, weist in der Regel einen Feststoffgehalt von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,3 bis 3, insbesondere 0,3 bis 1 Gewichtsprozent und einen Schopper-Riegler-Mahlgrad von etwa 10° bis etwa 60°, vor allem 20 bis 60°, vorzugsweise 20 bis 45°, insbesondere 25 bis 35°, auf. Sie enthält in der Regel Zellstoff, insbesondere solchen aus Nadelholz, z.B. Kiefernholz, oder aus Hartholz, d.h. Laubholz, z.B. Buchenholz, der nach herkömmlichen Verfahren, z.B. dem Sulfit- oder vor allem dem Sulfatverfahren hergestellt wird. Zudem enthält die Faserstoffsuspension gegebenenfalls Holzschliff. Auch Altpapier kann in der Faserstoffsuspension enthalten sein. Auch Zellstoffsuspensionen, die nach dem sogenannten CMP- oder CTMP-Verfahren (Chemimechanical and chemi-thermomechanical pulping processes, vgl. z.B. Artikel "Developments in Refiner Mechanical Pulping" von S.A. Collicutt und Mitarbeitern in TAPPI, Band 64, Nr. 6 vom Juni 1981, Seiten 57 bis 61) hergestellt werden, kommen in Betracht.

Die Faserstoffsuspension kann zudem organische oder mineralische Füllmittel enthalten. Als organische Füllmittel kommen u.a. synthetische Pigmente, z.B. Polykondensationsprodukte aus Harnstoff oder Melamin und Formaldehyd mit grossen spezifischen Oberflächen, die in hochdispenser Form vorliegen und z.B. in den britischen Patentschriften 1 043 937 und 1 318 244 beschrieben sind, als mineralische Füllmittel u.a., Titandioxyd, Calciumsulfat und vor allem Talk und/oder Kreide (Calciumcarbonat) in Betracht. In der Regel enthält die Faserstoffsuspension 0 bis 40, vorzugsweise 5 bis 25, insbesondere 15 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf den Feststoffgehalt der Faserstoffsuspension, an Trockensubstanz der Füllmittel der angegebenen Art.

Faserstoffsuspensionen, die kein Füllmittel enthalten, können in einem breiten pH-Bereich von z.B. 6,5 bis 10,0, vor allem 7 bis 10 vorliegen. Bevorzugt sind Faserstoffsuspensionen, die gegebenenfalls durch Zusatz von Talk, vor allem Calciumcarbonat, insbesondere Kreide, einen pH-Wert von etwa 7 bis etwa 9 aufweisen.

Die Faserstoffsuspension kann auch Additive enthalten, wie z.B. Stärke oder ihre Abbauprodukte, welche die Faser/Faser- oder Faser/Füllmittel-Bindung erhöhen.

Auch hochmolekulare Polymere der Acrylsäurereihe, z.B. Polyacrylamide mit Molekulargewichten über 1'000'000, können zur Faserstoffsuspension als Hilfsmittel zum Zurückhalten feinsten Zellstoff-Faserteilchen gegeben werden, wobei minimale Einsatzmengen von etwa 0,005 bis 0,02 Gewichtsprozent, bezogen auf Trockensubstanz des Polymers und den Feststoffgehalt der Faserstoffsuspensionen, genügend sind.

Die Faserstoffsuspension wird im erfindungsgemässen Verfahren auf an sich bekannte Weise auf Blattbildnern oder vorzugsweise kontinuierlich auf Papiermaschinen üblicher Bauart zu Papier oder Karton weiterverarbeitet. Nach einer Trocknung bei etwa 100 bis 140°C während etwa 0,5 bis 10 Minuten werden Papiere eines variablen Flächengewichtes von z.B. 50 bis 200 g/m<sup>2</sup> erhalten.

Wie eingangs erwähnt, enthält die wässrige Zusammensetzung zur Durchführung des erfindungsgemässen Papierleimungsverfahrens neben fakultativen üblichen Zusätzen das Leimungsmittel (A), sofern das Leimungsmittel und das Retentionsmittel (B) separat zur Faserstoffsuspension gegeben werden. In diesem Fall enthält die Zubereitung das Leimungsmittel in der Regel ganz oder vor allem teilweise in Form seiner Salze (erhalten unter Mitverwendung von z.B. Ammoniak, eines Alkyl- oder Alkanolamins oder eines Alkalimetallhydroxyds der angegebenen Art in den vorstehend angegebenen Verhältnissen). Im allgemeinen enthalten solche Zusammensetzungen 5 bis 30, vorzugsweise 5 bis 20 Gewichtsprozent an Trockensubstanz des mindestens teilweise in Salzform vorliegenden Leimungsmittels, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Zusammensetzung.

Hingegen enthält die wässrige Zusammensetzung neben den fakultativen, üblichen Zusätzen, sofern das Leimungsmittel (A) und das Retentionsmittel (B) gleichzeitig zur Faserstoffsuspension gegeben werden,

(A) 2 bis 40, vorzugsweise 5 bis 30, insbesondere 5 bis 10 Gewichtsprozent Leimungsmittel (berechnet als Trockensubstanz), bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Zusammensetzung, wobei das Leimungsmittel gegebenenfalls in Salzform vorliegt, und

(B) 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10, insbesondere 3 bis 8 Gewichtsprozent Retentionsmittel (berechnet als Trockensubstanz), bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Zusammensetzung.

Die wässrigen Zusammensetzungen der angegebenen Art enthalten gegebenenfalls als übliche Zusätze oberflächenaktive Verbindungen, z.B. Dispergatoren oder ferner Emulgatoren und/oder wasserlösliche, organische Lösungsmittel. Als Dispergatoren und Emulgatoren kommen z.B. herkömmliche Ligninsulfonate, Lignincarboxylate, Carboxymethylcellulose, Ethylenoxidaddukte von Alkylphenolen, Fettaminen, Fettalkoholen oder Fettsäuren, Fettsäureester mehrwertiger Alkohole, substituierte Benzimidazole oder Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und aromatischen Sulfonsäuren, vor allem Naphthalinsulfon-

säuren, in Betracht. Weitere oberflächenaktive Verbindungen sind vorzugsweise die anionischen Tenside, insbesondere Sulfattenside, z.B. Diethanolaminlaurylsulfat, Natriumlaurylsulfat oder ethoxylierte Laurylsulfate. Mögliche wasserlösliche, organische Lösungsmittel sind aliphatische Ether mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, z.B. Dioxan, Ethylenglykol-n-butylether oder Diethylenglykolmonobutylether oder Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. Isopropanol, Ethanol oder Methanol.

Sofern die wässrigen Zusammensetzungen Zusätze der angegebenen Art enthalten, beträgt das Mengenverhältnis (Komponente (A)): (Zusätze) in der Zusammensetzung 1:0,02 bis 1:0,3, vorzugsweise 1:0,05 bis 1:0,1, bezogen auf Trockensubstanz der Leimungsmittel und der Zusätze.

Die Zusammensetzungen werden auf übliche Weise hergestellt, indem man das Leimungsmittel (A) zusammen mit dem Retentionsmittel (B) oder das Leimungsmittel (A) in der Regel teilweise in Form seines Salzes für sich allein entweder in geschmolzenem Zustand oder vorzugsweise in festem Zustand, insbesondere in pulverisierter Form, in der Regel in Gegenwart von Glasperlen und nötigenfalls von Emulgatoren (bei Leimungsmitteln in geschmolzenem Zustand) oder Dispergatoren (bei Leimungsmitteln in Pulverform) bei höchstens 90°C, vorzugsweise etwa 50 bis 85°C bei Emulsionen, insbesondere bei etwa 15 bis etwa 25°C bei Dispersionen, verrührt, wobei lagerstabile, homogene, weiterverdünnbare Emulsionen oder vorzugsweise Dispersionen erhalten werden. Da die Leimungsmittel zusammen mit den Retentionsmitteln oder die ganz oder mindestens teilweise als Salze vorliegenden Leimungsmittel in der Regel selbst-dispergierend oder selbst-emulgierend sind, ist der Einsatz von Dispergatoren oder Emulgatoren im allgemeinen nicht unbedingt erforderlich. Dies gilt auch für den fakultativen Zusatz von Lösungsmitteln und/oder Tensiden, die nur bei ungenügender Lagerstabilität der Dispersionen oder Emulsionen eingesetzt werden.

Es ist auch möglich, neben dem Verfahren zur Herstellung von in der Masse alkalisch- oder neutralgeleimtem Papier oder Karton ein Verfahren zur Herstellung von Papier mit geleimter Oberfläche anzuwenden, bei welchem eine Leimflotte, welche die Komponenten (A) und (B) enthält, z.B. durch Aufsprühen, vorzugsweise durch Foulardieren, in der Regel bei Raumtemperatur (15-25°C) auf das Papier aufgebracht und anschließend das imprägnierte Papier bei 60 bis 140°C, vorzugsweise 90 bis 110°C während 0,1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 Minuten getrocknet wird. Nach dem Trocknen wird ein Papier erhalten, das einen Flächenauftrag an Leimungs- und Retentionsmittel von 50 bis 150, vorzugsweise 60 bis 120 mg/m<sup>2</sup> aufweist. Bei dem zu leimenden Papier handelt es sich um Papiere beliebiger Art mit beliebigen Flächengewichten, z.B. um Papier und Karton aus gebleichter oder ungebleichter Sulfit- oder Sulfat-Cellulose.

Bei der Oberflächenleimung von Papier wird die dazu benötigte Leimflotte durch Verdünnen mit Wasser der vorstehend angegebenen Emulsionen oder Dispersionen, die sowohl das Leimungsmittel (A) als auch das Retentionsmittel (B) enthalten, hergestellt. Hierbei werden die Emulsionen oder Dispersionen so verdünnt, dass eine Leimflotte entsteht, die (A) 0,02 bis 0,4 vorzugsweise 0,05 bis 3, insbesondere 0,05 bis 1 Gewichtsprozent Leimungsmittel (berechnet als Trockensubstanz), bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Leimflotte, wobei das Leimungsmittel gegebenenfalls in Salzform vorliegt, und (B) 0,01 bis 0,2, vorzugsweise 0,05 bis 0,1, insbesondere 0,3 bis 0,8 Gewichtsprozent Retentionsmittel (berechnet als Trockensubstanz), bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Leimflotte, enthält.

Als Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens sei erwähnt, dass in der Massenleimung Faserstoffsuspensionen der verschiedensten Art mit relativ besonders kleinen Mengen an Leimungs- und Retentionsmittel auf einfache Art und Weise zu Papier verarbeitet werden können, welche gute Leimungseigenschaften (Alkalitropfenprobe, Tintenschwimmdauer und vor allem Wasseraufnahme nach Cobb) aufweist. Dies gilt auch für die Oberflächenleimung, bei welcher die guten Leimungseffekte bereits mit geringen Flächenaufträgen an Leimungs- und

Retentionsmittel erreicht werden. Insbesondere ermöglichen die geringen Flächenaufträge eine rasche Arbeitsweise, so dass bei der Trocknungstemperatur von z.B. 90 bis 110°C bereits innerhalb etwa 20 bis 40 Sekunden gute Oberflächenleimungen erzielt werden. Das verfahrensgemäss in der Masse geleimte Papier weist gute mechanische Eigenschaften, d.h. gute Festigkeiten, insbesondere eine gute Reissfestigkeit auf. Eine gute Reproduzierbarkeit des Verfahrens sowohl bei der Massen- als auch bei der Oberflächenleimung ist gewährleistet. Insbesondere können bei der Massenleimung holzschliffhaltige oder altpapierhaltige Faserstoffsuspensionen verarbeitet werden. Auch die Kompatibilität des erfindungsgemäss verwendeten Leimungsmittels mit verschiedenen Füllmitteln wie z.B. Kreide und auch verschiedenen Additiven der vorstehend angegebenen Art ist vorteilhaft. Die erfindungsgemäss verwendeten Leimungs- und Retentionsmittel weisen eine gute Kompatibilität mit den üblichen, in der Papierindustrie verwendeten Hilfsstoffen wie Farbstoffen, Pigmenten, Bindemitteln, insbesondere optischen Aufhellern und sonstigen Zusatzstoffen auf. Im weiteren sind die eingesetzten Leimungs- und Retentionsmittel leicht zugänglich, preisgünstig und neigen nicht zu einer unerwünschten Schaumbildung. Zudem wird der Weissgrad des geleimten Papiers durch die Leimung nicht wesentlich beeinflusst und kann sogar u.U. sowohl bei der Massen- als auch bei der Oberflächenleimung verbessert werden. Vor allem ist die in der Regel überraschend hohe Lagerstabilität der Leimungsmitteldispersionen der angegebenen Art von grossem Vorteil.

Die in den nachfolgenden Herstellungsvorschriften und Ausführungsbeispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

#### Herstellungsvorschriften bekannter Verbindungen als Leimungsmittel

##### Vorschrift A:

Ein Gemisch von 14,8 Teilen Phthalsäureanhydrid (0,1 Mol) und 50 Teilen eines technischen Distearylamins (ARMEEN® 2 HT) mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 (0,1 Mol) wird auf 95°C aufge-

heizt und während 2 1/2 Stunden bei dieser Temperatur unter Rühren gehalten, wobei eine klare Schmelze entsteht. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf 140°C weiter aufgeheizt und während 5 Stunden bei dieser Temperatur unter Rühren gehalten. Nach dem Abkühlen erhält man als weissliches Pulver 44 Teile der Verbindung, die im wesentlichen der Formel (4) entspricht. Smp.: 42-45°C. Säurezahl: 100.

Vorschrift B:

Zu einer Lösung von 25 Teilen des in Vorschrift A angegebenen technischen Distearylamins (0,05 Mol) in 200 Teilen Toluol wird bei 50°C innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von 5 Teilen Bernsteinsäureanhydrid (0,05 Mol) in 70 Teilen Toluol gegeben, wobei sich die Temperatur des Reaktionsgemisches von selbst auf 61°C erhöht. Das Reaktionsgemisch wird auf 65°C weiter aufgeheizt und während 3 Stunden bei dieser Temperatur unter Rühren gehalten. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf 20°C abgekühlt und während 16 Stunden stehengelassen. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhält als ockerfarbenedes Pulver 29,4 Teile der Verbindung, die im wesentlichen der Formel (7) entspricht. Smp.: 40-53°C. Säurezahl: 92.

Vorschrift C:

11,4 Teile Glutarsäureanhydrid (0,1 Mol) und 50,0 Teile des in Vorschrift A angegebenen technischen Distearylamins (0,1 Mol) werden in 180 Teilen Toluol gelöst, dann auf die Rückflusstemperatur von ca. 111°C aufgeheizt und während 3,5 Stunden bei dieser Temperatur unter Rühren gehalten. Anschliessend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhält als ockerfarbenedes Pulver 60,0 Teile der Verbindung, die im wesentlichen der Formel (8) entspricht. Smp.: 49-54°C. Säurezahl: 102.

Vorschrift D:

Zu einer Lösung von 19,6 Teilen Maleinsäureanhydrid (0,2 Mol) in 150 Teilen Chloroform wird innerhalb von 40 Minuten eine Lösung von 100 Teilen des in Vorschrift A angegebenen technischen Distearylamins (0,2 Mol) in 300 Teilen Chloroform gegeben, wobei sich die Temperatur des Reaktionsgemisches von selbst auf 38°C erhöht. Das Reaktionsgemisch wird auf 45°C weiter aufgeheizt und bei dieser Temperatur während 1 Stunde unter Rühren gehalten. Anschliessend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhält als weisses Pulver 115 Teile der Verbindung, die im wesentlichen der Formel (9) entspricht. Smp.: 48-53°C. Säurezahl: 96.

Herstellungsbeispiele neuer Verbindungen als Leimungsmittel

Beispiel 1: Eine Lösung von 9,6 Teilen Trimellitsäureanhydrid (0,05 Mol) und 25 Teilen des in Vorschrift A angegebenen Distearylamins (0,05 Mol) werden in 180 Teilen Xylolgemisch gelöst, auf die Rückflusstemperatur von ca. 145°C aufgeheizt und während 32 Stunden bei dieser Temperatur unter Rühren gehalten. Anschliessend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhält als hellbraunes, zähes Wachs 33 Teile der Verbindung, die im wesentlichen der Formel (5) entspricht. Smp.: 18-24°C. Säurezahl: 168.

Beispiel 2: Eine Lösung von 50 Teilen des in Vorschrift A angegebenen technischen Distearylamins (0,1 Mol) in 150 Teilen Toluol wird mit 21 Teilen Citronensäure-Monohydrat (0,1 Mol) versetzt und zur Rückflusstemperatur von ca. 111°C aufgeheizt, wobei das durch die Reaktion freigesetzte Wasser mit einem Wasserabscheider aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt wird, was ca. 17 Stunden in Anspruch nimmt. Anschliessend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhält als hellbraune Paste 75 Teile der Verbindung, die im wesentlichen der Formel (6) entspricht. Säurezahl: 159.

Beispiel 3: Man verfährt wie in Vorschrift C angegeben, setzt jedoch 11,2 Teile Itaconsäureanhydrid (0,1 Mol) (statt 11,4 Teilen Glutarsäureanhydrid) ein. Man erhält als bräunliches Pulver 60 Teile der Verbindung, die im wesentlichen der Formel (10) entspricht. Smp.: 39-40°C. Säurezahl: 88.

Beispiel 4: Man verfährt wie in Vorschrift C angegeben, setzt jedoch 11,2 Teile Citraconsäureanhydrid (0,1 Mol) (statt 11,4 Teilen Glutarsäureanhydrid) ein. Man erhält als hellbraunes Pulver 60 Teile einer Verbindung, die im wesentlichen der Formel (11) entspricht. Smp.: 35-38°C. Säurezahl: 85.

#### Applikationsbeispiele

Beispiele 5 bis 8: Eine Faserstoffsuspension aus gebleichtem Birkensulfatzellstoff und Kiefernulfatzellstoff im Gewichtsverhältnis 1:1 in Wasser von 10° dH (deutsche Härtegrade), die einen Schopper-Riegler-Mahlgrad von 35° und einen Feststoffgehalt von 0,5 % aufweist, wird mit 20 % Kreide als Füllmittel und hierauf mit 0,01 % PERCOL® 292 (kationisches, hochmolekulares (MG >1·10<sup>7</sup>) Polyacrylamid) als Hilfsmittel zum Zurückhalten feinsten Zellstoffaserteilchen versetzt, wobei sich der in der nachfolgenden Tabelle I angegebene pH-Wert der Faserstoffsuspension einstellt. Die Prozentangaben beziehen sich auf Trockensubstanz an Hilfs- und Füllmittel, bezogen auf den Feststoffgehalt der Faserstoffsuspension.

Formulierungen des Leimungsmittels werden hergestellt, indem jeweils 7 % der angegebenen Leimungsmittel in Pulverform, wie sie bei der Herstellung anfallen, mit jeweils 3,5 % POLYMIN® P (Polyethylenimin eines Molekulargewichts von 10'000 bis 100'000) als Retentionsmittel in Gegenwart von entionisiertem Wasser und von Glasperlen mit einem Durchmesser von 2 mm bei Raumtemperatur (15 bis 25°C) verrührt werden. Die erhaltenen Dispersionen sind giessbar, homogen und

lagerstabil. Die Prozentangaben geben den Trockensubstanzgehalt an Leimungs- und Retentionsmittel, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung an.

Nun wird die wässrige Formulierung des Leimungsmittels und des Retentionsmittels zur Faserstoffsuspension so gegeben, dass 0,5 % an Trockensubstanz des Leimungsmittels, bezogen auf den Feststoffgehalt der Faserstoffsuspension, entsteht. Anschliessend wird die Faserstoffsuspension in einem Labor-Blattbildner "Formette Dynamique" der Fa. Allimand, Grenoble, Frankreich, zu Papierblättern verarbeitet, die nach der Trocknung bei 130°C während 3 Minuten ein Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup> aufweisen.

Beide Oberflächen der erhaltenen Papierblätter, d.h. die auf der Siebseite des Blattbildners erhaltene Oberfläche und die Gegen- oder Oberseite werden auf ihre Leimungseigenschaften geprüft. Zu diesem Zweck wird die Wasseraufnahme nach Cobb bei 30 Sekunden Einwirkungsdauer (WA Cobb<sub>30</sub>) gemäss DIN 53 132 gemessen. Die Ergebnisse der WA Cobb<sub>30</sub>-Messungen in g/m<sup>2</sup> der Siebseite (SS) und Oberseite (OS) nach der Trocknung bei 130°C und nach einer Lagerung von einem Tag bei 23°C und einer relativer Feuchtigkeit von 50 % sind in der nachfolgenden Tabelle I angegeben. Je geringer die Wasseraufnahme, desto besser ist die Leimung des Papiers. WA Cobb<sub>30</sub> Werte über 100 entsprechen einer völlig unbefriedigenden Leimung des Papiers.

Tabelle I

Beispiel Nr.	Leimungsmittel	pH-Wert der Faserstoff- Suspension	WA Cobb <sub>30</sub> (g/m <sup>2</sup> )				
			nach Trocknung		nach 1 Tag Lagerung		
			SS	OS	SS	SS	OS
5	Verbindung gemäss Vorschrift A	8,4	59	26	54	19	
6	Verbindung gemäss Vorschrift B	8,4	42	14	31	13	
7	Verbindung gemäss Vorschrift C	9,0	29	18	20	12	
8	Verbindung gemäss Vorschrift D	8,0	36	18	36	17	
9	Verbindung gemäss Beispiel 4	6,9 *	41	17	28	15	

\* Faserstoffsuspension ohne Kreidezusatz

Aehnliche Ergebnisse werden erzielt, wenn man anstelle von POLY-MIN® P als Retentionsmittel CATO® 110 (kationisch modifizierte Stärke, die mit einem quaternären Ammoniumgruppen enthaltenden Propylenoxid modifiziert ist und deren pH-Wert der 25%igen Anschlämmung in destilliertem Wasser bei 20°C 4,2 bis 4,6 beträgt), POSA-MYL® E7 (kationisch modifizierte Stärke mit einem Stickstoffgehalt von 0,4 %), einer mit Trimethylglycidylammoniumchlorid kationisch modifizierte, native Kartoffelstärke, deren Stickstoffgehalt 1,3 % beträgt, ein Kondensationsprodukt aus Dicyandiamid und Triethylen-tetramin, das mit Epichlorhydrin weiter umgesetzt und z.B. gemäss Beispiel 2 der deutschen Offenlegungsschrift 2,710,061 hergestellt wird, ein Epichlorhydrinaddukt eines Umsetzungsproduktes aus Diethylendiamin und Adipinsäure, das z.B. gemäss Beispiel 1 der britischen Patentschrift 865 727 hergestellt wird, ein Umsetzungsprodukt aus Dicyandiamid, Formaldehyd, Ammoniumchlorid und Ethylen-diamin, das z.B. gemäss Beispiel 1 der US-Patentschrift 3,491,064 hergestellt wird, oder RETAMINOL® K (Polyethylenimin eines Molekulargewichtes von 20'000 bis 40'000) einsetzt. Auch Gemische der Retentionsmittel der vorstehend angegebenen Art kommen hierbei in Betracht. Zur Erzielung guter Ergebnisse ist nötigenfalls ein Zusatz von Dispergatoren, insbesondere von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäuren oder von Carboxymethyl-cellulose vorteilhaft. Hingegen wird nur eine schlechte Leimung mit Cobb-Werten von etwa 150 bis etwa 200 erhalten, wenn man ein Leimungsmittel gemäss Vorschrift A, B, C oder D oder gemäss Beispiel 4, jedoch kein Retentionsmittel, oder ein Retentionsmittel der vorstehend angegebenen Art, jedoch kein Leimungsmittel einsetzt.

Beispiele 10 bis 15: Man verfährt wie in Beispielen 5 bis 9 angegeben, gibt jedoch das Leimungsmittel und das Retentionsmittel separat zur Faserstoffsuspension, wobei die angegebene Menge (in %) Leimungsmittel in Pulverform bei Raumtemperatur (15 bis 25°C) in Gegenwart von Wasser und Glasperlen mit einer wässrigen, 5%igen Ammoniaklösung zu einer selbstemulgierenden, ebenfalls giessbaren, homogenen und lagerstabilen Emulsion verrührt werden und wobei die in der nach-

folgenden Tabelle II angegebenen Formulierungen des Leimungsmittels entstehen. Die angegebenen Val% bedeuten die Anzahl Aequivalente an Ammoniak für 100 Aequivalente, bezogen auf die Anzahl vorhandener, acider Gruppen der jeweils eingesetzten Leimungsmittel. 10 Sekunden nach der Zugabe der angegebenen Einsatzmenge an Trockensubstanz POLYMIN® P als Retentionsmittel wird die Faserstoffsuspension mit jeweils der angegebenen Einsatzmenge an Trockensubstanz des Leimungsmittels versetzt, wobei sich die Einsatzmenge an Leimungs- und Retentionsmittel auf den Feststoffgehalt der Faserstoffsuspension beziehen. Die Leimungsergebnisse sind ebenfalls aus der Tabelle II zu entnehmen.

26

Tabelle II

Bei- spiel Nr.	Leimungsmittel Formulierung	Einsatz- menge Leimungs- mittel (%)	Einsatz- menge Re- tentions- mittel (%)	pH-Wert der Faserstoff- Suspension	WA Cobb <sub>30</sub> (g/m <sup>2</sup> )			
					nach Trocknung		nach 1 Tag Lagerung	
					SS	OS	OS	SS
10	8,5 % Verbindung gemäss Vorschrift C 100 Val% Ammoniak	0,50	0,25	8,9	21	18	18	13
11	7 % Verbindung gemäss Beispiel 1 295 Val% Ammoniak	0,50	0,25	9,0	24	14	23	14
12	8 % Verbindung gemäss Beispiel 2 100 Val% Ammoniak	0,50	0,25	8,7	20	15	13	11
13	14 % Verbindung gemäss Beispiel 3 100 Val% Ammoniak	0,50	0,25	8,7	24	16	19	14
14	10,7 % Verbindung gemäss Beispiel 4 100 Val% Ammoniak	0,50	0,25	8,6	22	15	17	13
15	15 % Verbindung gemäss Beispiel 4 100 Val% Ammoniak	0,50	0,25	6,5 *	87	41	60	23

\* FaserstoffSuspension ohne Kreidezusatz

Bei Verwendung von 10 bis 300 Vol% Ammoniak oder Natriumhydroxid (als 5%ige wässrige Lösung) zur Formulierung des Leimungsmittels werden ähnlich gute Leimungsergebnisse wie die in Tabelle II angegebenen erhalten.

Aehnliche Ergebnisse werden auch erzielt, wenn man zur Faserstoff-suspension das Leimungsmittel zuerst und 10 Sekunden hierauf das Retentionsmittel gibt. Das gleiche gilt auch, wenn auf die Zugabe von PERCOL® 292 verzichtet wird. Aehnliche Ergebnisse werden ebenfalls erzielt, wenn man anstelle von Kreide als Füllmittel Talk einsetzt. Auch bei Einsatz von holzschliffhaltigen Faserstoff-suspensionen werden gute Leimungsergebnisse erhalten.

Patentansprüche

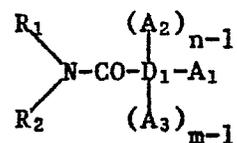
1. Verfahren zur Herstellung von alkalisch- oder neutralgeleimtem Papier oder Karton, dadurch gekennzeichnet, dass man zu wässrigen, cellulosehaltigen, gegebenenfalls füllmittelhaltigen Faserstoffsuspensionen, die in Abwesenheit von Säuren oder latent sauren Sulfaten einen pH-Wert von mindestens 6,5 aufweisen, mindestens

(A) ein anhydridgruppenfreies Leimungsmittel, welches eine einzige N,N-Dialkyl- oder N,N-Dialkenylamidgruppe mit je mindestens 6 Kohlenstoffatomen im Alkyl- oder Alkenylrest als hydrophoben Substituenten und mindestens eine anionische, in Salzform vorliegende oder acide Gruppe aufweist und

(B) ein polymeres, kationisches Retentionsmittel in beliebiger Reihenfolge oder gleichzeitig hinzugibt.

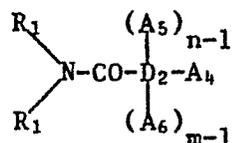
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (A) das N,N-C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Dialkyl- oder N,N-C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Dialkenylhalbamid einer Dicarbonsäure, Tricarbonsäure oder Sulfoncarbonsäure oder deren Salze einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (A) Leimungsmittel der Formel



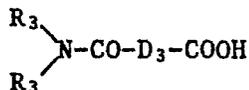
einsetzt, worin A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> und A<sub>3</sub> je eine in Salzform vorliegende oder acide Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfogruppe, D<sub>1</sub> einen aromatischen oder cycloaliphatischen, zweiwertigen, gegebenenfalls durch Halogen substituierten Rest mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls verzweigtes Alkylen oder Alkenylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> je Alkyl oder Alkenyl mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und n und m je 1 oder 2 bedeuten.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (A) Leimungsmittel der Formel



einsetzt, worin  $A_4$  eine in Salzform vorliegende oder acide Sulfo- oder Carboxylgruppe,  $A_5$  und  $A_6$  je eine in Salzform vorliegende oder freie Hydroxyl- oder Carboxylgruppe,  $D_2$  Naphthylen, Phenylen, Di- oder Tetrahydrophenylen, Cyclohexylen, Norbornenylen, Hexachlorbornenylen,  $C_2-C_4$ -Alkenylen oder  $C_2-C_6$ -Alkylen bedeuten und  $R_1$ ,  $n$  und  $m$  die in Anspruch 3 angegebenen Bedeutungen haben.

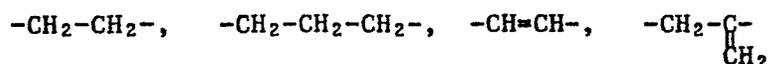
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Leimungsmittel für die Komponente (A) eine gegebenenfalls in Salzform vorliegende Verbindung der Formel



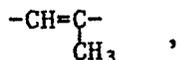
einsetzt, worin  $D_3$  einen gegebenenfalls in Salzform vorliegenden zweiwertigen Rest der Formel



oder einen zweiwertigen Rest der Formel



oder



$R_3$  Alkyl oder Alkenyl mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen und  $n$  1 oder 2 bedeuten.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Retentionsmittel (B) ein Polyalkylenimin; Epihalogenhydrin-Addukte von Umsetzungsprodukten aus Polyalkylenpolyaminen und aliphatischen Dicarbonsäuren oder von Umsetzungsprodukten aus Polyalkylenpolyaminen, Dicyandiamid und gegebenenfalls unveresterten oder mit Alkanolen veresterten, organischen Dicarbonsäuren; Umsetzungsprodukte aus Dicyandiamid, Formaldehyd, Ammoniumsalzen starker anorganischer Säuren und Alkyldiaminen oder Polyalkylenpolyaminen; kationisch modifizierte Stärken oder Kohlenhydrate aus Johannisbrot- oder Guarkernmehl; Copolymerisate auf Basis von Polyamid-Aminen; oder Umsetzungsprodukte aus Epihalogenhydrinen und polymerisierten Diallylaminen einsetzt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Faserstoffsuspension einen pH-Wert von mindestens 7,0 aufweist.

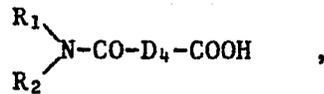
8. Wässrige Zusammensetzung zur Durchführung des Verfahrens gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Leimungsmittel (A) und das Retentionsmittel (B) in beliebiger Reihenfolge separat zur Faserstoffsuspension gegeben werden, dadurch gekennzeichnet, dass sie das Leimungsmittel (A), mindestens teilweise in Form von Salzen, und gegebenenfalls übliche Zusätze enthält.

9. Wässrige Zusammensetzung zur Durchführung des Verfahrens gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Leimungsmittel (A) und das Retentionsmittel (B) gleichzeitig zur Faserstoffsuspension gegeben werden, dadurch gekennzeichnet, dass sie  
(A) 2 bis 40 Gewichtsprozent Leimungsmittel,  
(B) 0,1 bis 20 Gewichtsprozent Retentionsmittel,  
bezogen jeweils auf Trockensubstanz von (A) und (B) und auf das Gesamtgewicht der wässrigen Zusammensetzung, und gegebenenfalls übliche Zusätze enthält.

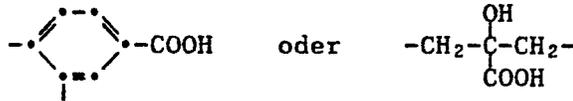
10. Nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7 geleimtes Papier oder geleimter Karton.

11. Verwendung der Komponente (A) gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5 zum Leimen von Papier oder Karton.

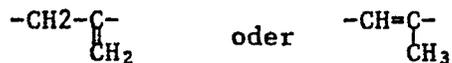
12. Gegebenenfalls in Salzform vorliegende Verbindungen der Formel



worin  $D_4$  einen gegebenenfalls in Salzform vorliegenden, zweiwertigen Rest der Formel

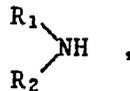


oder den Rest der Formel



und  $R_1$  und  $R_2$  je Alkyl oder Alkenyl mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeuten.

13. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Amin der Formel



worin  $R_1$  und  $R_2$  je Alkyl oder Alkenyl mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit Trimellitsäureanhydrid, Citronensäure, Itaconsäureanhydrid oder Citraconsäureanhydrid umgesetzt.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X, Y D	DE-A-2 459 165 (BASF)  * Insgesamt *	1-6, 8-11	D 21 D 3/00 D 21 H 3/02 C 07 C 103/34 C 07 C 103/58 C 07 C 103/76
Y	--- J.P. CASEY: "Pulp and paper. Chemistry and chemical technology, Band 3, Auflage 3, 1981, Seiten 1577-1592, John Wiley & Sons, New York, US * Seiten 1577-1579 *	1, 7	
Y	--- EP-A-0 096 654 (CIBA-GEIGY) * Ansprüche 1-5, 15-27; Seiten 56, 57; Beispiele 34-36, 49, 51 *	1, 6-11	
X	--- US-A-3 231 607 (B.W. HOTTEN) * Insgesamt *	12, 13	
X	--- US-A-2 693 490 (K.R. EILAR) * Insgesamt *	12, 13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)  C 07 C D 21 D D 21 H
A	--- US-A-3 857 879 (W.W. ABRAMITIS) * Spalte 1, Zeile 25 - Spalte 2, Zeile 31; Spalte 4, Zeilen 7-21 *	12	
A	--- US-A-3 262 955 (P.Y.C. GEE et al.)		
A	--- US-A-3 173 945 (H.J. ANDRESS Jr. et al.)  --- -/-		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13-12-1985	Prüfer NESTBY K.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund			
O : mündliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	US-A-2 272 466 (H.G. HUMMEL et al.)  -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13-12-1985	Prüfer NESTBY K.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</p> <p>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p> <p>A : technologischer Hintergrund</p> <p>O : nichtschriftliche Offenbarung</p> <p>P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			